



HAL
open science

Développement d'une méthode analytique et d'un microanalyseur miniaturisé pour la détection des BTEX dans l'air

Rouba Nasreddine

► **To cite this version:**

Rouba Nasreddine. Développement d'une méthode analytique et d'un microanalyseur miniaturisé pour la détection des BTEX dans l'air. Chimie analytique. Université de Strasbourg, 2016. Français. NNT : 2016STRAF010 . tel-03270906

HAL Id: tel-03270906

<https://theses.hal.science/tel-03270906v1>

Submitted on 25 Jun 2021

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.

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie pour les Procédés, l'Énergie, l'Environnement et la Santé, UMR
7515

THÈSE présentée par :
Rouba NASREDDINE

soutenue le : **26 avril 2016**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie/ Chimie analytique

**Développement d'une méthode
analytique et d'un microanalyseur
miniaturisé pour la détection des BTEX
dans l'air**

THÈSE dirigée par :

Monsieur LE CALVE Stéphane

Chargé de Recherche, CNRS, Université de
Strasbourg

Monsieur SERRA Christophe

Professeur des Universités, Université de
Strasbourg

RAPPORTEURS :

Monsieur PETITPREZ Denis

Professeur des Universités, Université de Lille 1

Monsieur BALDAS Lucien

Chargé de Recherche, INSA de Toulouse

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Madame SABATIER Laurence

Professeur des Universités, Université de
Strasbourg

Madame GROS Valérie

Chargé de Recherche, CNRS, Université de
Versailles Saint-Quentin En Yvelines

"Aucun de nous, en agissant seul, ne peut atteindre le succès"

Nelson Mandela

REMERCIEMENTS

Au terme de cette thèse, je tiens à exprimer mes sincères remerciements envers toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de ce projet.

Tout d'abord, je souhaite exprimer une profonde gratitude à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt porté à ce travail de thèse en acceptant de l'évaluer. Je remercie vivement Madame Laurence Sabatier Professeure à l'université de Strasbourg d'avoir présidé ce jury de thèse. J'adresse ma profonde gratitude aux Messieurs Lucien Baldas, Chargé de recherche à l'INSA Toulouse et Denis Petitprez Professeur à l'université de Lille1 d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Je remercie également Mesdames Laurence Sabatier et Valérie Gros Chargé de recherche à l'université de Versailles Saint Quentin en Yvelines d'avoir accepté d'être examinatrice de ce travail de recherche.

Ce travail en co-direction a été réalisé au sein de l'équipe physico-chimique de l'atmosphère à l'Institut de Chimie pour les Procédés, l'Energie, l'Environnement et la Santé sous la direction de Monsieur Stéphane Le Calvé et de l'équipe de Chimie macromoléculaire de précision (PMC) à l'Institut Charles Sadron sous la direction de Monsieur Christophe Serra.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Stéphane le Calvé que j'ai côtoyé quotidiennement au cours de ces trois années pour sa patience, sa rigueur scientifique, ses nombreuses suggestions, ses encouragements qui m'ont permis d'avancer dans mes travaux.

Je remercie également Monsieur Christophe Serra pour sa disponibilité, ses conseils et ses encouragements le long de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Jérémie Fournier de la SATT connectus pour le financement du projet. Je remercie également l'ensemble des collaborateurs impliqués dans le projet MERMAID et dans la réalisation des deux campagnes intensives pour leur disponibilité, leur expertise et leurs nombreux conseils. Je remercie profondément Madame Coralie Schoemaeker la coordinatrice du projet MERMAID pour l'organisation et le bon déroulement des campagnes de mesures.

Un grand merci à Monsieur Vincent Person, ingénieur en électronique et mon collègue de bureau qui m'a accompagné durant la moitié de cette thèse. Merci pour toutes les connaissances en électroniques et en programmation et pour l'aide apportée pour avancer dans les manips.

J'en profite pour remercier également tous les membres d'In'air Solutions avec qui j'ai pu travailler pendant 2 mois. Merci à Madame Stéphanette Englaro, présidente et directrice générale, Pierre, Claire, Mathias et Thierry pour la très bonne ambiance et les encouragements. Je remercie également tous les thésards de l'ICPEES et notamment Maud, Tharwat et Céline mes collègues avec qui j'ai partagé les difficultés de la thèse merci pour toutes les discussions et le soutien moral. Je remercie également tous les stagiaires que j'ai rencontrés le long de ma thèse notamment Lucas Galand (stagiaire en électronique) et Irène Lara Ibaras stagiaire en chimie avec qui on a partagé le bureau.

Je souhaite également remercier chaleureusement mes amis Sana Ounais, Dhikra Yaghoubi, Marwan Fahs, Omar Berez, Nejib Abidi, Malak Abbas, Rahma et Loubna pour leur soutien et leur gentillesse ainsi que pour les balades qu'on a fait pour découvrir Strasbourg. Un grand merci à Josephine Al Alam et Lena Mouawad pour toutes les soirées et les repas Libanais qu'on a partagé ensemble. Je n'oublie pas à remercier toutes les personnes que j'ai croisées durant mon travail au laboratoire notamment Fanilo, Laurianne et Joelle.

Pour finir, un grand merci à mes parents pour leur patience, leurs sacrifices et leurs conseils. Que Dieu les bénisse et leur prête la bonne santé et la longue vie pour voir tous leurs souhaits s'accomplir. Mes sœurs Zeina, Fatme et Sara et mon frère Mohammed qui m'ont toujours entouré par leurs soutiens et leurs encouragements.

Enfin, je remercie Chawki qui a su me soutenir, me supporter, m'encourager pendant toute la durée de ma thèse et plus particulièrement durant les derniers mois de rédaction qui n'ont pas toujours été des plus agréables. Cette thèse et moi te devons beaucoup.

Merci!!!

Rouba

Table des matières

TABLE DES MATIERES	I
LISTE DES FIGURES.....	I
LISTE DE TABLEAUX	I
GLOSSAIRE.....	IV
INTRODUCTION GENERALE	1
Références.....	7
CHAPITRE I: CONTEXTE GENERAL.....	9
I.1. Les spécificités de l’air intérieur: ses caractéristiques et ses déterminants	11
I.1.1. Composition de l'air.....	12
I.1.2. Les paramètres de confort	12
I.1.3. La lumière	13
I.1.4. Les polluants de l'air intérieur	14
I.1.4.1. Polluants biologiques	14
I.1.4.2. Polluants physiques	15
I.1.4.3. Polluants chimiques	16
I.2. Les BTEX dans l’air : sources, puits et concentration	18
I.2.1. Généralité sur les BTEX.....	18
I.2.2. Les BTEX en air extérieur.....	19
I.2.2.1. Les sources.....	20
I.2.2.1.a) Les sources naturelles.....	20
I.2.2.1.b) Les sources anthropiques.....	20
(i) Le trafic routier	20
(ii) Le stockage et la manipulation de carburants.....	21
(iii) Le secteur industriel	21
(iv) La combustion	22
I.2.2.2. Puits et réactivité.....	22
I.2.2.2.a) Origines de l'ozone et des radicaux dans l'atmosphère	23
I.2.2.2.b) Mécanisme de décomposition du benzène et de ses dérivés dans l'air	25
I.2.3. Les BTEX en air intérieur	26
I.2.3.1. Les sources.....	26
I.2.3.1.a) Les activités des occupants	27
(i) Le tabagisme	27
(ii) La cuisson et la combustion.....	27

(iii) Les garages intégrés.....	28
I.2.3.1.b) Les matériaux de construction et de décoration et l'ameublement	29
I.2.3.1.c) La ventilation.....	29
I.2.3.2. Dégradation des BTEX en air intérieur.....	31
I.3. Impact sanitaire des BTEX.....	33
I.4. Réglementations.....	35
I.5. Méthodes d'analyses de BTEX dans l'air	36
I.5.1. Méthodes d'analyse chromatographique.....	36
I.5.1.1. Principe de la chromatographie gazeuse (GC)	36
I.5.1.2. Unités opérationnelles	38
I.5.1.2.a) L'injecteur	38
I.5.1.2.b) Le système de séparation.....	44
(i) Colonnes remplies.....	44
(ii) Colonnes capillaires.....	44
I.5.1.3. Le système de détection	47
I.5.1.3.a) Détecteur à ionisation de flamme (FID)	47
I.5.1.3.b) Spectromètre de masse (MS).....	48
I.5.1.3.c) Détecteur à conductibilité thermique (TCD)	48
I.5.1.3.d) Détecteur à photoionisation (PID).....	49
I.5.1.4. Revues de quelques études sur les méthodes GC pour la détection des BTEX dans l'air.....	51
I.5.2. Les méthodes d'analyse spectroscopiques	54
I.5.2.1. PTR-MS	54
I.5.2.2. DOAS.....	55
I.5.2.3. Spectroscopie Infrarouge	56
I.5.3. Les dispositifs portables	56
I.5.3.1. Les analyseurs transportables.....	56
I.5.3.2. Les prototypes de laboratoire	61
I.5.3.2.a) Les analyseurs par détection directe	61
I.5.3.2.b) Les analyseurs impliquant une étape de séparation	66
I.5.3.3. Les capteurs miniaturisés	72
I.5.3.3.a) SAW	72
I.5.3.3.b) QCM.....	74
I.5.3.3.c) Les capteurs à oxydes métalliques (MOX)	75
I.5.3.3.d) La technologie MEMS	76
I.6. Objectifs de ce travail.....	79
Références.....	80

CHAPITRE II : DEVELOPPEMENT ANALYTIQUE ET INSTRUMENTAL AU LABORATOIRE.....	91
II.1. Méthode analytique sans préconcentration de l'échantillon	93
II.1.1. Schéma de principe	93
II.1.2. Présentation générale du système sans préconcentrateur	94
II.1.3. Choix des composants : développements techniques	95
II.1.3.1. Système d'échantillonnage et d'injection : une vanne à boucle	95
II.1.3.2. Système de détection : PID	97
II.1.3.3. Système de séparation: une colonne capillaire placée dans un four	99
II.1.4. Support de développement	105
II.1.4.1. Le système électronique.....	105
II.1.4.2. Le logiciel	106
II.1.5. Optimisation de la méthode analytique	108
II.1.5.1. Dispositif expérimental de génération de toluène	108
II.1.5.2. Système de traitement de signal de PID.....	109
II.1.5.2.a) La conversion analogique simple	109
(i) Une seule mesure	109
(ii) Moyenne de 5 mesures et de 50 mesures	111
II.1.5.2.b) La conversion de la tension en fréquence	113
II.1.6. La séparation	114
II.1.6.1. Mode de fonctionnement du système.....	116
II.1.6.2. Premier dispositif expérimental de génération de BTEX.....	117
II.1.6.3. Colonne polaire : Stabilwax®.....	119
II.1.6.4. Colonne polaire : VB-WAX-ValcoBond®.....	120
II.1.6.5. Colonne peu polaire : RXi-624 Sil-MS®.....	123
II.1.6.5.a) Deuxième dispositif expérimental pour la génération des BTEX	124
II.1.6.5.b) Volume de la boucle d'échantillonnage.....	126
II.1.6.5.c) Effet du couple débit gaz vecteur et température sur la séparation des BTEX sur la RXi-624	127
II.1.6.5.d) Choix du meilleur couple (débit et température).....	130
II.1.7. Validation de la méthode analytique au laboratoire	135
II.1.7.1. Répétabilité	135
II.1.7.2. Calibration et limite de détection	140
II.1.7.3. Reproductibilité	142
II.1.7.4. Comparaison avec la littérature	144
II.1.8. Conclusions.....	145
II.2. Tests complémentaires et améliorations	147
II.2.1. Nouveau détecteur de type « <i>eVx blue</i> »	147
II.2.2. Différentes lampes d'ionisation à 9,6 et 10,0 eV	149

II.2.3. Calibration avec la lampe 10,0 eV	152
II.2.4. Nouvelle colonne RXi-624	154
II.2.5. Conclusions	159
II.3. Méthode analytique avec préconcentration de l'échantillon	160
II.3.1. L'enrichissement : définition et performances	160
II.3.1.1. Facteur de préconcentration	161
II.3.1.2. Profil et rendement de préconcentration	163
II.3.2. Adsorbants compatibles avec la thermo désorption	164
II.3.2.1. Caractéristiques générales d'un adsorbant	164
II.3.2.2. Nature des adsorbants disponibles	165
II.3.3. Les préconcentrateurs existants	166
II.3.3.1. Préconcentrateurs planaires	167
II.3.3.2. Préconcentrateurs tridimensionnels	168
II.3.3.3. Conclusion	171
II.3.4. Schéma de principe du dispositif impliquant un préconcentrateur	173
II.3.5. Objectifs	173
II.3.6. Conception d'un préconcentrateur microfluidique	174
II.3.6.1. Composants principaux	174
II.3.6.2. Spécificités du préconcentrateur	174
II.3.6.2.a) La puce microfluidique	174
II.3.6.2.b) L'élément chauffant	175
II.3.6.2.c) Le boîtier ou le capot	175
II.3.6.3. Mode de fonctionnement du préconcentrateur	176
II.3.7. Vue générale du système en intégrant le module de préconcentration	176
II.3.8. Choix des composants et mode de fonctionnement du système	178
II.3.9. Design de la puce microfluidique	180
II.3.10. Fabrication du préconcentrateur	182
II.3.10.1. La première version du préconcentrateur	182
(i) Caractéristiques	182
(ii) Les premiers essais	184
(iii) Le test de chauffage avec la puce microfluidique sans adsorbant	186
II.3.10.2. La deuxième version du préconcentrateur	187
II.3.11. Conclusions	189
II.4. Conclusions générales	190
Références	192

CHAPITRE III : EXPERIMENTATIONS SUR SITE : MISE EN ŒUVRE DE L'INSTRUMENT DEVELOPPE ET INTER COMPARAISON AVEC D'AUTRES TECHNIQUES	195
III.1. Présentation du projet MERMAID	197
III.1.1. Contexte de l'étude	198
III.1.2. Résultats de la précampagne et choix du bâtiment	199
III.1.3. Objectif principal de ce travail dans le cadre du projet MERMAID	201
III.2. Première campagne intensive MERMAID I	201
III.2.1. Description de la salle de mesure	202
III.2.2. Instruments déployés	203
III.2.3. Conditions de prélèvements	205
III.2.4. Paramètres étudiés	206
III.2.4.1. Conditions de ventilation appliquées durant la 1 ^{ère} campagne de mesures	206
III.2.4.2. Conditions forcées durant la 1 ^{ère} campagne de mesures	206
III.2.5. Calibration des instruments	207
III.2.6. Résultats de la première campagne de mesure	209
III.2.6.1. Concentrations des BTEX en air intérieur	210
III.2.6.2. Variation temporelle de toluène par différents outils analytiques	211
III.2.6.3. Inter-comparaison entre le GC miniaturisé et les autres outils analytiques	213
III.2.7. Problèmes rencontrés lors de la campagne	214
III.2.8. Conclusions sur la première campagne intensive MERMAID I	216
III.3. Campagne intensive MERMAID II	217
III.3.1. Organisation de la deuxième campagne	217
III.3.2. Matériels déployés	218
III.3.3. Conditions de prélèvement	218
III.3.4. Conditions de ventilation appliquées lors de la 2 ^{ème} campagne intensive MERMAID II	219
III.3.5. Calibration des deux instruments : GC miniaturisé et l'analyseur commercial	220
III.3.5.1. Au début de la campagne: calibration complète	220
III.3.5.2. Durant la campagne: calibration partielle	221
III.3.6. Détermination des variations temporelles de BTEX	223
III.3.6.1. Concentrations des BTEX en air intérieur	223
III.3.6.2. Concentration de toluène en air intérieur	223
III.3.6.2.a) Effet de la ventilation interrompue régulièrement sur la concentration de toluène dans l'air : ventilation habituelle	224
III.3.6.2.b) Effet de l'apport de l'air extérieur sur le taux du toluène	226
(i) Cas de l'ouverture des fenêtres après une longue période de ventilation mécanique	226
(ii) Cas d'absence de ventilation et ouverture des fenêtres	227
III.3.7. Inter comparaison avec les autres outils analytiques	228

III.3.8. Conclusion sur la deuxième campagne intensive.....	229
III.4. Discussions générales sur les résultats des BTEX MERMAID et comparaison avec la littérature..	231
III.4.1. Discussion générale sur les BTEX en air intérieur et extérieur	231
III.4.2. Identification des sources d'émission des BTEX	233
III.4.3. Revue de quelques études sur les taux de BTEX mesurées dans des écoles.....	235
Références.....	240
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	243
VALORISATION DES TRAVAUX RELATIFS A CETTE THESE.....	253
ANNEXES.....	255

Liste des figures

Figure I- 1 Structure chimique du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène, des ortho, méta et para xylènes.....	18
Figure I- 2 Les principales utilisations du benzène dans le secteur industriel [56,57].....	21
Figure I- 3 Première étape de dégradation atmosphérique du toluène par les radicaux OH [66].	25
Figure I- 4 Réactions de dégradation du benzène dans l'air [67].	26
Figure I- 5 Schéma représentant les différentes sources d'émission de BTEX en air intérieur.	26
Figure I- 6 Concentration de l'o-xylène mesurée dans les neufs résidences étudiées en fonction de taux de renouvellement, la ligne pointillé montre la relation entre la concentration et le taux d'échange $1/N$ (h) [89]......	30
Figure I- 7 Effet de taux de la ventilation sur les concentrations des BTEX mesurées à l'intérieur de l'école (VR actuel: taux de ventilation actuel et VR actuel \times 2: augmentation d'un facteur deux du taux de ventilation actuel (données d'après la référence [90])	31
Figure I- 8 Illustration simplifiée soulignant les principales voies de formation du radical OH en air intérieur [93]......	32
Figure I- 9 Exemples de transmission de la lumière de différents types de fenêtres de l'établissement scolaire étudié lors des campagnes intensives MERMAID avec et sans film de protection UV (LE: Low Emissivity, HP: High Performance).	32
Figure I- 10 Principe de la chromatographie en phase gazeuse.	37
Figure I- 11 Schéma descriptif de l'injection directe de l'échantillon à partir d'une seringue dans une colonne remplie (a) photo d'une seringue contenant l'échantillon dans une colonne remplie (b).	39
Figure I- 12 Schéma d'un injecteur à diviseur (<i>Split/Splitless</i>) [117].	40
Figure I- 13 Principe de fonctionnement de l'électrovanne à 6 voies. (a) position d'échantillonnage (b) position d'injection.	41
Figure I- 14 Une vanne 8 voies à deux positions équipée de deux boucles d'échantillonnage et une colonne analytique:(a) position d'échantillonnage de la première boucle et (b) injection dans la colonne capillaire et échantillonnage dans la deuxième boucle [118]	42
Figure I- 15 Vanne 10 voies équipée d'une boucle d'échantillonnage et de deux colonnes (a) position d'échantillonnage et (b) position d'injection [119]......	42

Figure I- 16 Unité de thermo désorption (Turbomatrix ATD 350) commercialisé par Perkin Elmer.	43
Figure I- 17 Schéma d'une colonne en inox ou en acier remplie avec des granules imprégnés de phase stationnaires.	44
Figure I- 18 Différents types de colonne capillaires [121].	45
Figure I- 19 Composition principale d'une colonne capillaire WCOT : phase stationnaire sous forme d'un film mince greffé sur la silice fondue enrobée d'une couche en polyimide [123].	46
Figure I- 20 Coupe longitudinale d'une colonne capillaire tapissée d'un film mince de phase stationnaire dans lequel trois composés A, B et C d'affinité différentes transitent ainsi que le chromatogramme correspondant.	46
Figure I- 21 Schéma descriptif du détecteur à conductibilité thermique [125].	49
Figure I- 22 Schéma descriptif du principe de fonctionnement d'un détecteur à photoionisation.	50
Figure I- 23 Schéma représentatif du PTR-MS [134].	54
Figure I- 24 Photographie de VOC 72M (a) et principe de fonctionnement de l'appareil avec les principaux composants (b)	59
Figure I- 25 Photographie du GC 955 série 600-commercialisé par la société Synspec b.v. (44 × 39 × 22 cm, 20 kg) [145].	59
Figure I- 26 Photographie du GC/MS Griffin 460 lors d'une investigation sur le terrain.	60
Figure I- 27 Cellule de détection développée par Barber <i>et al.</i> La cellule est illuminée par un rayonnement UV qui passe axialement dans la cellule d'absorption optique et est détectée par la photodiode de l'autre côté de la cellule pour former un chemin optique de 30 cm [149]. ...	62
Figure I- 28 Système de détection des BTEX développé par Ablat <i>et al.</i> : (a) capteur de guide d'onde optique formé d'un film de polymère de type Nafion placé sur un film échangeur d'ion K ⁺ ; (b) système de détection ; (c) sens du flux gazeux dans le système [150].	63
Figure I- 29 Analyseur développé par Ueno <i>et al.</i> : (A) vue générale des composants principaux de l'analyseur ; (B) schéma de la cellule de préconcentration [151].	64
Figure I- 30 Géométries de la cellule de préconcentration : (a) canal droit utilisé dans la première version ; (b) nouvelle géométrie du canal de la cellule de concentration, (c) une photographie de la cellule [152].	65
Figure I- 31 Capteur de BTEX basé sur la détection à fibre optique utilisé par Silva <i>et al.</i> [154]	66
Figure I- 32 Photo du GC-micro FID GC 190 développé par Ji <i>et al.</i> [156] : (1) ordiateur portable (2) GC190; (3) alimentation électrique et gazeuse; (4) tableau de commande pour le	

circuit de microprocesseur; (5) tableau de commande du circuit de gaz ; (6) contrôle pneumatique; (7) bouton de réglage de débit de gaz; (8) port d'injection ; (9) entrée capillaire <i>split/splitless</i> ; (10) alimentation haute tension ; (11) colonne capillaire; (12) détecteur μ FID; (13) amplificateur du signal du μ FID.....	67
Figure I- 33 Vue générale du GC-TCD dénommé Zebra GC rapporté par Garg <i>et al.</i> 2015 [157] (a) ; mode de fonctionnement du système (b) qui est formé d'un préconcentrateur et d'une colonne de séparation et d'un TCD.	68
Figure I- 34 GC PID compact développé par Jian <i>et al.</i> 2013 [158] (a) ; mode de fonctionnement du système (b) lors de l'échantillonnage (I) et de l'injection (II).....	70
Figure I- 35 Schéma de principe d'un capteur	72
Figure I- 36 Photo du GC portable développé par Lu <i>et al.</i> (2003) (a) ; principaux composants du GC équipé d'un ensemble de capteurs (b) [160].	73
Figure I- 37 Dispositif expérimental pour la détection du toluène en utilisant un capteur de type QCM utilisé par Kumar <i>et al.</i> [161].	75
Figure I- 38 Schéma descriptif du miniGC formé d'un préconcentrateur, d'une unité de séparation et d'une unité de détection assurée par un capteur à oxydes métalliques (a) ; photographie du mini GC assemblé (b) [162].	76
Figure I- 39 Schéma détaillé des différentes parties de micro GC fabriquées selon la technologie MEMS : (a) la source de calibration ; (b) le préconcentrateur à plusieurs lits d'adsorbants ; (c) la colonne de séparation et (d) un capteur chimique pour la détection [167].	77
Figure I- 40 Représentation schématique du micro-GC développée par Nathan Wardl <i>et al.</i> 2012 [168]	77
Figure I- 41 Photographies du micro GC dénommé INTREPID (a) ; du préconcentrateur (b) ; de la colonne fabriquée (c) et des capteurs chimiques pour la détection (d) [171].	78
Figure II- 1 Schéma de principe du fonctionnement de la chromatographie gazeuse	94
Figure II- 2 Schéma descriptif du microanalyseur de BTEX :(a) échantillonnage de l'air ambiant ou d'un mélange étalon à l'aide d'un régulateur de débit massique (RDM) et une pompe à air, (b) séparation sur colonne capillaire placée dans un four, (c) détection par un détecteur à photoionisation. Le gaz vecteur est introduit dans le dispositif analytique à l'aide d'un régulateur de pression (RDP).	94
Figure II- 3 Photographies de l'électrovanne 6 voies utilisée dans notre système avec (a) et sans (b) boucle d'échantillonnage.	96

Figure II- 4 Photographies du détecteur PID : (a) vue du détecteur éclaté avec les accessoires fournis, (b) positionnement du détecteur dans la chambre de circulation de gaz.	98
Figure II- 5 Schéma expliquant le mode d'ionisation des molécules dans le mini-détecteur à photoionisation [8].	99
Figure II- 6 Image détaillée de la cellule d'ionisation dans le mini-PID avec les électrodes conductrices et l'électrode barrière [9].	99
Figure II- 7 Exemple de courbes obtenues en traçant H.E.T.P. en fonction de la vitesse linéaire des différents gaz vecteurs souvent utilisés en GC sur une même colonne capillaire. Les points A, B et C correspondent respectivement aux débits optimaux de N ₂ , He et H ₂ [14].	104
Figure II- 8 Photographie du Labjack U12 utilisé de dimensions (15 × 10 × 2) cm.....	106
Figure II- 9 Capture d'écran du logiciel développé. Exemple d'un chromatogramme obtenu suite à une injection d'un mélange contenant 50 ppb de BTEX dans le dispositif analytique.	108
Figure II- 10 Schéma représentatif de la génération de différentes concentrations du toluène par dilution dans l'azote (N ₂ 5,0).	109
Figure II- 11 Tension de signal en mV obtenue après une conversion analogique simple de différentes concentrations du toluène injectées directement dans le détecteur placé à l'air libre.	110
Figure II- 12 Principe de la cage de Faraday (a), détecteur placé dans l'enceinte métallique qui jouera le rôle de la cage de Faraday (b).....	110
Figure II- 13 Signal obtenu par une conversion analogique simple de différentes concentrations du toluène (a) injectées directement dans le détecteur placé dans une cage de Faraday, un zoom sur la concentration 5 ppb (b).	111
Figure II- 14 Signal de différentes concentrations de toluène injectées dans le détecteur placé dans une cage de Faraday. Deux systèmes de traitement de signal ont été testés : (a, a') moyenne sur 5 mesures, (b, b') moyenne sur 50 mesures ; (a' et b') zoom pour une concentration en toluène de 5 ppb.	112
Figure II- 15 Principe de la conversion tension en fréquence.	113
Figure II- 16 Différentes concentrations de toluène détectées par le PID dont le signal correspondant a été traité par la méthode de conversion tension en fréquence(a) ; zoom sur la concentration de 5 ppb (b).	114
Figure II- 17 Photographie du premier prototype mis en place pour la détection des BTEX dans l'air.	116

Figure II- 18 Représentation schématique du mode de fonctionnement du système mis en place : (a) mode échantillonnage, (b) mode analyse.	117
Figure II- 19 Dispositif expérimental pour la génération de différentes concentrations de BTEX connecté directement à la vanne 6voies du dispositif analytique.	117
Figure II- 20 Exemple de la séparation de 50 ppb de BTEX sur la colonne RXi-624 avec soit l'hydrogène (a) ou l'azote (b) comme gaz vecteur. (1) benzène, (2) toluène (3) éthylbenzène (4) m+p xylènes (5) o-xylène.	118
Figure II- 21 Injection uniquement de gaz inerte dans le système à 70°C en changeant le gaz vecteur (a) l'hydrogène est le gaz vecteur (b) l'azote est le gaz vecteur.	119
Figure II- 22 Séparation de 100 ppb de BTEX sur une colonne de type Stabilwax® (20m × 0,18 mm DI × 0,18 µm épaisseur du film) à température ambiante (30°C) avec un débit de 1,0 mL.min ⁻¹ (a) d'azote et (b) d'hydrogène.	120
Figure II- 23 Séparation de 100 ppb de BTEX à différents débits de gaz vecteur (a, c) d'azote ou d'hydrogène (b, d) sur la colonne VB-WAX (15 m × 0.25 mm DI× 0.5 µm épaisseur du film) à une température constante de 30°C. Le débit varie entre 1,0 et 10,0 mL.min ⁻¹	121
Figure II- 24 Séparation de 100 ppb BTEX sur la VB-WAX Valcobond® avec 2,0 mL.min ⁻¹ d'azote (a, c) l'azote ou d'hydrogène (b, d). La température de la colonne varie entre 30 et 80 °C.....	122
Figure II- 25 Séparation de 100 ppb BTEX sur la Rxi-624 Sil-MS® avec 2.0 mL.min ⁻¹ d'azote (a) et d'hydrogène (b) à 30 °C.....	123
Figure II- 26 Dispositif expérimental pour la génération des BTEX relié à un système de split qui est connecté au système d'échantillonnage du dispositif analytique.....	125
Figure II- 27 Variation des intensités des pics de 20 ppb de BTEX en fonction du volume injecté dans le système 20, 55 et 200 µL élué avec 2.0 mL.min ⁻¹ N ₂ à 70°C et avec la RXi-624.....	126
Figure II- 28 Courbes obtenues en traçant les valeurs de H.E.T.P. pour le benzène (a, a'), le toluène (b, b'), l'éthylbenzène (c, c'), le m+p xylène (d, d') et le o-xylène (e, e') en fonction du débit volumique avec comme gaz vecteur l'azote (a, b, c, d et e) et l'hydrogène(a', b',c',d' et e') à différentes températures (60, 70, 80 et 100°C).....	129
Figure II- 29 Variation de la viscosité des gaz vecteurs (He, N ₂ et H ₂) en fonction de la température d'après [10].....	131
Figure II- 30 Séparation des BTEX avec l'azote à un débit de 1.0 mL.min ⁻¹ et à 120°C (chromatogramme obtenu avec le logiciel développé au laboratoire).	133

Figure II- 31 Débits du gaz vecteur et leurs H.E.T.P. correspondantes en fonction de la température permettant la séparation du benzène (a et a'), du toluène (b et b'), de l'éthylbenzène (c et c'), des m+p-xylènes (d et d') et de l'o-xylène (e et e') en moins de 10 minutes avec l'azote (a, b, c, d et e) et l'hydrogène (a', b', c', d'et e').....	135
Figure II- 32 Exemples des chromatogrammes de 5, 20 et 50 ppb de BTEX séparées sur la colonne capillaire RXi-624® en utilisant l'azote (a) et l'hydrogène (b) dans les conditions optimales définies.....	136
Figure II- 33 La moyenne des temps de rétention calculée pour tous les BTEX avec les deux gaz vecteurs. Les barres d'erreurs en bleu représentent les écart-types calculés à partir des 20 réplicats.	137
Figure II- 34 Aires des pics (a, b et c) résultantes de la moyenne obtenue à partir des 20 réplicats pour chacune des concentrations, à savoir 5 ppb (a), 20 ppb (b) et 50 ppb (c) avec les deux gaz vecteurs (■) azote et (■) hydrogène. Les barres d'erreurs en bleu foncé correspondent aux écart-types calculés à 2,5 mL.min ⁻¹ d'azote à 80°C et 3,5 mL.min ⁻¹ d'hydrogène à 60°C.	138
Figure II- 35 Courbes d'étalonnage obtenues dans les conditions optimales définies, à savoir 2,5 mL.min ⁻¹ d'azote à 80°C (a) et 3,5 mL.min ⁻¹ d'hydrogène à 60°C (b). Les barres d'erreurs verticales correspondent à l'écart-type des aires calculées pour les trois injections alors que celles horizontales représentent l'incertitude des concentrations gazeuses de BTEX générées en tenant en compte l'incertitude initiale de la bouteille de BTEX et la précision des RDM utilisés pour la dilution et l'échantillonnage.....	140
Figure II- 36 Chromatogrammes de 2,0 et 5,0 ppb pour les BTEX obtenus avec l'hydrogène (a) et l'azote (b).....	142
Figure II- 37 Reproductibilité de 4 séries de mesures (comportant chacune 3 mesures) de BTEX gazeux à une concentration de 20 ppb pour un débit d'élution d'azote égale à 2,5 mL.min ⁻¹ à 80°C. (a) benzène, (b) toluène, (c) éthylbenzène (d) m+p xylène et (e) o-xylène.	143
Figure II- 38 Calibration dans les conditions optimales d'azote (2,5 mL.min ⁻¹ à 80°C) avec le nouveau détecteur PID « <i>eVx blue</i> ».	148
Figure II- 39 Exemple d'une séparation d'un mélange des COV sur une colonne de type RXi-624 (30 m de longueur, 0,53 mm DI et 3µm épaisseur de film) ayant le même rapport de phase que celle installée dans notre dispositif analytique. Le potentiel d'ionisation (PI) des molécules pouvant interférer avec les BTEX est donné dans le tableau au-dessous du chromatogramme [28].....	150

Figure II- 40 100 ppb de BTEX injectés dans le GC miniaturisé équipé de différentes lampes (9,6, 10 et 10,6 eV) (a) et zoom pour le cas de la lampe de 9,6 eV (b). (1) benzène (2) toluène, (3) éthylbenzène (4) m+p xylènes et (5) o-xylène.	152
Figure II- 41 Courbes d'étalonnages des BTEX obtenus à 2,5 mL.min ⁻¹ d'azote à 80°C avec une lampe de 10 eV. Les barres d'erreurs verticales correspondent aux écarts-types des aires calculées pour les trois injections, celles horizontales représentent les incertitudes sur les concentrations gazeuses de BTEX générées en tenant en compte de l'incertitude initiale de la bouteille de BTEX et de la précision des RDM utilisés pour la dilution et l'échantillonnage.	153
Figure II- 42 Largeurs des pics obtenus avec l'azote en tant que gaz vecteur dans les conditions optimales (2,5 mL.min ⁻¹ à 80°C) détectés par le détecteur « <i>eVx Blue</i> » équipé d'une lampe 10,0 eV pour 5 ppb (a) et 50 ppb (b) de BTEX.	155
Figure II- 43 Séparation d'un mélange de 50 ppb de BTEX sur la nouvelle colonne Rxi 624 (30m × 0,53 mm DI × 3µm épaisseur du film) avec le détecteur « <i>eVx Blue</i> » 10,0 eV avec l'azote en tant que gaz vecteur à 2,5 mL.min ⁻¹ en fonction de différentes températures 80, 85 et 90°C (a) et 95, 100 et 105°C (b).....	156
Figure II- 44 Conception différentes de la chambre d'ionisation entre les deux mini-PID (a) PID-AH et (b) PID « <i>eVx Blue</i> ».	158
Figure II- 45 100 ppb de BTEX injecté dans le GC miniaturisé équipé du nouveau détecteur, le "PID-AH" (5-50 000 ppb, Alphasense) (a) le résultat de l'injection (b) un zoom sur le bruit obtenu et (c) zoom sur le pic du benzène.	159
Figure II- 46 Diagramme schématique d'un cycle de préconcentration [27].	162
Figure II- 47 Profil de l'amplitude de préconcentration lors d'un cycle.	163
Figure II- 48 Photographies du préconcentrateur développé par Blanco <i>et al.</i> [38] (a), chambre dans laquelle est placé le préconcentrateur pour réaliser les tests d'adsorption et de désorption du benzène (b).	167
Figure II- 49 photographies du préconcentrateur planaire formé d'une couche d'adsorbant et du microhotplate pour le chauffage [39].	168
Figure II- 50 photographies et schéma du préconcentrateur fabriqué par Alamin Dow <i>et al.</i> [40].	169
Figure II- 51 Préconcentrateur spiral proposé par Gràcia <i>et al.</i> , préconcentrateur rempli avec l'adsorbant (a), photographies du préconcentrateur à vide (b) et de l'adsorbant (c) [41]	169
Figure II- 52 Trois modèles de préconcentrateurs fabriqués par Camara <i>et al.</i> neutre (a), parallèle (b) et chicane(c) [42].	170

Figure II- 53 Photographies du préconcentrateur pour la détection des contaminants fongiques dans l'air (a) préconcentrateur avec l'élément chauffant et la grille pour bloquer l'adsorbant (b) le préconcentrateur rempli d'adsorbant. [43].	170
Figure II- 54 Schéma de principe du système miniaturisé impliquant un module de préconcentration	173
Figure II- 55 Schéma descriptif du module de préconcentration	173
Figure II- 56 Schéma descriptif du système miniaturisé impliquant une étape de préconcentration : échantillonnage et préconcentration (a), séparation sur une colonne capillaire placée dans un four (b) et détection par le mini-PID (c).	177
Figure II- 57 Différentes étapes du fonctionnement du système impliquant un module de préconcentration : étape d'échantillonnage sur une boucle (a) , étape de transfert vers le préconcentrateur par le RDM 2 (b) et étape de l'injection dans la colonne suite à la thermo-désorption du préconcentrateur suivie par la détection (c+d).	180
Figure II- 58 Design proposé pour la puce microfluidique	180
Figure II- 59 Schéma détaillé de la première version du préconcentrateur fabriqué par le KIT (source KIT).	183
Figure II- 60 Photographie de la puce microfluidique avec le joint torique de type Viton® (a) et les frittés pour bloquer l'adsorbant dans l'espace défini (b).	184
Figure II- 61 Photographie de la résistance chauffante utilisée pour chauffer la puce microfluidique(a) et le ventilateur utilisé pour le refroidissement placé au-dessus de la partie supérieure du capot (b).	185
Figure II- 62 Courbes de chauffage (a) et de refroidissement (b) établie avec le préconcentrateur de la première version.	186
Figure II- 63 Résultat du chauffage de la puce microfluidique pendant 30, 60 et 90 secondes puis injection dans la colonne et le détecteur par basculement de la vanne pendant 120 secondes (a), zoom sur la courbe de chauffage de 30 secondes du préconcentrateur suivi d'une injection pendant 120 secondes (b).	187
Figure II- 64 Schéma détaillé de la deuxième version du préconcentrateur fabriqué par le KIT (source KIT).	188
Figure II- 65 Photographies de la deuxième version du préconcentrateur ainsi que les éléments chauffants et leurs emplacements dans le système.	189
Figure III- 1 Concentrations normalisées des principaux polluants retrouvés lors de la précampagne menée dans les dix bâtiments sélectionnés (BBC : Bâtiment Basse	

Consommation, PEB : Bâtiment à Energie Positive et, THPE : Très Haute Performance Energétique) [3].....	200
Figure III- 2 Photos de la salle de mesure et de la salle adjacente où étaient installés les instruments à l'intérieur du THPE 3 lors des deux campagnes intensives	202
Figure III- 3 Schéma descriptif détaillé des deux salles utilisées lors de la campagne intensive : la salle de mesures en vert et la salle d'instruments en orange.....	203
Figure III- 4 Dispositif expérimental utilisé pour la calibration de GC miniaturisé par injection directe (a) et celui utilisé pour calibrer le GC 8900 (b).	208
Figure III- 5 Courbes de calibration représentant l'aire des pics en fonction de la concentration des 6 BTEX obtenues avec (a) l'analyseur commercial GC 8900 dans la gamme 0,2 et 20 ppb et (b) le GC miniaturisé dans la gamme 5 et 100 ppb. Les barres d'erreur horizontales correspondent respectivement aux erreurs relatives des régulateurs de débits massiques utilisés lors de la génération des diverses concentrations et aux incertitudes sur les concentrations de la bouteille « mère ». Les barres d'erreur verticales correspondent quant à elles à l'écart type entre trois injections effectuées.	209
Figure III- 6 Variations temporelles observées pour le toluène entre le 28/04/2014 et le 05/05/2014 et comparaison des résultats obtenus par les différentes techniques analytiques impliquant les différentes équipes.....	211
Figure III- 7 Effet de la ventilation sur les concentrations de toluène dans la salle de mesure. La zone grisée correspond aux périodes de la ventilation en fonctionnement.	213
Figure III- 8 Inter-comparaison des concentrations de toluène obtenues entre le GC miniaturisé et celles obtenues par (a) le PTR-MS et (b) l'analyseur de BTEX de PC2A du 28 au 30 avril 2014.....	214
Figure III- 9 Chambre d'ionisation dans le détecteur mini-PID installé dans le GC miniaturisé et les électrodes conductrices pour le signal et le « Fence electrode » pour le protéger contre l'humidité (d'après Ion science [11] ayant un mode de fonctionnement similaire à celui du PID white-Baseline).....	222
Figure III- 10 Variation temporelle de la concentration de toluène dans la salle de mesure en utilisant (×) le GC miniaturisé et (●) l'analyseur commercial GC8900 du 23 février au 06 mars 2015. (I) correspond à la nuit où le logiciel de l'analyseur GC8900 est arrêté et (II) au changement de pièce d'étude du GC8900.....	224
Figure III- 11 Variation de taux de toluène dans le cas de l'application d'une ventilation similaire à celle appliquée durant les jours de travail (a) (démarrage à 8h10 le matin, coupure pendant la pause déjeuner de 11h45 à 13h30 et durant toute la nuit à partir de 17h20). La zone	

grise correspond à la période de ventilation ; (b) est l'inter comparaison des concentrations de toluène entre le GC miniaturisé et le GC8900 pendant cette période.	225
Figure III- 12 Variations de la concentration en toluène en fonction de l'apport de l'air extérieur (ventilation naturelle) dans le cas où la ventilation est en fonctionnement.	226
Figure III- 13 (a) Variation de la concentration en toluène en air intérieur sous l'effet de l'apport de l'air extérieur en absence de ventilation. (b) Inter comparaison des concentrations de toluène mesurées respectivement par le GC miniaturisé et l'analyseur commercial GC8900.	227
Figure III- 14 Variation temporelle de la concentration de toluène dans la salle de mesure en utilisant (×) le GC miniaturisé et (●) le PTR-MS de l'EMD du 27 février au 06 mars 2015 (a). Inter-comparaison entre le GC miniaturisé et le PTR-MS (b)	229
Figure III- 15 Emission totale du toluène (a) et de C8 (éthylbenzène et xylènes) (b) des différentes surfaces des matériaux caractérisés lors de la campagne MERMAID I [24].	234
Figure III- 16 Variation temporelle de la concentration de toluène lors de MERMAID I du 28avril à 14H au 29avril 2014 à 08H, heure de la remise en route de la ventilation en utilisant (●) le GC miniaturisé et (●) l'analyseur commercial de BTEX du PC2A. Les tirets en vert correspondent à l'augmentation expérimentale de la concentration de toluène pendant l'heure qui suit l'arrêt de la ventilation et la droite en noir correspond à l'augmentation théorique de 6 ppb de toluène par heure.	235
Figure IV- 1 Photographie du prototype industriel en cours de fonctionnement au laboratoire. Injection de 5 ppb de BTEX.....	251
Figure IV- 2 Schéma du prototype industriel du GC miniaturisé comprenant le préconcentrateur.	252

Liste de tableaux

Tableau I- 1 Propriétés physico-chimiques des BTEX (INRS [39–42]).....	19
Tableau I- 2 Durées de vie des BTEX dans l'atmosphère au regard de leurs réactions avec les radicaux OH, NO ₃ et l'ozone [63].....	23
Tableau I- 3 principaux systèmes d'injection utilisés en chromatographie gazeuse en lien avec le type d'injection ainsi que le type d'échantillon analysé.....	39
Tableau I- 4 Type de gaz inerte utilisé dans les lampes du PID, les énergies d'ionisation fournies ainsi que la longueur d'onde émise et les différents matériaux utilisés pour la fenêtre [126].....	50
Tableau I- 5 Revue de quelques études (liste non exhaustive) sur la quantification des BTEX et d'autres COV dans l'air par analyse chromatographique.....	53
Tableau I- 6 Revue de quelques chromatographes commercialement disponibles dédiés à l'analyse des BTEX dans l'air.....	57
Tableau I- 7 Méthodes de détection directe des BTEX développées par des laboratoires de recherche se basant sur la spectroscopie UV-visible.....	61
Tableau I- 8 Revues non-exhaustives sur quelques méthodes chromatographiques équipées d'un détecteur miniaturisé issus essentiellement d'un développement en laboratoire.....	71
Tableau II- 1 Principales caractéristiques des colonnes testées (PEG: polyéthylène glycol et PDMS: polydiméthylsiloxane).....	105
Tableau II- 2 Limites de détection obtenues à partir 20 ppb de BTEX injectées dans le système pour différents volumes d'échantillonnage en utilisant l'azote à 2,0 mL.min ⁻¹ à 70°C.....	127
Tableau II- 3 Pressions en tête de colonne et temps total d'analyse pour différents débits de gaz vecteur et températures.....	132
Tableau II- 4 RSD (%) du temps de rétention de chaque BTEX, pour les trois concentrations étudiées et avec les deux gaz vecteurs utilisés dans les conditions optimales définies (2,5 mL.min ⁻¹ d'azote à 80°C et 3,5 mL.min ⁻¹ d'hydrogène à 60°C).....	137
Tableau II- 5 RSD (%) des aires des pics de chaque BTEX, pour les trois concentrations étudiées et avec les deux gaz vecteurs utilisés dans les conditions optimales définies 2,5 mL.min ⁻¹ d'azote à 80°C et 3,5 mL.min ⁻¹ d'hydrogène à 60°C.....	139

Tableau II- 6 Equations des droites d'étalonnage, coefficients de corrélation et limites de détection des différents BTEX en utilisant l'azote et l'hydrogène comme gaz vecteur dans les conditions optimales précédemment déterminées.....	141
Tableau II- 7 Revue non exhaustive sur les performances analytiques, le poids et les dimensions des analyseurs commerciaux et de quelques GC développées au laboratoire équipées des différents types de détecteurs.....	146
Tableau II- 8 Equations des droites d'étalonnage, coefficients de corrélation et limites de détection de BTEX en utilisant l'azote en tant que gaz vecteur dans les conditions optimales précédemment déterminées avec le nouveau détecteur PID « <i>eVx blue</i> » dont l'énergie d'ionisation de la lampe est égale à 10,6 eV.....	148
Tableau II- 9 Lampes testées avec le « <i>eVx blue</i> » avec les gammes de détection correspondantes selon le fournisseur Baseline-Mocon [27].	151
Tableau II- 10 Equations des droites d'étalonnage, coefficients de corrélation et limites de détection de BTEX en utilisant l'azote comme gaz vecteur dans les conditions optimales précédemment déterminées avec le nouveau détecteur eVx Blue équipé d'une lampe de 10,0 eV.	153
Tableau II- 11 Largeur du pic du benzène, intensité et temps total d'analyse obtenus à différentes températures avec la nouvelle colonne Rxi-624.	157
Tableau II- 12 Caractéristiques des principaux adsorbants disponibles [34–37].....	166
Tableau II- 13 Quelques préconcentrateurs décrits dans la littérature fabriqués par la technique DRIE.....	172
Tableau II- 14 conductivité thermique de certains matériaux.....	182
Tableau III- 1 Concentrations moyennes des BTEX (en ppb) mesurées au collège THPE 3 lors de la précampagne (tableau adapté des résultats obtenus par l'EMD [2]).	201
Tableau III- 2 Liste des instruments déployés lors de la première campagne de mesure intensive.	204
Tableau III- 3 Equations des droites d'étalonnage, coefficients de corrélation et limites de détection obtenus avec les deux systèmes.....	209
Tableau III- 4 Valeurs moyennes des concentrations de BTEX mesurées lors de la première campagne intensive avec un ATD GC/FID « <i>on-line</i> » et au cours de la précampagne par prélèvement passif.....	210
Tableau III- 5 Calibrations distinctes à partir des deux systèmes de génération de concentrations gazeuses de BTEX employés pour étalonner le GC miniaturisé.	216

Tableau III- 6 Conditions de ventilation appliquées lors de la 2 ^{ème} campagne de mesures MERMAID II.....	219
Tableau III- 7 Equations des droites d'étalonnage, coefficients de régression (R^2) et limite de détection pour chacun des BTEX obtenus pour l'analyseur commercial et le GC miniaturisé au début de la campagne.	220
Tableau III- 8 Pourcentage de variations des pentes des droites d'étalonnage pour les deux instruments obtenu le 4 ^{ème} (26/02/2015) et le 9 ^{ème} jour (03/03/2015) de la campagne comparé à la calibration complète réalisée au début de la campagne de terrain (22/02/2015).....	221
Tableau III- 9 Concentrations de BTEX mesurées en air intérieur et extérieur lors des deux campagnes intensives MERMAID I et II. Les données de l'air intérieur lors des deux campagnes et MERMAID II en air extérieur sont celles fournies par l'ATD-GC/FID de l'EMD. Les données de l'air extérieur relatives à MERMAID I sont quant à elles celles fournies par l'ATD-GC-FID de l'ICPEES.	231
Tableau III- 10 Rapports des concentrations moyennes de l'air intérieur et de l'air extérieur (I/E) calculés lors des campagnes MERMAID I et II	232
Tableau III- 11 Nature des surface caractérisées lors de la campagne MERMAID I [4].	233
Tableau III- 12 Comparaison des niveaux de BTEX entre des études réalisées dans des écoles en air intérieur en Europe, Etats-Unis, Brésil et Asie (<i>*nm: Non mesuré</i>)	238

Glossaire

Les nomenclatures

°C	degré Celsius
µg	microgramme
µL	microlitre
µm	micromètre
A	aire en m ² ou en u.a.
B	bruit (u.a.)
C	concentration
C₄H₈	isobutylène
CH₄	méthane
cm	centimètre
CO	monoxyde de carbone
CO₂	dioxyde de carbone
CS₂	sulfure de carbone
d_c	diamètre de la colonne (m)
D	débit (mL.min ⁻¹)
e-	électron
eV	électron volt
f	fréquence (Hz)
h	Constante de Planck (6,63 × 10 ⁻³⁴ m ² .kg.s ⁻¹)
h	heure
H₂	hydrogène
H₂O	eau
H₃O⁺	ion proton
He	hélium
HO₂•	radical hydroperoxyde
HONO	acide nitreux
hp	hauteur de pic (u.a.)
k	constante de vitesse (cm ³ .s ⁻¹ .)
Kc	constante de distribution
kg	kilogramme
KPa	kilo pascal

L	longueur de la colonne (m)
m	mètre
M	molécule
m³	mètre cube
mg	milligramme
min	minutes
mL	millilitre
N₂	azote
nm	nanomètre
NO	monoxyde d'azote
NO₂	dioxyde d'azote
NO₃•	radical nitrate
NO_x	oxydes d'azote
O₂	oxygène
O₃	ozone
OH	radical hydroxyle
P	pression (bar)
Q_v	débit volumique (cm ³ .min ⁻¹)
s	secondes
S	section (m ²) ou signal (u.a.)
R	rendement
t	temps (s)
T₉₀	temps à 90% de la hauteur maximale
tr	temps de rétention (s)
V	volts
VI	vitesse linéaire (cm.min ⁻¹)
W	watts

Liste des acronymes

3D	Trois dimensions
ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
ADOQ	activités domestiques et qualité de l'air intérieur
AFSSET	Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail
AIRMEX	European Indoor Air Monitoring and Exposure Assessment
AML	leucémie aiguë myéloïde
ANSES	Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
ASHARE	Société américaine des ingénieurs de chauffage, de refroidissement et de climatisation
ASPA	Association Agréée pour l'Etude et la Surveillance de la qualité de l'air en Alsace
ATD	Automated thermal desorber
BBC	Bâtiment Basse Consommation
BBQ	Barbecue
BEP	Bâtiment Energétiquement Performant
BTEX	Benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes
CIRC	Centre International de la Recherche contre le Cancer
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique
COSV	Composés organiques semi-volatils
COV	Composés organiques volatils
DI	Diamètre interne
DOAS	spectroscopie d'absorption optique différentielle
DRIE	gravure ionique réactive profonde
ECD	Electron Capture Detector
EMD	Ecole de mines de Douai
ERP	Etablissements Recevant du public
EU	Union européen
FID	Détecteur à ionisation de flamme
FLEC	Field and Laboratory Emission Cell
FP	Facteur de préconcentration

Fr	Facteur de réponse
FSOT	Fused Silica Open Tubular
GC	Chromatographie gazeuse
H.E.T.P.	Hauteur Equivalente d'un Plateau Théorique
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
ICPEES	l'Institut de Chimie pour les Procédés, l'Energie, l'Environnement et la Santé
IR	Infra Rouge
ISO	International organization for standardization
LAL	leucémie aiguë lymphoblastique
LASIE	Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement
LDD	Limite de détection
LIVE	Laboratoire Image Ville Environnement
LMC	leucémie myéloïde chronique
LPCA	Laboratoire de Physico-chimie de l'Atmosphère
MEB	Microscope électronique à balayage
MEMS	systèmes microélectromécaniques
MERMAID	Mesures Expérimentales Représentatives et Modélisation Air Intérieur Détaillée
MOX	Oxyde métallique
MS	Spectrométrie de masse
Ne	Nombre de plateau théorique
n.s.	Non spécifié
NPD	Nitrogen-Phosphorous Detector
OMS	L'organisation mondiale de la santé
OQAI	l'Observatoire de la Qualité de l' Air Intérieur
PC2A	Physico-chimie des Processus de Combustion et de l' Atmosphère
PCB	PolyChloroBiphényles
PDMS	poly diméthyl siloxane
PEEK	polyether ether ketone
PEG	Le polyéthylène glycol
PFB	Bâtiment à Energie Positive
PID	Photo Ionisation Detector

PLOT	Porous Layer Open Tubular
PM	Matière particulaire
ppb	Part per billion
ppm	Part per million
ppt	Part per trillion
PRIMEQUAL	Programme de recherche inter organisme pour une meilleure qualité de l'air
PTR	Proton transfer reaction
QCM	microbalance à cristal de quartz
RDM	Régulateur de Débit Massique
RDP	Régulateur De Pression
RSD	Relative Standard Deviation
SAW	capteur à onde acoustique
SBA	Santa Barbara Amorphous
SCOT	Support Coated Open Tubular
TCD	Thermal Conductivity Detector
THPE	Bâtiment à Haute Performance Energétique
TOF	Time Of Flight
u.a.	unité arbitraire
USA	United States of America
UV	Ultra-Violet
VLEP	limite d'exposition dans un milieu professionnel
VMC	Ventilation mécanique
WCOT	Wall Coated Open Tubular

Lettres grecques

β	Rapport de phase
δ	largeur à mi-hauteur (u.a.)
$\bar{\chi}$	Moyenne des mesures
λ	Longueur d'onde (nm)
ν	Fréquence en (Hz)
σ	Ecart-type
τ	Temps de décomposition (jours)
v	Vitesse linéaire (cm.s ⁻¹)

Introduction générale

« *Respirer un air qui ne nuise pas à sa santé* » est le droit fondamental pour un citoyen énoncé dans le premier article de la loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie ou LAURE établie en 1996 en France. Egalement dans la LAURE, la pollution atmosphérique est définie dans l'article 2 comme « *l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives* ». Cette loi a donc pour but de surveiller, réduire ou supprimer la pollution atmosphérique qui peut nuire à la santé humaine. La pollution atmosphérique a été largement étudiée, surveillée, documentée et médiatisée depuis des décennies au contraire de la pollution de l'air intérieur pour laquelle la prise de conscience est beaucoup plus récente comme l'atteste la création de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur en 2001 en France.

En effet, la pollution des environnements intérieurs n'est pas encore suffisamment étudiée bien qu'elle existe depuis toujours puisqu'elle est liée directement aux différentes activités (construction, agricoles, transports, industrielles, etc.) que l'Homme a développées pour améliorer et faciliter sa vie.

Durant les 15 dernières années, une attention particulière a ainsi été portée sur la pollution de l'air intérieur qui est devenue à présent une préoccupation majeure de santé publique. D'une part, les études récentes ont démontré la présence dans les environnements intérieurs d'une grande variété de polluants dont certains se sont avérés toxiques pour la santé humaine. D'autre part, un individu passe la plupart de son temps, soit plus de 85%, dans des espaces clos.

Par conséquent, la pollution de l'air intérieur contribue principalement, selon les dernières statistiques établies par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), à l'exposition humaine aux polluants présents dans l'atmosphère. En effet, les chiffres de 2013 ont montré que plus de 4 millions de personnes dans le monde, dont une majorité d'enfants de moins de 5 ans, meurent prématurément de maladies imputables à la pollution de l'air domestique [1].

Comme mentionné ci-dessus, l'air domestique renferme un large éventail de polluants qui peuvent être classés en polluants physiques, chimiques et biologiques. Parmi les polluants chimiques, les BTEX (acronyme de Benzène, Toluène, Ethylbenzène et les isomères des

Xylènes) font l'objet d'une attention particulière. Cette famille de polluants volatils est présente naturellement dans le pétrole brut et est largement utilisée dans les divers secteurs industriels en tant que solvants ou comme intermédiaires de synthèse. Elle rentre également dans la composition de nombreux produits vendus dans le commerce.

Dans l'environnement extérieur, les BTEX sont rejetés à partir des véhicules automobiles, du trafic aérien et lors de la dégradation de la biomasse (feux de forêt ou éruption volcanique par exemple) [2–4]. En revanche en air intérieur, ils présentent des sources d'émission multiples et diverses (matériaux de construction, ameublement ...) et sont fortement liés aux activités des occupants (cuisine, moyens de chauffage, fumée de cigarette) [5–9]. L'air extérieur peut contribuer également à l'augmentation du taux de BTEX dans les milieux clos. Cette contribution est notamment observée dans les zones urbaines où les principales sources d'émission des BTEX sont le secteur industriel et le trafic routier [10,11].

Il en résulte que les concentrations de BTEX en air intérieur peuvent être de 2 à 30 fois plus élevées qu'à l'extérieur. En excluant les milieux professionnels, la concentration de benzène en air intérieur varie typiquement entre 1 et 6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ alors qu'elle peut dépasser 30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le toluène [12].

Au cours des dernières décennies, l'attention portée sur les BTEX et notamment sur le benzène n'a pas cessé de croître. En effet, la génotoxicité du benzène a été largement étudiée et documentée. En outre, l'augmentation du taux de mortalité suite à des expositions chroniques au benzène a été démontrée. En 1982, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a décidé de le classer comme agent cancérigène certain de l'Homme. Afin de prémunir l'exposition de la population à des concentrations néfastes, des démarches ont été entreprises par le gouvernement français sur la surveillance de la qualité de l'air intérieur (QAI) dans les établissements recevant le public (ERP) (décret du 2 décembre 2011 prévu par la loi Grenelle 2). Ce décret avait prévu un contrôle périodique des niveaux de concentration du benzène pour lequel des valeurs guides et des valeurs limites d'intervention rapide ont été définies. Ces valeurs ont été fixées à 5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (1,6 ppb) en 2013 et 2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (0,64 ppb) en 2016. Néanmoins, les établissements recevant le public le plus sensible (crèches et écoles maternelles), devaient mettre en application ce décret avant le 1^{er} janvier 2016 mais ces mesures ont été repoussées à 2018 et vont être assouplies en raison de leur coût et de la mise en place difficile [13]. Par ailleurs, l'étiquetage des matériaux est devenu obligatoire en termes de degrés d'émissivité de divers polluants dont le benzène, le toluène et les xylènes à partir du 1^{er} janvier 2012 [14].

Pour pouvoir répondre aux exigences de la réglementation, il s'avère nécessaire de développer des systèmes analytiques miniatures, sensibles et permettant la mesure rapide des BTEX dans l'air afin d'obtenir des diagnostics rapides sur site ou bien d'identifier les sources d'émission dans le cas où un pré-diagnostic a révélé des taux élevés de BTEX. Une autre application potentielle de ce type d'instrument est la surveillance de sites spécifiques (lieux de travail, écoles) en temps réel et pendant une longue durée afin de détecter tout dépassement de seuil d'exposition défini par l'Observatoire de la Qualité de l'Air intérieur (OQAI), à savoir $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pendant 1 à 14 jours pour le benzène [15].

Cette thèse a donc pour objectif de mettre au point une méthode analytique basée sur le principe de la chromatographie gazeuse permettant l'obtention d'un dispositif analytique miniaturisé pouvant inclure un ou plusieurs dispositifs microfluidiques pour la détection des BTEX en air intérieur en temps quasi-réel. Le microanalyseur de BTEX doit posséder une précision élevée, une rapidité d'analyse et une autonomie suffisante afin de pouvoir réaliser des mesures de terrain sur de longues durées, typiquement un mois.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à une synthèse bibliographique traitant de la pollution de l'air intérieur, ses déterminants puis plus spécifiquement les caractéristiques des BTEX, leurs sources d'émission en air intérieur et extérieur ainsi que les puits et les réactions responsables de leur dégradation.

Ensuite, nous nous intéresserons aux impacts que présentent ces composés sur la santé humaine ainsi qu'aux réglementations établies afin de limiter l'exposition de la population.

Enfin, nous énumérerons, les principales méthodes d'analyses existantes pour l'analyse des BTEX dans l'air en détaillant les méthodes classiques sédentaires et transportables puis celles, plus récentes, impliquant des dispositifs portables et miniaturisés.

Le second chapitre sera entièrement dédié au développement analytique et instrumental réalisé au laboratoire et qui a abouti à la mise au point d'un système miniaturisé opérationnel fonctionnant selon trois étapes, à savoir le prélèvement sur boucle d'échantillonnage, la séparation sur une colonne capillaire et la détection par photoionisation.

Dans un premier temps, le développement présenté sera consacré à la mise en place de la méthode analytique sans aucune préconcentration de l'échantillon. Dans ce contexte, le choix des différents éléments constitutifs du système miniaturisé sera établi, validé et optimisé.

Ensuite dans un second temps, les performances analytiques du dispositif seront évaluées dans des conditions contrôlées au laboratoire.

Dans un troisième temps, nous nous intéresserons aux différentes améliorations apportées au système afin de réduire davantage les interférents et améliorer par la suite les qualités analytiques obtenues.

Finalement et dans le but de diminuer la limite de détection du système dans les sub-ppb, une partie dédiée à l'ajout d'une étape de préconcentration sera abordée. Dans cette partie, sera présentée une revue bibliographique spécifique portant sur les préconcentrateurs et leurs principales caractéristiques en incluant les versions microfluidiques les plus récentes. Puis sera décrit le cahier des charges d'un préconcentrateur microfluidique pour notre microanalyseur. Enfin, les deux versions du préconcentrateur fabriquées au cours de cette thèse seront décrites et discutées au regard des problématiques rencontrées et des solutions apportées.

Enfin, le troisième chapitre rapportera les résultats obtenus lors de campagnes de mesures sur site avec le prototype automatisé obtenu après le développement de la méthode analytique réalisé dans le chapitre précédent. Ce nouveau dispositif sans étape de préconcentration, a en effet été testé lors de deux campagnes de terrain de deux semaines chacune, menées dans un établissement scolaire énergétiquement performant dans le cadre du projet MERMAID financé par l'ADEME. Les résultats ainsi fournis par le nouveau dispositif miniaturisé sur les variations temporelles des BTEX en air intérieur seront présentés et comparés à ceux fournis par d'autres techniques analytiques déployées lors de la campagne.

Le manuscrit se clôturera par une conclusion générale dans laquelle seront également présentées les principales perspectives de ce travail de recherche.

Références

- [1] OMS | Pollution de l'air à l'intérieur des habitations, WHO. (n.d.). <http://www.who.int/features/qa/indoor-air-pollution/fr/> (accessed October 18, 2015).
- [2] P. Baltrėnas, E. Baltrėnaitė, V. Sereviėienė, P. Pereira, Atmospheric BTEX concentrations in the vicinity of the crude oil refinery of the Baltic region, *Environ. Monit. Assess.* 182 (2011) 115–127. doi:10.1007/s10661-010-1862-0.
- [3] D.H. Do, C. Walgraeve, A.N. Amare, K.R. Barai, A.E. Parao, K. Demeestere, et al., Airborne volatile organic compounds in urban and industrial locations in four developing countries, *Atmos. Environ.* 119 (2015) 330–338. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.08.065.
- [4] Y. Hajizadeh, H. Pourzamani, M. Amin, F. Esmaelnejad, Monitoring of benzene, toluene, ethyl benzene, and xylene isomers emission from Shahreza gas stations in 2013, *Int. J. Environ. Health Eng.* 4 (2015) 17. doi:10.4103/2277-9183.157716.
- [5] Y.M. Kim, S. Harrad, R.M. Harrison, Concentrations and Sources of VOCs in Urban Domestic and Public Microenvironments, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 997–1004. doi:10.1021/es000192y.
- [6] E. Kabir, K.-H. Kim, J.-W. Ahn, O.-F. Hong, J.R. Sohn, Barbecue charcoal combustion as a potential source of aromatic volatile organic compounds and carbonyls, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 492–499. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.079.
- [7] S.C. Lee, W.-M. Li, L. Yin Chan, Indoor air quality at restaurants with different styles of cooking in metropolitan Hong Kong, *Sci. Total Environ.* 279 (2001) 181–193. doi:10.1016/S0048-9697(01)00765-3.
- [8] S.-C. Lee, N.-H. Kwok, H. Guo, W.-T. Hung, The effect of wet film thickness on VOC emissions from a finishing varnish, *Sci. Total Environ.* 302 (2003) 75–84. doi:10.1016/S0048-9697(02)00340-6.
- [9] R.E. Dodson, J.I. Levy, J.D. Spengler, J.P. Shine, D.H. Bennett, Influence of basements, garages, and common hallways on indoor residential volatile organic compound concentrations, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 1569–1581. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.088.
- [10] H. Willem, Ventilation Control of Volatile Organic Compounds in New U.S. Homes: Results of a Controlled Field Study in Nine Residential Units, eScholarship. (2014). <http://escholarship.org/uc/item/3hp8530x> (accessed November 17, 2015).
- [11] H. Guo, S.C. Lee, W.M. Li, J.J. Cao, Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 73–82. doi:10.1016/S1352-2310(02)00724-0.
- [12] EQAIR, Air intérieur Réseau EQAIR, 2010. <http://www.airinterieurpaca.org/>.
- [13] Décret n° 2011-1727 du 2 décembre 2011 relatif aux valeurs-guides pour l'air intérieur pour le formaldéhyde et le benzène, 2011.
- [14] Décret n° 2011-321 du 23 mars 2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils, 2011.
- [15] Valeurs Guides de qualité d'Air Intérieur (VGAI) | Anses - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, (n.d.). <https://www.anses.fr/fr/content/valeurs-guides-de-qualit%C3%A9-d%E2%80%99air-int%C3%A9rieur-vgai> (accessed November 19, 2015).

Chapitre I: Contexte général

La pollution de l'air intérieur fait l'objet aujourd'hui d'une attention accrue en raison des problématiques sanitaires liées à la mauvaise qualité de l'air intérieur. Ces problématiques s'étendent des simples gênes respiratoires (irritation des yeux et de la peau) jusqu'au développement des pathologies chroniques et de cancer. Selon l'Organisation mondiale de la santé (OMS), la pollution de l'air intérieur est la principale responsable des décès dans le monde. En effet, près de 4 millions de personnes meurent prématurément de maladies imputables à la pollution de l'air domestique. Ces décès surviennent par exemple suite à des accidents vasculaires cérébraux ou des cancers[1]. Les femmes et les enfants de moins de 5 ans sont les plus vulnérables car ils passent plus de temps au foyer. Par conséquent, le logement contribue majoritairement à l'exposition globale aux polluants. En outre, l'Homme passe la plus grande partie de son temps dans des environnements clos. Les données de la campagne nationale du Logement menée par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) sur l'exposition de la population française ont ainsi permis d'estimer que le temps moyen que passe un enfant moins de 4 ans dans des environnements clos (domicile, crèche, école, etc.) est de 17 heures par jour [2]. Ce premier chapitre est divisé en six parties. La première concernera la qualité de l'air intérieur et ses principaux déterminants, les principaux polluants rencontrés en air intérieur et notamment les BTEX. Dans les parties 2 à 4, les sources d'émission des BTEX en air intérieur et extérieur seront abordées ainsi que leur mode de dégradation, leurs impacts sanitaires et les réglementations établies pour limiter l'exposition de la population. La cinquième partie de ce chapitre sera dédiée à la description des méthodes existantes de détection des BTEX dans l'air, qui se subdivisent elles-mêmes en méthodes classiques (chromatographiques et spectroscopiques) et en systèmes miniaturisés. La dernière partie détaillera les principaux objectifs de ce travail de thèse.

I.1. Les spécificités de l'air intérieur: ses caractéristiques et ses déterminants

L'air intérieur est un milieu confiné de volume restreint qui sera potentiellement influencé par l'air extérieur. La pollution des environnements intérieurs n'est pas moins complexe que celle de l'air extérieur vues la diversité des sources de pollution, la variabilité de nature des polluants et l'importance de la variété spatio-temporelle de leurs concentrations. La connaissance de la qualité de l'air est devenue désormais une exigence primordiale vue les impacts sanitaires importants liés à la pollution de l'air intérieur. En effet, les enquêtes qui documentent le budget temps-espace des individus ont montré qu'un citoyen passe en

moyenne 87% de son temps dans des environnements clos [3] qui peuvent présenter des teneurs en polluants 2 à 10 fois plus élevés que ceux mesurés à l'extérieur [2].

A l'inverse de l'air extérieur, l'environnement intérieur présente un rapport surface/volume très élevé, une température et une hygrométrie relativement constantes ainsi qu'un éclairage limité. Par ailleurs, il existe une grande hétérogénéité entre la nature et les concentrations des polluants selon les environnements clos considérés, concentrations qui sont fortement dépendantes des activités des occupants, de la nature des matériaux, de l'environnement extérieur et du taux de renouvellement de l'air. Dans cette partie, la qualité de l'air sera décrite en termes de paramètres de confort, d'éclairage, de nature des polluants rencontrés et de leurs teneurs.

I.1.1. Composition de l'air

L'air est un mélange complexe d'espèces gazeuses et de particules. En général, l'air se compose de 78 % d'azote, 21 % d'oxygène, et moins de 1 % de composés divers (argon, dioxyde de carbone, etc.) auxquels s'ajoute 0,05% de polluants. Cependant, ce pourcentage en polluants, quoique faible, peut avoir un impact important sur la santé humaine. En outre, en air intérieur les concentrations de polluants sont souvent 2 à 10 fois plus élevés qu'à l'extérieur avec des origines diverses pour les polluants ce qui rend l'étude de la qualité de l'air particulièrement complexe.

I.1.2. Les paramètres de confort

Les paramètres de confort sont définis par la norme ISO 7730 comme étant « *Les conditions d'esprit qui expriment la satisfaction de la personne avec son environnement thermique extérieur* ». La définition de ces paramètres est devenue un sujet de recherche intéressant dont les études ont débuté dans les années 1950 dans différents types de locaux tels que les bureaux, les logements et les écoles. La température et l'hygrométrie constituent les principaux paramètres de confort dans les espaces clos auxquels s'ajoute le taux de CO₂. La société américaine des ingénieurs de chauffage, de refroidissement et de climatisation (ASHRAE) a défini les conditions de confort thermique dans un espace clos [4]. Ainsi, la température de confort est définie comme la moyenne entre la température de l'air et la température des parois pour une vitesse de l'air inférieure à 0,2 m.s⁻¹ et pour une hygrométrie comprise entre 30 et 70%. La température de confort dans le bâti est en moyenne égale à 19,4°C en hiver et 26,0°C en été [5]. La température de confort est donc généralement davantage constante et souvent plus élevée que celle rencontrée en air extérieur.

L'hygrométrie est la quantité d'eau présente sous forme gazeuse dans un volume d'air donné. On définit trois types d'hygrométrie : l'hygrométrie absolue, relative et spécifique.

L'hygrométrie absolue est la quantité d'eau sous forme gazeuse dans un volume d'air exprimée par unité de masse par volume. L'hygrométrie spécifique est le rapport entre deux masses, celle de l'eau qui se trouve à l'état gazeux dans un volume d'air et celle du volume d'air. L'hygrométrie relative ou le degré hygrométrique est quant à elle exprimée en pourcentage. Elle représente l'humidité absolue en proportion de sa valeur maximale à une température constante. En air intérieur, l'hygrométrie est quasi-exclusivement exprimée en hygrométrie relative dont les valeurs de confort se situent entre 40 et 65 % pour les températures de confort déjà définies ci-dessus [5].

Le troisième paramètre définissant les conditions de confort en air intérieur est le taux de CO₂. Ce paramètre est reconnu comme étant l'indice de confinement des espaces clos indiquant le taux de renouvellement de l'air (le taux de ventilation) dans les locaux [6] dont les taux acceptables varient entre 1000 et 1200 ppm [7]. Des niveaux élevés en CO₂ (2000-3000 ppm) ont été reportés dans les écoles [8–10] et dans les logements [11,12]. D'autres études ont montré l'existence d'une corrélation entre les performances des étudiants et la qualité de l'air dans les classes incluant les paramètres de confort. En effet, un taux de CO₂ important peut affecter l'attention des élèves et provoquer des malaises [13,14].

I.1.3. La lumière

Le degré d'éclairage naturel est également intégré parmi les paramètres de confort des bâtiments et est défini comme le confort visuel. Ce paramètre peut affecter à la fois la qualité de l'air intérieur et la santé des occupants. Des études récentes ont démontré que le bon éclairage d'un environnement présente un effet positif sur les performances des étudiants. En outre, une exposition de la lumière insuffisante ou inappropriée peut perturber les rythmes humains standards qui peuvent entraîner des conséquences néfastes pour la performance, la sécurité et la santé [15–18].

En plus de son effet direct sur la psychologie et la santé des occupants, la lumière solaire présente des effets importants sur la qualité de l'air. En effet, elle peut participer à la dégradation et/ou la formation photochimique de nouveaux polluants dans l'environnement intérieur. Ce paramètre dépend fortement de la présence des initiateurs des réactions photochimiques (radicaux libres et de l'ozone). Un espace clos peut être considéré comme une boîte renfermant une multitude d'espèces chimiques dont certaines sont suffisamment réactives transformant ainsi l'environnement clos en véritable réacteur (photo)chimique. Afin

que ces réactions puissent avoir lieu, il faut que le temps de la réaction soit inférieur au temps de renouvellement de l'air intérieur et que le degré d'éclairage naturel soit élevé permettant la formation de radicaux OH. Notons néanmoins que les réactions de dégradation des Composés Organiques Volatils initiées par le radical NO₃ ou encore par l'ozone ne nécessitent pas de lumière.

I.1.4. Les polluants de l'air intérieur

Outre la température, l'hygrométrie et la lumière qui affectent la qualité de l'air, l'air intérieur renferme une multitude de polluants qui peuvent altérer la santé humaine. Ainsi, les contaminants de l'air intérieur sont répartis en trois groupes selon leurs sources biologique, physique ou chimique.

I.1.4.1. Polluants biologiques

Les contaminants biologiques de l'air intérieur comprennent principalement les excréments d'acariens, les moisissures, les bactéries ainsi que les allergènes des animaux.

Les acariens sont des organismes de très petites tailles (inférieures au mm) et de fait invisibles à l'œil nu. Ils sont présents dans la literie, dans les tissus des canapés, les moquettes et dans les rideaux. Malgré leurs durées de vie limitées à 6 semaines, leurs vitesses de prolifération sont élevées si les conditions sont favorables, une température de 27°C et une humidité relative de 70 % étant optimales. L'inhalation des acariens vivants ou de leurs débris qui sont souvent associés à la poussière peuvent déclencher des allergies chez les personnes fragiles notamment les enfants et les personnes âgées [19].

Les moisissures sont des champignons microscopiques. Elles prolifèrent sur les surfaces humides (salle de bains, cuisine, matériaux humides suite à une fuite d'eau) formant par la suite des taches brunes ou noires et libérant dans l'air des spores qui peuvent également déclencher des maladies allergiques (asthme, rhinite).

Les légionnelles sont quant à elles des bactéries très répandues dans les réseaux sanitaires d'eau chaude pouvant provoquer des pneumopathies infectieuses suite à une inhalation de quelques gouttes d'eau contaminée par *Legionella pneumophila* [20].

Enfin, les animaux domestiques (chat et chien) sont des réservoirs d'allergènes qui se trouvent dans leurs poils et leurs glandes salivaires. Ces allergènes sont connus comme étant des facteurs de risques de déclenchement et de l'aggravation des symptômes respiratoires ou allergiques chez les enfants ou les adultes [19].

I.1.4.2. Polluants physiques

Les polluants physiques de l'air intérieur regroupent le radon, les fibres, les particules et la poussière [21].

Le radon est un gaz inodore, incolore issu de la dégradation de l'uranium 238 et du radium. Il est présent naturellement dans les roches granitiques et volcaniques, et s'infiltré dans les habitations à travers les fissures, les joints et les matériaux poreux. Il est classé par le centre international de la recherche contre le cancer (CIRC) comme étant cancérigène certain de l'homme (classe 1) depuis 1988. Le radon est la deuxième cause de mortalité suite un cancer du poumon après le tabac. Une aération suffisante avec une étanchéité renforcée du sol permet de limiter significativement le taux de radon en air intérieur [22].

Les fibres sont quant à elles des particules allongées dont la longueur est au moins trois fois supérieure au diamètre. On trouve les fibres artificielles (laine de quartz ou laine de roche) qui sont utilisées pour remplacer l'amiante dans l'isolation thermique et acoustique. Cette dernière est interdite en France depuis 1997 après une utilisation massive dans la construction pendant des décennies. Les fibres sont classées comme partiellement cancérigènes (classe 3) pour l'homme par le CIRC [23].

Les particules sont un mélange complexe de particules solide et liquide en suspension dans l'air ambiant et se dénomment également « aérosols atmosphériques ». Ils proviennent de différentes sources et/ou processus et possèdent de fait des tailles, formes et compositions différentes. Les particules sont souvent classées selon leur diamètre comme suit : particules grossières < 10 μm (PM 10), particules fines < 2,5 μm (PM 2,5) et particules ultrafines (nanoparticules) < 0,1 μm [24]. En air intérieur, les particules sont émises principalement par le tabagisme, la cuisson; le chauffage (pétrole, bois), les activités ménagères et proviennent également de l'infiltration de l'air extérieur. Les particules induisent des impacts sanitaires variables comme les inflammations pulmonaires et les troubles cardiovasculaires [25].

Enfin, **la poussière** dénommée « *dust* », correspond aux particules volumineuses visibles qui retombent généralement à proximité de leurs sources d'émission. Les poussières en air intérieur sont composées d'un mélange complexe de fibres et de débris fins d'origine végétale, animale ou microbiologique. Elles sont formées par suspension, par coagulation sur des particules déjà présentes ou par la remise en suspension des particules induite par le

déplacement des occupants en air intérieur [26]. Leurs compositions chimiques sont très variables et dépendent des sources d'émission en intérieur mais aussi de l'apport de l'air extérieur. A titre d'exemple, Meng *et al.*(2016) [27] ont montré que la poussière à l'intérieur de la maison est la principale voie d'exposition des gens aux pesticides organiques persistants halogénés. En outre, la contamination des poussières par le plomb et le cadmium constituent la principale voie d'exposition aux métaux lourds, qui peuvent causer de nombreuses maladies comme des cancers [28,29].

I.1.4.3. Polluants chimiques

Les polluants chimiques rassemblent les polluants inorganiques et les polluants organiques gazeux.

Les principaux polluants inorganiques sont le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NOx), l'ozone (O₃), et le dioxyde de carbone (CO₂).

Le **monoxyde de carbone** (CO) est un gaz incolore, inodore et insipide. Il est responsable du plus grand nombre d'intoxications aiguës en France avec un taux de décès supérieur à 100 morts par an. Il est émis en air intérieur principalement par la fumée de tabac et le mauvais entretien des appareils de chauffage. En effet, il est toujours la conséquence d'erreurs ou de négligences au cours de l'utilisation de chauffe-eau ou d'appareils de chauffage permanents ou d'appoint, qu'ils soient à gaz, mazout, pétrole, charbon ou bois (chaudières, poêles fixes ou mobiles, fours, cuisinières, réchauds, moteurs ou groupes électrogènes).

Les **oxydes d'azote** regroupent le NO et le NO₂. Le NO est produit par l'oxydation du diazote lors d'une combustion à haute température. Le NO est instable dans l'atmosphère et se transforme en NO₂ suite à une oxydation par l'oxygène ou par l'ozone. En air intérieur, il provient de multiples sources de combustion dont les appareils de chauffage, les cuisinières à gaz et le tabagisme. En outre, l'air extérieur constitue une importante source de NOx en environnement intérieur notamment à proximité d'un trafic routier important. Le dioxyde d'azote est une substance très irritante pouvant entraîner une altération de la fonction respiratoire, une hyperréactivité bronchique chez les asthmatiques et un accroissement de la sensibilité des bronches aux infections chez l'enfant [30].

L'**ozone** est une espèce gazeuse naturellement présente dans la stratosphère protégeant la Terre des rayonnements UV. Cependant au niveau du sol, l'ozone est considéré comme un polluant majeur de l'atmosphère. Il est le principal produit secondaire des réactions photochimiques entre les composés organiques volatils et les oxydes d'azote. C'est un oxydant très réactif, qui à des taux élevés peut altérer la santé humaine en provoquant des irritations oculaires et respiratoires. Le plus souvent, la seule source d'ozone en air intérieur correspond à l'infiltration de l'air extérieur mais la présence d'imprimantes laser et de photocopieurs impacte très largement la concentration d'ozone dans les pièces où ils sont présents et utilisés intensément [31].

Le **dioxyde de carbone** (CO_2) est quant à lui issu principalement de la respiration humaine et des processus de combustion. En air intérieur, le taux de CO_2 est souvent considéré comme un indicateur de confinement [32]. De plus, Blanco et al. [33] ont montré que des niveaux élevés en CO_2 peuvent avoir un effet non seulement sur le confort des occupants mais aussi sur leur capacité d'attention.

Les **composés organiques volatils** (COV) sont des polluants organiques renfermant le carbone comme élément principal dans leur composition associé à un ou plusieurs atomes tels que l'hydrogène, oxygène, azote ou des halogènes (chlore, brome et fluore), les carbonates et les oxydes de carbone étant à exclure. Selon la directive européenne n° 1999/13/CE, un COV est défini comme étant « *un composé ayant une pression de vapeur saturante supérieure ou égale à 0,01 KPa à une température 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières* » [34]. Les COV constituent une classe importante des polluants chimiques largement présente dans l'atmosphère intérieure. Outre la contribution de l'air extérieur, les COV sont émis par les matériaux de construction, de décoration, les produits ménagers et le mobilier. Ils sont également émis par le tabagisme et par la combustion de la biomasse. Ainsi, plus de 900 COV différents ont été identifiés dans les environnements intérieurs des bâtiments répartis en deux principaux groupes : les hydrocarbures (alcanes, alcènes, alcynes, mono-aromatiques, mono-terpènes etc.) et les hydrocarbures qui renferment au moins un hétéroatome (aldéhydes, cétones, alcools, esters, etc.) [35]. Parmi les COV, on se focalisera uniquement dans ces travaux de thèse à une famille omniprésente en air intérieur, à savoir les BTEX qui correspondent à la famille du benzène et de ses dérivés.

Enfin, les **composés organiques semi-volatils** (COSV) constituent une deuxième classe de polluants organiques détectés en air intérieur. Elle inclut les pesticides, les PCB (PolyChloroBiphényles), les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) et les phtalates. A température ambiante, les COSV sont peu volatils et s'associent de fait souvent aux particules de l'air ambiant [36] ou encore à la poussière présente sur les surfaces horizontales comme le sol. Ils présentent des impacts sur la santé humaine et leurs voies d'exposition sont variables à savoir l'inhalation, l'ingestion ou le transfert par voie cutanée [37].

I.2. Les BTEX dans l'air : sources, puits et concentration

I.2.1. Généralité sur les BTEX

Le Benzène, le Toluène, l'Éthylbenzène et les Xylènes (ortho, méta et para) ou communément appelés BTEX sont des composés appartenant à la famille des hydrocarbures aromatiques monocycliques. Leurs pressions de vapeur supérieures à 0,01 KPa à 293,15 K (voir Tableau I- 1) permettent de les classer parmi les COV selon la définition établie par la directive européenne n° 1999/13/CE-article 2 [34].

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), ce sont des liquides incolores possédant une forte odeur aromatique caractéristique. Les structures des BTEX sont représentées en Figure I. 1.

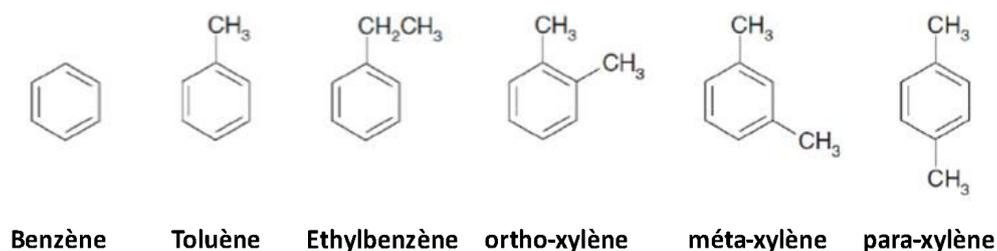


Figure I- 1 Structure chimique du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène, des ortho, méta et para xylènes.

Les principales propriétés physico-chimiques des BTEX sont résumées dans le Tableau I- 1. D'après les données, ces composés sont très peu solubles dans l'eau mais miscibles dans la plupart des solvants organiques et aux huiles animales et végétales. En outre, ils sont d'excellents solvants pour une large gamme des composés organiques (cire, résine et graisse) et sont de fait largement utilisés dans les divers secteurs industriels. En effet, la production industrielle annuelle mondiale en 2012 est de 57,2 millions de tonnes pour le benzène dont

782 149 de tonnes en France, de 20 millions de tonnes pour le toluène dont 132 142 de tonnes en France et de 42 millions de tonnes pour les xylènes [38].

Tableau I- 1 Propriétés physico-chimiques des BTEX (INRS [39–42])

Composé	N° CAS	Masse molaire (g. mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau (g. L ⁻¹)	Pression de vapeur (kPa) à 20°C	Température d'évaporation (°C)	Potentiel d'ionisation (PI) (eV)
Benzène	71-43-2	78,11	1,8	9,97	80,1	9,24
Toluène	108-88-3	92,14	0,50	3,00	110,6	8,82
Ethylbenzène	100-41-4	106,16	0,15	0,93	136,2	8,76
ortho-xylène	95-47-6	106,16	0,17	0,66	144,4	8,56
méta-xylène	108-38-3	106,16	0,15	0,79	139,1	8,56
para-xylène	106-42-3	106,16	0,17	0,86	138,4	8,45

I.2.2. Les BTEX en air extérieur

Les BTEX sont omniprésents en air extérieur. Ils sont produits par l'émission des carburants et la combustion de la biomasse. Les BTEX en air extérieur participent à la formation du smog urbain et la formation de polluants secondaires tels que les aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, etc.) suite aux réactions photochimiques initiées par le radical hydroxyle (OH) présent dans l'air (Figure I- 4). Leur présence en air extérieur dépend essentiellement de l'activité anthropique. Dans les sites les plus pollués, par exemple à proximité de trafic routier, les BTEX constituent avec les alcènes 50% de l'ensemble des composés organiques volatils mesurés selon une étude réalisée en Espagne [43]. Une autre étude, réalisée également en Espagne en 2006 sur les variations des taux de COV entre le week-end et les jours de travail, a montré que les niveaux de benzène et de toluène (les deux polluants majoritairement détectés) étaient plus élevés les jours travaillés et notamment le matin et le soir. De plus, cette étude a montré l'effet saisonnier sur les concentrations des BTEX qui contribuaient à 33% des émissions totales de COV en décembre et seulement à 19 % en juin [44]. Les auteurs ont expliqué cette observation par l'entraînement sous l'effet du vent de nouvelles concentrations de BTEX émis par des industries localisées à proximité du site étudié durant le mois de décembre. L'effet saisonnier a été reporté par Ho *et al.* à Hong Kong où la concentration du benzène était plus élevée en hiver qu'en été [45] en raison des sources industrielles. En France, le benzène seul constitue 1,6% des émissions totales des COV non méthaniques en air extérieur (CITEPA, 2014).

I.2.2.1. Les sources

En air extérieur, les BTEX sont émis par de nombreuses sources qui se classent en deux catégories, à savoir les sources naturelles et les sources anthropiques dont la contribution est plus importante.

I.2.2.1.a) Les sources naturelles

Les éruptions volcaniques et les feux de forêts constituent les principales sources d'émission d'origine naturelle [46]. Ainsi, une étude sur les émissions de COV après un incendie dans les forêts boréales canadiennes a montré la présence de benzène, du toluène et de l'éthylbenzène parmi les COV non méthaniques à un taux total moyen de $9,7 \mu\text{g.m}^{-3}$ (3,0 ppb) [47].

I.2.2.1.b) Les sources anthropiques

Les principales sources anthropiques responsables des rejets de BTEX en air extérieur sont le trafic routier, le stockage et la distribution des carburants, le secteur résidentiel (chauffage) ainsi que le secteur industriel où les BTEX sont largement utilisés.

(i) Le trafic routier

Les BTEX se trouvent naturellement dans le pétrole brut et dans l'essence, la mesure des niveaux de BTEX dans l'atmosphère à proximité des raffineries du pétrole brut a montré que le benzène et le toluène étaient les plus abondants avec des taux variant respectivement entre $5,37 \mu\text{g.m}^{-3}$ (1,65 ppb) et $8,42 \mu\text{g.m}^{-3}$ (2,59 ppb) et entre $4,53 \mu\text{g.m}^{-3}$ (1,18 ppb) et $8,21 \mu\text{g.m}^{-3}$ (2,14 ppb) [48].

Le trafic automobile constitue une source prédominante des BTEX. Monod et *al.* (2001) ont montré que le taux de BTEX dans la proximité du trafic routier était en moyenne 2 à 30 fois plus élevé par rapport aux zones urbaines dans les différentes villes étudiés [49]. De plus, une étude récente réalisée au Vietnam sur les taux de polluants à proximité d'une autoroute, a montré des taux de BTEX élevés au cours de la semaine où la circulation était importante notamment le matin et le soir avec une prédominance d'émission des véhicules à essence (contribution de 98,5 % des émissions totales de BTEX mesurées) [50].

En France, le secteur de transport est le deuxième secteur émetteur avec 30% des émissions totales dont la moitié est dû au transport routier (CITEPA 2014 [51]). En effet, le benzène est utilisé comme agent additif de l'essence pour améliorer ses qualités. La quantité limitée initialement à 5% en volume, a été réduite à 1% suite à la mise en application de la

réglementation européenne au 1^{er} janvier 2000 (directive 98/70/CE du 13 octobre 1998 [52]). Outre cette réduction, la diminution importante du nombre de véhicules essence, au profit des véhicules diesel, dans le parc roulant français a permis de diminuer les rejets atmosphérique du benzène. Ainsi, sur les 38,4 millions de véhicules français au 1^{er} janvier 2015, la part des véhicules l'essence et autres énergies atteint 37,6 % contre 62,4 % pour les véhicules diesel [53].

(ii) Le stockage et la manipulation de carburants

Compte tenu de leurs volatilités, les BTEX sont émis également à partir des stations-service lors du stockage et de la manipulation des carburants [54]. Les émissions par évaporation des essences dépendent à la fois de la volatilité spécifique du composé et de la température ambiante. D'après une étude du groupe Renault, l'essence super sans plomb 98 émet entre 30 et 52 % des hydrocarbures aromatiques dont le toluène est le principal composé. [55].

(iii) Le secteur industriel

Les propriétés des BTEX ont permis leurs utilisations dans les divers secteurs industriels en tant que solvants (benzène et toluène) ou bien en tant qu'intermédiaires de synthèse. A titre d'exemple, la Figure I- 2 représente les principales voies d'utilisation du benzène dans le secteur industriel [56,57].

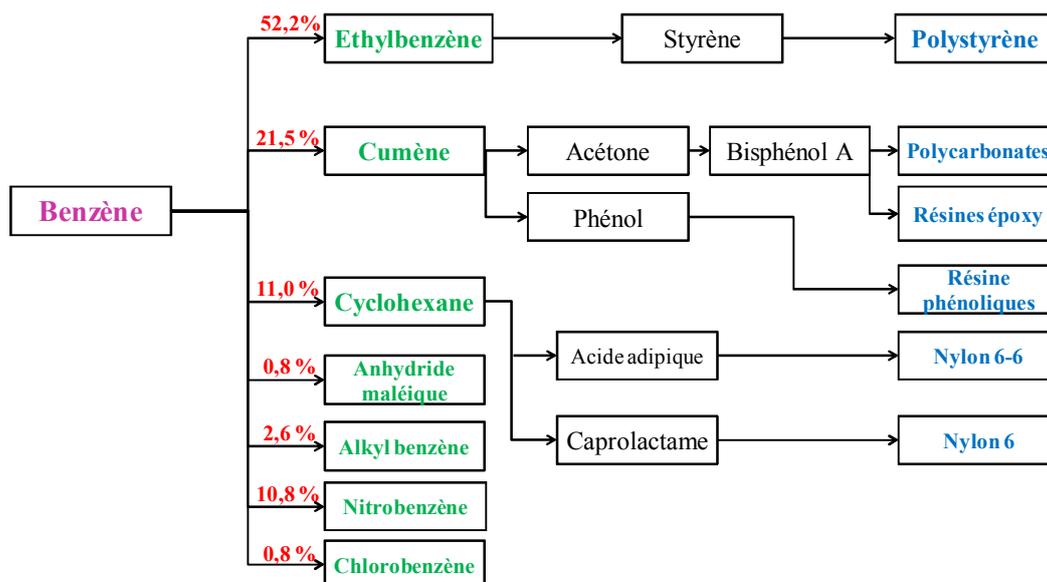


Figure I- 2 Les principales utilisations du benzène dans le secteur industriel [56,57]

En toute logique, des mesures dans l'air ambiant réalisées dans les alentours de zones industrielles ont montré la présence de BTEX. A Taiwan par exemple, des concentrations maximales de $134,36 \mu\text{g.m}^{-3}$ (34,96 ppb) ont été retrouvées [58] alors qu'en Turquie, à Kocaeli une ville industrielle très importante, la concentration totale de BTEX mesurée était égale à $97,06 \mu\text{g.m}^{-3}$ (23,36 ppb) [59]. Do *et al.* ont également mesuré les concentrations totales de BTEX à proximité des zones industrielles dans différentes villes aux Philippines (PH), au Bangladesh (BG) et au Vietnam (VT). Les concentrations totales de BTEX variaient entre $28 \mu\text{g.m}^{-3}$ (6,66 ppb) et $131 \mu\text{g.m}^{-3}$ (30,22 ppb) (PH), $133 \mu\text{g.m}^{-3}$ (32,60 ppb) et $226 \mu\text{g.m}^{-3}$ (55,33 ppb) (BG) et étaient égales à $63 \mu\text{g.m}^{-3}$ (15,82 ppb) (VT) [60].

(iv) La combustion

Les installations de combustion urbaine (chaufferie, incinération, etc.) sont également sources d'émission de BTEX et de benzène en particulier. En France, le secteur résidentiel et tertiaire contribue ainsi à plus de 53% de l'émission du benzène dans l'atmosphère [51].

Zhang *et al.* ont étudié les émissions des COV dans différentes régions résidentielles en Chine (et non industrielles). Leur bon accord entre le benzène et des molécules traceurs de combustion tels que le CO met en évidence que la principale source d'émission de benzène est la combustion (biomasse ou bio fuel). En été, le benzène est émis principalement lors de la combustion incomplète de la biomasse lors de la récolte des cultures car une bonne corrélation entre le benzène et le chlorométhane est observée. A l'inverse, en hiver, le benzène provient principalement de la combustion du charbon qui est la principale source de chauffage en Chine [61].

I.2.2.2. Puits et réactivité

Les BTEX émis dans l'atmosphère se répartissent dans les différents compartiments de l'environnement (air, eau, sol et végétation) [62]. Dans l'atmosphère, les processus généraux responsables de la dégradation des COV sont:

- La photolyse par la lumière UV,
- Les réactions avec les radicaux hydroxyles (jour et nuit) et les radicaux nitrates (nuit), voir les atomes de Cl dans les régions côtières,
- Les réactions avec l'ozone,

- Les processus de dépôts sec et humide qui constituent une voie additionnelle pour l'élimination des COV dans l'air. Or pour les BTEX, ces processus sont des puits mineurs comparés aux réactions de photo-oxydation mentionnées ci-dessus.

Les BTEX sont des molécules mono-aromatiques qui contribuent à la formation des polluants secondaires dits photochimiques comme l'ozone troposphérique. Malgré l'uniformité de leurs structures chimiques, les BTEX présentent des réactivités sensiblement différentes dans l'atmosphère selon les espèces (voir Tableau I- 2). Le benzène est ainsi moins réactif que le toluène et les xylènes avec une durée de vie de 9 jours comparé à 10 h pour les xylènes en période estivale avec un taux élevé de rayonnements UV.

Tableau I- 2 Durées de vie des BTEX dans l'atmosphère au regard de leurs réactions avec les radicaux OH, NO₃ et l'ozone [63].

Composés	$t_{1/2}$	$t_{1/2}$	$t_{1/2}$	temps de décomposition totale avec le radical OH: τ
	OH (heures)	NO ₃ • (années)	O ₃ (années)	
<i>Benzène</i>	50,1	4,5	4	9,1
<i>Toluène</i>	10,0	1,9	4,5	2,2
<i>Ethylbenzène</i>	8,56	n.d.	n.d.	0,51 (5,9 heures) ^a
<i>m-xylène</i>	2,6	0,54	> 3	0,51 (5,9 heures) ^a
<i>p-xylène</i>	4,4	n.d.	n.d.	0,80 (10 heures) ^a
<i>o-xylène</i>	4,2	n.d.	> 6	0,84 (10 heures) ^a

$t_{1/2}$: temps de demie-vie par rapport à une réaction donnée

τ : temps de décomposition totale avec le radical hydroxyl

^a conditions photochimiquement favorables: période estivale avec un taux élevé de rayonnements UV
n.d. non déterminé

I.2.2.2.a) Origines de l'ozone et des radicaux dans l'atmosphère

L'ozone

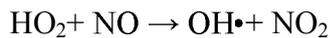
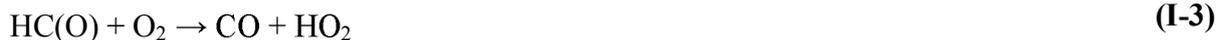
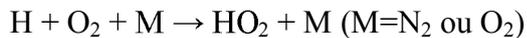
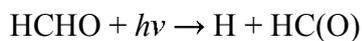
L'ozone troposphérique est un polluant formé *in-situ* lors de la formation du smog photochimique urbain suite à l'oxydation de COV en présence de NO_x et de lumière. L'ozone est nocif pour la santé humaine car il provoque des migraines, des irritations des yeux et de la gorge, de la toux et une altération pulmonaires notamment chez les personnes sensibles, ceci en particulier à des concentrations supérieures à 200 µg.m⁻³ (100 ppb) [31]. En Europe, l'ozone est considéré parmi les polluants les plus préoccupants avec un accroissement de la

mortalité quotidienne de 0,3 % pour chaque augmentation de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ (5 ppb) de la concentration en ozone troposphérique [64].

Les radicaux hydroxyles

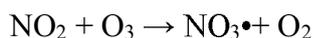
Les radicaux hydroxyles dans l'atmosphère résultent principalement des réactions de photolyse de l'ozone à une longueur d'onde supérieure à 290 nm et qui conduit, dans un premier temps à la formation de l'atome O (^1D). Ce dernier réagit avec la vapeur d'eau pour former des radicaux hydroxyles (I-1). Les radicaux OH proviennent également de la photolyse de l'acide nitreux (I-2) et de celle du formaldéhyde (I-3) ainsi que du recyclage de HO_2 (I-3).

Kley [65] a mesuré la concentration des radicaux hydroxyles dans l'atmosphère qui est de l'ordre de $10^6 \text{molécules.cm}^{-3}$ indiquant par la suite la présence des différentes voies chimiques pour leurs formations.



Les radicaux nitrates

Les radicaux nitrates sont quant à eux formés principalement par la réaction d'oxydation des oxydes d'azote en présence de l'ozone (I-4).



Le radical nitrate se photodissocie rapidement en présence de la lumière solaire. C'est pourquoi il est présent uniquement la nuit où il prendra le relai du radical OH, dont la concentration baisse sensiblement la nuit, pour l'oxydation des COV [66].

I.2.2.2.b) Mécanisme de décomposition du benzène et de ses dérivés dans l'air

La photolyse directe des BTEX dans l'atmosphère est peu probable parce que la haute atmosphère filtre efficacement les longueurs d'onde de la lumière inférieure à 290 nm, et les BTEX n'absorbent pas à des longueurs d'onde supérieures à 260 nm. En outre, leurs réactions avec les radicaux nitrates et l'ozone sont négligeables comme le montre les durées de demi-vie supérieures à 1 an mentionnées dans le Tableau I- 2. Selon ce même tableau, l'oxydation des BTEX est très majoritairement initiée par le radical OH puisque les durées de demi-vie correspondantes varient entre 4,2 et 500 heures selon les concentrations atmosphériques de radicaux OH.

L'étape principale de la décomposition de COV aboutit à la formation d'un alkyl radical qui va ensuite réagir davantage dans la troposphère. Concernant les BTEX, ils réagissent préférentiellement avec les radicaux hydroxyles selon deux mécanismes (Figure I- 3):

- soit par une substitution d'un atome hydrogène (avec un faible pourcentage)
- soit par addition du radical OH sur le cycle benzénique pour former un radical hydroxycyclohexadiényle (aromatic adduct OH) qui à son tour va réagir avec OH \cdot pour former des aldéhydes (résultant de l'ouverture du cycle) ou des dérivés phényl azotés [66].

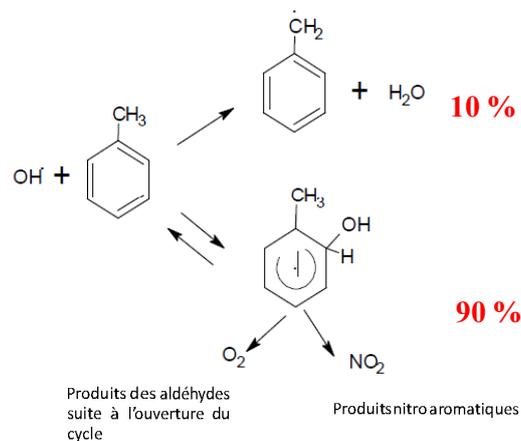


Figure I- 3 Première étape de dégradation atmosphérique du toluène par les radicaux OH [66].

La photo-oxydation du benzène avec les radicaux OH est représentée en Figure I- 4.

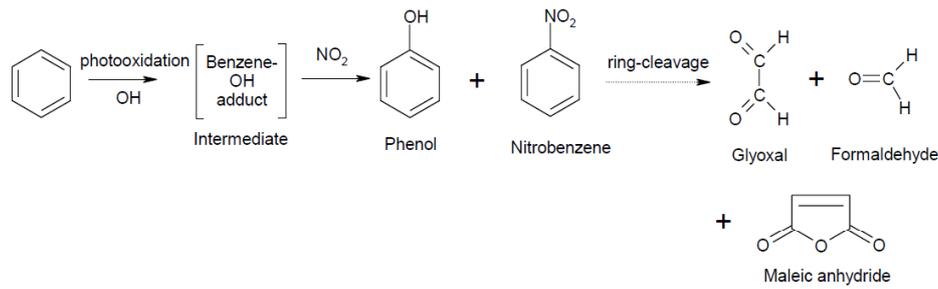


Figure I- 4 Réactions de dégradation du benzène dans l'air [67].

I.2.3. Les BTEX en air intérieur

Les BTEX constituent une des familles des COV fréquemment rencontrés en air intérieur [68]. La présence des BTEX en air intérieur est souvent liée aux activités des occupants, aux matériaux de construction utilisés et à l'environnement extérieur. Etant donné que la population passe environ 90 % de son temps dans des environnements clos (logements, écoles, moyens de transport, lieux de travail etc.) et au regard de la toxicité des BTEX, la pollution de l'air intérieur par les BTEX constitue un enjeu important pour la santé humaine.

I.2.3.1. Les sources

Les sources d'émission en air intérieur sont très nombreuses et diverses : les activités des occupants, l'infiltration de l'air extérieur ainsi que les matériaux utilisés lors de la construction ou lors des travaux de rénovation ou de décoration constituent les principales sources d'émission de BTEX (cf. Figure I-5). La contribution de chaque source dépend de sa fréquence de réalisation à l'intérieur (cuisson, tabagisme, combustion) et de la proximité du bâtiment vis-à-vis d'une source extérieure notamment du trafic routier ou d'une zone industrielle comme évoqué précédemment.



Figure I- 5 Schéma représentant les différentes sources d'émission de BTEX en air intérieur.

I.2.3.1.a) Les activités des occupants

De nombreuses activités domestiques de type cuisine, entretien, bricolage et loisirs constituent des sources potentielles de BTEX. Ces productions instantanées disparaissent plus ou moins rapidement en fonction du renouvellement d'air et de l'interaction des BTEX avec les matériaux [69]. Les activités de bricolage [69] et d'entretien [70] conduisent à introduire dans les habitations des produits et des matériaux générateurs de gaz, de vapeurs et de particules susceptibles de polluer l'air ambiant. En plus de ces sources, s'ajoute le tabagisme dont la composition chimique renferme 4 000 substances différentes dont une quarantaine est reconnue, ou soupçonnée être, cancérigène pour l'homme [71].

(i) Le tabagisme

Le tabagisme participe énormément à la dégradation de la qualité de l'air. En effet, la cigarette émet une multitude de polluants (des COV et des particules) dont le benzène, le toluène et les xylènes qui représentent plus de 45% des émissions totales de COV avec une prédominance pour le toluène (plus que la moitié des BTEX émis). Ainsi, la fumée inhalée renferme 8 à 17 µg de benzène par cigarette. En revanche, dans la fumée rejetée cette quantité est beaucoup plus élevée, elle peut atteindre 489 µg par cigarette [72] ce qui pourrait dans une pièce standard de 30 m³ mener à des concentrations potentielles de 16,3 µg.m⁻³ (5.0 ppb) en l'absence de renouvellement d'air et de dépôt sur les surfaces. L'étude réalisée par Kim *et al.* (2001) sur les taux des COV dans des logements en Angleterre a montré que les taux des BTEX dans les maisons de fumeurs étaient 30 à 40% fois plus élevés que ceux des habitats non exposés à la fumée de tabac [73].

(ii) La cuisson et la combustion

D'autres activités liées au style de vie sont responsables de la dégradation de la qualité de l'air et en l'occurrence d'émission de BTEX. Les cuisinières installées dans les logements constituent une source d'émission discontinue des BTEX. A titre d'exemple, Lee *et al.* (2001) se sont intéressés à l'émission des polluants dans différents restaurants à Hong Kong. Ils ont mesuré les concentrations respectives du benzène et du toluène dont les valeurs moyennes variaient, selon le type de poêle utilisé dans la préparation des aliments, de 3,7 µg.m⁻³ (1,1 ppb) à 18 µg.m⁻³ (5,5 ppb) et de 17,6 µg.m⁻³ (4,6 ppb) à 93,8 µg.m⁻³ (43.0 ppb) [74]. Les concentrations les plus élevées ont d'ailleurs été mesurées dans le restaurant qui utilise le charbon comme une source d'énergie. En outre, une autre étude réalisée sur les BTEX et le styrène émis lors de la combustion du charbon pour cuisiner (BBQ) a indiqué que le

pourcentage des BTEX émis sur la totalité des COV détectés peut varier entre 3 et 70% pour le benzène, entre 0,5 et 2% pour le toluène, et entre 0,1 et 12% pour les xylènes selon le type de charbon utilisé [75]. Le chauffage à base de bois à l'intérieur du logement fait quant à lui augmenter de 29% le taux de benzène [76], tandis que la combustion de bougies parfumées utilisées dans la décoration émet des BTEX entre 0,04 et 0,23 μg par gramme de bougie, l'éthylbenzène constituant 34 % de la totalité des BTEX émise [77]. Finalement, la combustion de l'encens libère également des BTEX à des concentrations très importantes qui représentent 17 à 95 % de la totalité des COV selon le type d'encens comme ont montré Wang *et al.* (2003) dans leur étude, la concentration résultante du benzène variant entre 22 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (6,7 ppb) et 117 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (35,9 ppb) [78].

(iii) Les garages intégrés

La présence d'un garage attenant à la maison peut également impacter la qualité de l'environnement intérieur de la maison. Dans les garages sont souvent stockés des réservoirs d'essence, de la peinture, des produits d'entretien (solvants et détergents), tondeuse à gazon etc. L'ensemble constitue une source d'émission des différents types de COV.

Batterman *et al.* (2005) ont quantifié 36 COV différents (alcanes, alcènes, hydrocarbures etc.) dans l'air intérieur de 15 garages sélectionnés contre 20 COV identifiés dans l'air extérieur. Parmi les COV, les concentrations en BTEX étaient particulièrement élevées. Ainsi, les concentrations moyennes du benzène, du toluène et des xylènes dans l'air des garage étaient respectivement 36, 200 et 100 fois plus élevées que celle mesurée à l'extérieur [79].

D'autres études se sont intéressées à l'effet des garages attachés sur la qualité de l'air à l'intérieur des maisons. Dodson *et al.* (2008) ont étudié la qualité de l'air dans 45 logements ayant soit un garage intégré, soit une cave, soit un couloir en commun avec d'autres appartements ainsi que la qualité de l'air dans 10 appartements ne présentant pas ces critères. Afin d'identifier leurs effets sur la qualité de l'air à l'intérieur des résidences, les auteurs ont mesuré les concentrations des polluants à l'intérieur des maisons, des différents locaux attenants et en air extérieur. Les résultats ont montré que les garages où sont stockés différents solvants et/ou un véhicule est garé contribuent à l'augmentation de 40% du taux des BTEX à l'intérieur des maisons alors que les caves font augmenter de 22% le taux des xylènes. Aucune augmentation des BTEX n'a été reliée à la présence des couloirs en commun entre les appartements [80].

I.2.3.1.b) Les matériaux de construction et de décoration et l'ameublement

Les matériaux de constructions et de décoration ainsi que l'ameublement constituent une source d'émission continue des polluants en air intérieur. Il en ressort que les émissions primaires issues de ces différents matériaux sont surtout importantes après la fabrication et disparaissent progressivement après la mise en œuvre, selon la nature des composés et le type de matériau ou de produit dont ils proviennent [81]. Ho *et al.* (2011) ont ainsi mesuré les concentrations de COV émis par des meubles neufs dans une chambre de mesure de 5 m³. Ils ont constaté que l'ensemble de ces meubles étudiés (chaise, bureau, table, sofa et armoire) émettent des BTEX en quantités élevées pour atteindre jusqu'à 587 µg.m⁻³ durant les premières heures de l'étude [82].

Les matériaux de construction et de décoration ont également été identifiés et classés comme une source émettrice de polluants en air intérieur [83–85]. A titre d'exemple, Kowk *et al.* (2003) ont étudié les émissions de BTEX d'un vernis de finition très populaire et commercialement disponible à Hong Kong. Les quantités de BTEX émis par ce vernis ont été suivies après l'avoir appliqué sur divers types de surfaces (plâtre, gypse, contre-plaqué et de l'aluminium) dans une chambre d'essais en inox de volume 2,38 m³. La surface du matériau peinte était égale à 5 cm². Les concentrations totales détectées en toluène, éthylbenzène et xylènes variaient entre 6,5 mg.m⁻³ (1479 ppb) et 11,27 mg.m⁻³ (2591 ppb) en fonction de la porosité de la surface du matériau, les valeurs maximales correspondant à la surface d'aluminium (non poreuse) [86]. Par ailleurs, les émissions de BTEX provenant de colles et d'adhésifs utilisés pour les revêtements ont également été documentées. Parmi les 332 papiers peints investigués dans une petite chambre de 20 L, les BTEX constituent 5% des COV quantifiés avec un facteur de présence élevé pour le toluène (82,5%) [87].

Conscients de leurs effets néfastes sur la santé, les pouvoirs publics ont fait entrer en vigueur le 1^{er} janvier 2012 une norme sur les produits de construction et de décoration. Ces derniers doivent être désormais munis d'une étiquette qui indique leur niveau d'émission en COV (voir paragraphe I.4).

I.2.3.1.c) La ventilation

La ventilation joue un rôle clé sur les concentrations des BTEX d'une part lorsque ceux-ci sont émis majoritairement par des sources à l'intérieur même des environnements clos ou d'autre part lorsque les BTEX proviennent essentiellement de l'extérieur. Dans le premier cas, une bonne ventilation (naturelle ou mécanique) permet d'abaisser rapidement les

concentrations de BTEX présents en air intérieur [88,89]. Ainsi, une étude réalisée aux Etats Unis sur l'impact de taux de renouvellement de l'air intérieur sur 39 COV détectés dans neuf bâtiments résidentiels, a montré que l'augmentation de taux de renouvellement d'air permet de réduire les concentrations des COV (exemple de l'o-xylène) [89] comme l'illustre la Figure I- 6.

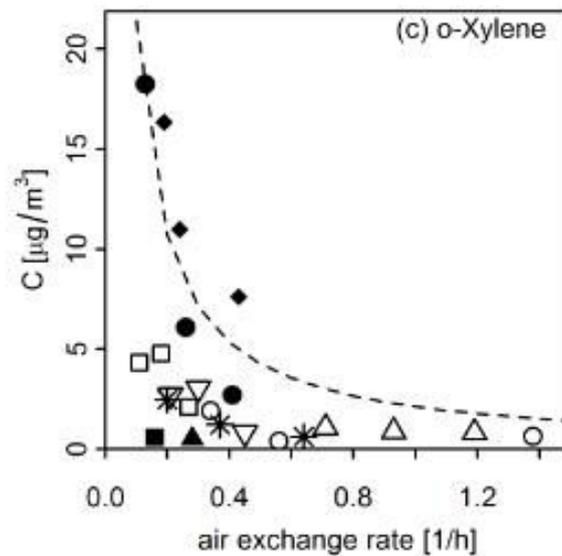


Figure I- 6 Concentration de l'o-xylène mesurée dans les neuf résidences étudiées en fonction de taux de renouvellement, la ligne pointillé montre la relation entre la concentration et le taux d'échange 1/ N (h) [89].

Avec l'émergence des bâtiments énergétiquement performants, l'intégration d'un système de ventilation adéquat est indispensable afin de créer un environnement sain à l'intérieur. Chan *et al.* (2015) ont estimé les concentrations moyennes des polluants présents en air intérieur des différents locaux (bureaux, écoles, magasins) équipés d'un système de ventilation mécanique. Ils ont pu constater que le fait de ventiler davantage le bâtiment (en doublant le taux de renouvellement de l'air) réduisait les concentrations de BTEX mesurées à l'intérieur de l'école étudiée (cf. Figure I-7 [90]).

Canha *et al.* (2015) ont quant à eux étudié la qualité de l'air intérieur dans des salles de classe ventilées soit naturellement soit *via* une ventilation mécanique contrôlée. Les 51 salles de classe investiguées étaient réparties dans 17 établissements scolaires français en fonction du système de ventilation utilisé qui était mécanique uniquement dans 14 salles sélectionnées. Ces auteurs ont ainsi pu montrer que la ventilation mécanique assure une meilleure qualité d'air en termes de concentrations de BTEX qui étaient 15 à 68 % plus élevés dans le cas où les salles étaient naturellement ventilées [91].

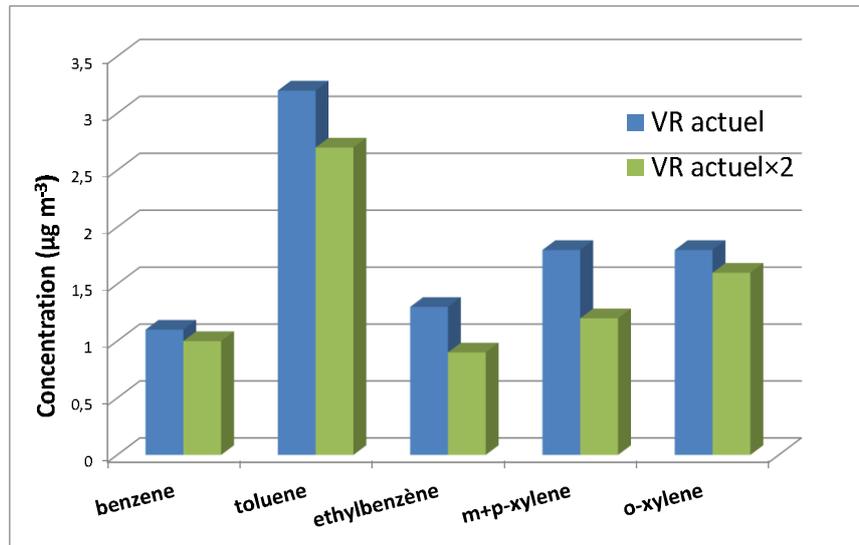


Figure I- 7 Effet de taux de la ventilation sur les concentrations des BTEX mesurées à l'intérieur de l'école (VR actuel: taux de ventilation actuel et VR actuel × 2: augmentation d'un facteur deux du taux de ventilation actuel (données d'après la référence [90])

Malgré la généralisation de l'utilisation de VMC, la ventilation naturelle *via* l'ouverture des fenêtres demeure le moyen le plus employé pour aérer les locaux (bureaux, écoles, logements). Or, cette pratique peut engendrer l'apport de nouveaux polluants et/ou augmenter la concentration des polluants déjà existant à l'intérieur notamment si le bâtiment est proche d'une source externe. Guo *et al.* ont ainsi montré que le trafic routier est responsable de taux élevés de benzène et de toluène mesurés à l'intérieur des locaux étudiés (bureaux et écoles) [92].

I.2.3.2. Dégradation des BTEX en air intérieur

En air intérieur, les BTEX sont dégradés selon les mêmes mécanismes précédemment décrits (paragraphe I.2.2.2), à savoir par réaction avec les radicaux OH. Or, en air intérieur les radicaux OH sont générés principalement par des réactions d'ozone avec des alcènes (1-octène, éthène) et des mono terpènes ou par photolyse de l'acide nitreux (HONO) lui-même formé par des réactions hétérogènes de NO₂ sur des surfaces en présence d'eau comme présenté en Figure I- 8.

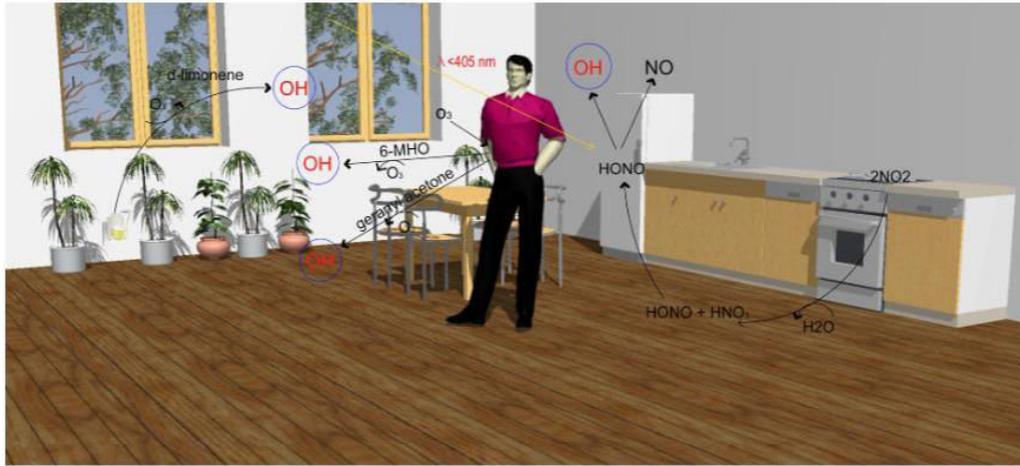


Figure I- 8 Illustration simplifiée soulignant les principales voies de formation du radical OH en air intérieur [93].

La photodissociation de l'acide nitreux nécessite des longueurs d'onde comprises entre 300 et 405 nm [93], lumière disponible à l'intérieur des environnements intérieurs au regard des spectres enregistrés. La Figure I- 9 est un exemple de la lumière transmise à travers différents types de fenêtres de l'établissement scolaire choisi pour réaliser les campagnes intensives dans le cadre du projet MERMAID (cf. Chapitre III). Ce type de vitrage bloque tous les rayonnements UV inférieurs à 320 nm, voir même en-dessous de 380 nm dès lors qu'un film de protection UV est ajouté. Ceci montre que l'ajout d'un film de protection UV sur les vitres des fenêtres ralentira significativement la photolyse de l'acide nitreux et donc la formation des radicaux OH en air intérieur.

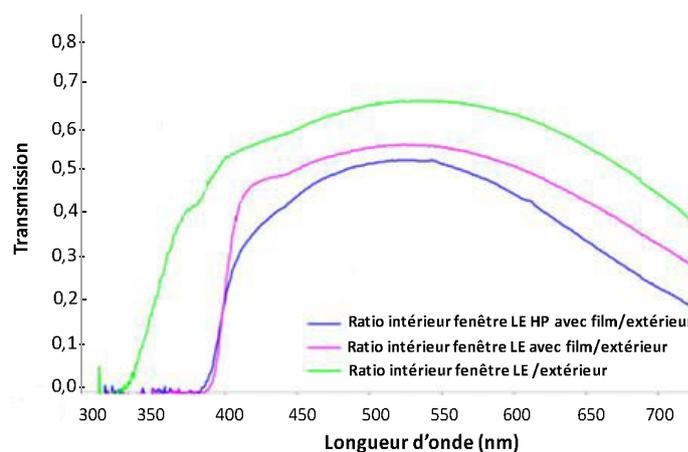


Figure I- 9 Exemples de transmission de la lumière de différents types de fenêtres de l'établissement scolaire étudié lors des campagnes intensives MERMAID avec et sans film de protection UV (LE: Low Emissivity, HP: High Performance).

I.3. Impact sanitaire des BTEX

Les BTEX sont omniprésents dans l'air intérieur et extérieur à des taux variables en fonction de leurs sources d'émission. Leurs présences dans l'air (intérieur et extérieur) provoquent des effets néfastes sur la santé humaine qui varient selon le composé et de la quantité à laquelle la personne a été exposée. La principale voie d'exposition aux BTEX correspond à l'inhalation de l'air contaminé. Dans cette partie sont décrits brièvement les différents effets que les BTEX provoquent lors d'une exposition aiguë ou chronique.

Le benzène

Le benzène est le composé le plus dangereux de la famille des BTEX. En effet, il a été classé par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) en 1982 comme étant un agent cancérogène certain pour l'Homme [94]. En outre, il figure parmi les sept substances hautement prioritaires (groupe A) de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur en France (OQAI) [2].

La principale voie de pénétration dans le corps correspond à l'inhalation: entre 40 et 60% des quantités inhalées sont absorbées par le corps, le reste étant rejeté par expiration ou bien éliminé dans l'urine après métabolisme. Ainsi, un adulte vivant dans un milieu comprenant $16 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de benzène absorbera quotidiennement 160 μg de benzène [95,96]. A des concentrations importantes dans l'air, le benzène peut être également absorbé par la peau provoquant ainsi des irritations. Du fait de sa grande solubilité dans les graisses et sa faible solubilité dans l'eau, le benzène circule dans le sang et se distribue principalement dans les tissus riches en graisse, comme les tissus adipeux ou la moelle osseuse. Ensuite, le benzène est métabolisé dans l'organisme en d'autres substances (catéchol, hydroquinone et phénols) qui sont excessivement toxiques pour l'organisme. A hautes concentrations (plusieurs centaines de ppm), le benzène agit sur le système nerveux central entraînant notamment des états de somnolence, d'ébriété et des maux de tête [96].

D'autre part, suite à des expositions à des hautes concentrations du benzène, les tissus qui fabriquent les cellules sanguines dans la moelle osseuse sont endommagés. Cet effet est accompagné par l'apparition d'une anémie qui peut s'aggraver et provoquer une hémorragie. De plus, le benzène affecte toutes les cellules sanguines comme cela est montré dans une étude qui portait sur la surveillance des cellules sanguines (forme et nombre) de 250 travailleurs dans une usine de chaussures où ils étaient exposés au benzène à une

concentration inférieure à 1 ppm. Les auteurs de cet article ont mis en évidence la déformation et la diminution du nombre des cellules sanguines dans les échantillons analysés [97]. Enfin, suite à des expositions de quelques ppm pendant plusieurs années, le benzène peut provoquer différents types de leucémie : leucémie aiguë myéloïde (AML), la leucémie aiguë lymphoblastique (LAL), la leucémie myéloïde chronique (LMC) et la leucémie lymphoïde chronique (CLL) [98].

Le toluène

La toxicité du toluène est fortement liée à ses concentrations d'exposition, mais l'OMS n'a pas pu mettre en évidence des propriétés cancérogènes certaines pour l'Homme. La principale voie d'exposition au toluène gazeux correspond à l'inhalation tandis que la voie cutanée devient non négligeable si les concentrations sont importantes, à titre d'exemple le taux d'absorption par la peau varie entre 0,0009 et 0,0144 mg.cm⁻².h⁻¹ lorsque la concentration gazeuse de toluène varie de 300 à 3000 ppm. Une fois absorbé, le toluène se distribue rapidement dans les différents tissus vasculaires (cerveau) et les tissus adipeux à cause de sa faible solubilité dans l'eau. 15 à 20 % sont éliminés par expiration et la quantité restante subit une oxydation dans le foie. Une exposition prolongée au toluène à des doses importantes se révèle être toxique pour le système nerveux central. L'intoxication par le toluène se traduit par la fatigue, de la confusion, une perte de coordination et une détérioration du temps de réaction et de la vitesse de perception [99].

L'éthylbenzène et les xylènes

Concernant l'éthylbenzène, l'exposition à des niveaux élevés d'éthylbenzène (700 ppb) dans l'air pour une courte période peut provoquer une irritation des yeux et de la gorge. Une exposition à des niveaux plus élevés $88,5 \times 10^4 \mu\text{g.m}^{-3}$ (200 ppm) peut également entraîner des vertiges et des étourdissements. A long terme, l'inhalation continue de l'éthylbenzène peut endommager les reins [100].

Des niveaux élevés d'exposition aux xylènes (> 200 ppm) pour des périodes courtes ou longues peuvent causer des maux de tête, manque de coordination musculaire, des étourdissements et de la confusion. De plus, une exposition à des niveaux élevés des xylènes peut aussi causer l'irritation de la peau, des yeux, du nez et de la gorge ainsi que des difficultés à respirer; des troubles de mémoire et éventuellement du dysfonctionnement du foie et des reins peuvent également intervenir [101].

I.4. Réglementations

Vu les effets néfastes que présentent les BTEX sur la santé humaine et notamment le benzène, plusieurs réglementations ont été mises en place afin de limiter l'exposition de la population.

La vente et l'emploi de benzène sont strictement réglementés. Depuis 2001, les produits renfermant plus que 0,1% de benzène sont interdits au public. L'ajout du benzène dans l'essence pour remplacer le plomb est limité à 1% en volume à partir de l'année 2000 (98/70/CE du 13 octobre 1998 entrée en vigueur le 1^{er} janvier 2000).

L'OMS a publié des valeurs guides pour des nombreux polluants incluant le benzène en recommandant que sa concentration soit réduite à la plus faible possible. En effet, une concentration de benzène de $1,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (0,52 ppb) augmente le risque de leucémie à un cas pour 100 000 individus. La valeur limite d'exposition proposée dans un milieu professionnel (VLEP) est égale à $1600 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (492 ppb) pendant 8 heures de travail en Australie. En Chine, ces VLEP sont égales à $960 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (295 ppb) pendant 15 minutes (court terme) et valent $640 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (197 ppb) pendant 8 heures (à moyen terme). Enfin, en Europe, cette valeur est limitée à $320 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (98,3 ppb) pour le moyen terme, soit moitié moins qu'en Chine [102].

En France, la surveillance de la qualité de l'air intérieur a été introduite lors du Grenelle Environnement et actée dans le second plan national santé-environnement (PNSE2) ainsi que dans la loi n°2010-788 du 12 juillet 2010 portant sur l'engagement national pour l'environnement (article 180). L'application de cette loi a débuté par l'étiquetage obligatoire des matériaux au regard de leurs degrés d'émissivité à partir du 1^{er} Janvier 2012. Les produits concernés sont les produits de construction ou de revêtement amenés à être utilisés à l'intérieur des locaux. Le niveau d'émission du produit est indiqué par une classe allant de « A+ » (très faibles émissions) à « C » (fortes émissions) de manière similaire aux appareils d'électroménager relativement à leurs consommations électriques. Cette mesure gouvernementale intègre l'émission de formaldéhyde et l'émission totale de COV. Neuf autres COV sont également spécifiquement concernés. Il s'agit de l'acétaldéhyde, **du toluène**, du tétrachloroéthène, **du xylène**, du 1.2.4-triméthylbenzène, du 1.4-dichlorobenzène, **de l'éthylbenzène**, du 2-butoxyéthanol, et du styrène. En outre, cet étiquetage inclut la mesure des émissions en trichloréthylène et en **benzène** qui sont cancérigènes et désormais prohibés dans la fabrication des produits de construction et de décoration [103].

Concernant le benzène, l'AFSSET (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail) qui est devenue l'ANSES depuis a proposé en 2007 des valeurs guides de $30 \mu\text{g.m}^{-3}$ (9,2 ppb) pour une exposition à court terme sur 14 jours et de $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ (6,1 ppb) pour une exposition à long terme (supérieur à un an) [104]. Encore plus récemment, une nouvelle loi portant sur la surveillance du taux du benzène dans les établissements recevant le public, figure dans le décret n°2011-1727 du 2 décembre 2011 [105]. Ce texte est relatif aux valeurs-guides du benzène en air intérieur. Elles sont fixées à $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ (1,6 ppb) pour une exposition de longue durée à partir du 1^{er} janvier 2013 et à $2 \mu\text{g.m}^{-3}$ (0,61 ppb) à partir du 1^{er} janvier 2016. En septembre 2014 (suite à un communiqué de presse du Ministère de l'Ecologie), la mise en vigueur de la surveillance des ERP a été reportée à 2018 et, pour le moment, a été remplacée par un guide de bonnes pratiques.

I.5. Méthodes d'analyses de BTEX dans l'air

Vu leurs effets néfastes sur la santé et leurs présences en air intérieur et extérieur à des concentrations non négligeables, de nombreuses techniques analytiques ont été développées ces dernières années afin de quantifier les teneurs en BTEX dans l'air. Ces méthodes se subdivisent en trois classes de techniques analytiques, à savoir les méthodes chromatographiques qui représentent les méthodes classiques pour la détection des COV, les méthodes spectroscopiques et les techniques analytiques transportables ou portables. Dans cette dernière catégorie, il est possible de distinguer les techniques commercialement disponibles et celles développées dans des laboratoires impliquant des dispositifs miniaturisés.

I.5.1. Méthodes d'analyse chromatographique

I.5.1.1. Principe de la chromatographie gazeuse (GC)

La chromatographie gazeuse (GC) est une technique analytique largement employée dans les divers domaines (chimie, biochimie) qui permet la détection et la quantification des composés présents dans un échantillon gazeux donné. Elle repose sur la séparation des composés qui sont détectés indépendamment par un système de détection et quantifiés par une analyse du signal (cf. Figure I-10). La chromatographie en phase gazeuse moderne a été inventée par Martin James en 1952 [106] et est devenue depuis la technique la plus utilisée dans la chimie moderne.

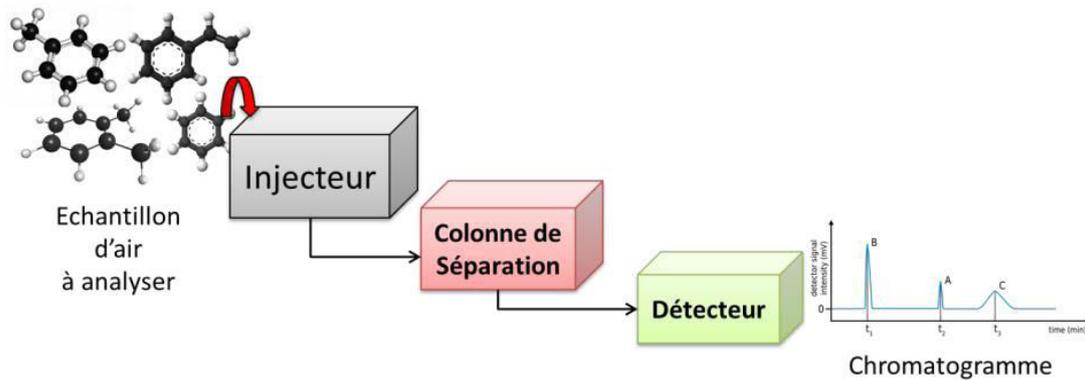


Figure I- 10 Principe de la chromatographie en phase gazeuse.

Ainsi, en général, la chromatographie gazeuse peut être considérée comme l'ensemble de trois unités fonctionnelles interconnectées par des tubulures permettant ainsi le transport de l'échantillon le long du système vers la détection. Ces unités fonctionnelles sont :

- L'injection* qui permet l'injection d'une quantité connue de l'échantillon ;
- La séparation* des espèces chimiques présentes dans la quantité injectée ;
- La détection* des espèces.

Un chromatogramme est obtenu à la fin d'une injection. Il représente l'évolution du signal détecté au cours du temps. Ce chromatogramme contient typiquement des pics qui représentent la présence d'une ou de plusieurs espèces dans l'échantillon analysé comme représenté en Figure I-10.

L'identification d'un composé donné est réalisée à l'aide du temps de rétention tandis que l'aire du pic permet de déterminer sa concentration. Le transport de l'échantillon à travers le système depuis l'injecteur vers le détecteur est assuré par un gaz inerte appelé gaz vecteur. Ce dernier est injecté continuellement dans le système. Les gaz généralement utilisés en chromatographie gazeuse sont l'hélium, l'azote ou bien l'hydrogène.

Dans le but d'améliorer les performances du système, d'autres unités fonctionnelles peuvent être ajoutées au système. L'une des unités additionnelles couramment ajoutée pour la quantification d'espèces minoritaires dans l'air est le préconcentrateur qui est disposé en amont de la colonne, le plus souvent à la place de l'injecteur. Il permet d'amplifier la concentration de l'échantillon avant de l'injecter. L'ajout de cette étape aboutit en général à l'augmentation du temps d'analyse puisqu'il augmente le temps d'échantillonnage. Afin de

réaliser des études poussées pour un échantillon donné, l'ajout d'un spectromètre de masse en tant que système de détection est courant.

L'analyse des BTEX par la méthode chromatographique s'effectue en deux étapes: l'échantillonnage des BTEX qui peut être réalisé en mode actif ou passif sur des cartouches d'adsorbant, dans des canisters ou dans des Tedlar Bag suivi par une analyse chromatographique (GC/FID, GC/MS, GC/PID etc.) différée au laboratoire.

I.5.1.2. Unités opérationnelles

Dans cette partie, les différentes unités opérationnelles d'un chromatographe sont présentées: l'injecteur, les colonnes de séparation ainsi que les détecteurs. Dans chaque partie sont présentés les différents systèmes disponibles ainsi que leurs principales caractéristiques.

I.5.1.2.a) L'injecteur

Le système d'injection dans un chromatographe permet de transférer l'échantillon dans la colonne du GC tout en contrôlant la quantité introduite. Il existe une large variété de systèmes d'injection automatique ou manuelle qui fonctionnent par injection directe ou indirecte. Le Tableau I -3 répertorie quelques systèmes d'injection utilisés en chromatographie gazeuse (liste non-exhaustive).

Tableau I- 3 principaux systèmes d'injection utilisés en chromatographie gazeuse en lien avec le type d'injection ainsi que le type d'échantillon analysé.

Système d'injection	Type d'injection	Type d'échantillon	Références
Manuelle (Seringue/aiguille)	Directe	Liquide	[107]
	Directe (<i>on column</i>)	Gaz surmonté à la phase liquide	[108]
Injecteur automatique	Indirecte (Seringue/aiguille)	Liquide	[109–112]
	Indirecte (<i>transfert vers un piège froid</i>)	Gaz	[113]
Vanne à boucle (automatique)	Directe	Gaz/liquide	[112–114]
	Indirecte (<i>Préconcentrateur</i>)	Gaz	[115]

Les systèmes d'injection manuels (seringue ou aiguille) ont été les premiers systèmes d'injection utilisés en chromatographie gazeuse. Ils ont été utilisés avec les colonnes remplies (Figure I- 11b) dédiées aux échantillons liquides et dont l'injection est réalisée directement sur la colonne comme représenté sur le schéma de la Figure I- 11a.

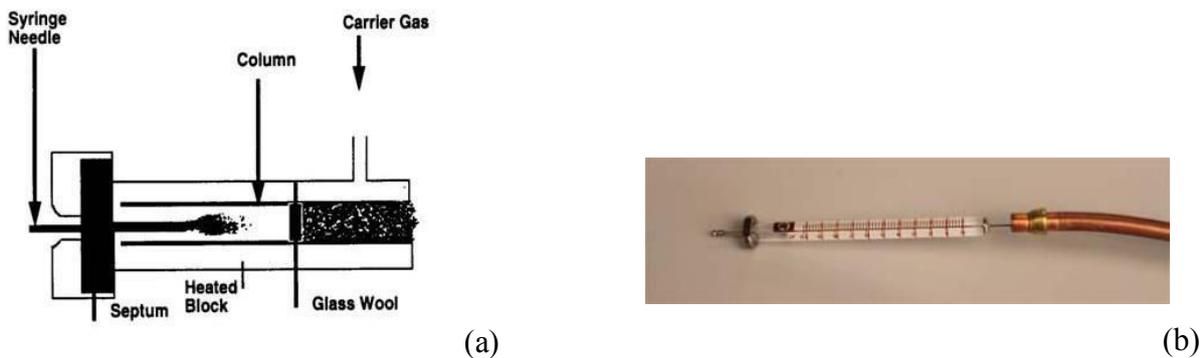


Figure I- 11 Schéma descriptif de l'injection directe de l'échantillon à partir d'une seringue dans une colonne remplie (a) photo d'une seringue contenant l'échantillon dans une colonne remplie (b).

Malgré la simplicité de ce système d'injection, il présente plusieurs inconvénients : une faible répétabilité et reproductibilité dues aux injections manuelles et le fait que les échantillons à analyser doivent être liquides (peu volatils). La déposition directe sur la colonne à froid (*on-column injection*) a été également utilisée pour l'analyse de certains composés.

Elle repose sur l'injection de la phase vapeur directement sur la colonne d'un échantillon liquide chauffé ou agité. Néanmoins, cette technique d'injection est uniquement applicable pour l'analyse des composés semi-volatils tels que les PCB.

Afin d'améliorer la reproductibilité du système et d'élargir le domaine d'application en analysant des nouveaux composés (typiquement des molécules gazeuses), une nouvelle famille de colonnes a vu le jour en début des années 60 [116], à savoir les colonnes capillaires. Ainsi, les seringues classiquement employées pour réaliser des injections ne sont plus adaptées au diamètre interne des colonnes capillaires d'où l'intérêt de mettre en place de nouvelles techniques pour introduire l'échantillon dans le système. Les premiers efforts ont concerné notamment le développement de chambres de volatilisation d'échantillon. Néanmoins, la quantité injectée dans les chambres à l'aide des seringues était importante (1 μL qui contient quelques mg d'échantillon) par rapport à la quantité de la phase stationnaire disponible dans les colonnes capillaires (quelques mg) provoquant par la suite la saturation de la colonne (*overloading*). Pour résoudre ce problème, un nouveau système d'injection a été conçu. L'idée était de réduire la quantité injectée dans la colonne à travers un injecteur automatique élaboré en 1969 ayant la possibilité de diviser la quantité d'échantillon injectée (*split/splitless injector*) tout en conservant l'introduction de l'échantillon à l'aide d'une seringue (de faible volume) ou d'une aiguille (désorption) pour les échantillons liquides (cf. Figure I- 12).

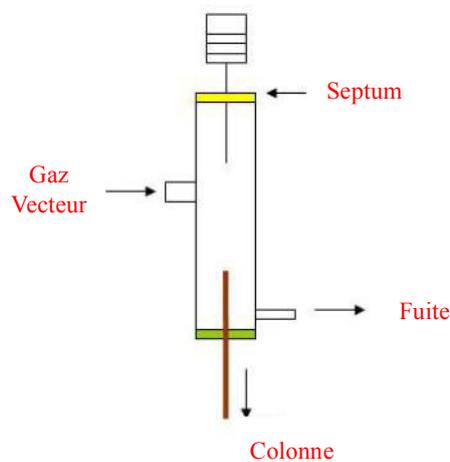


Figure I- 12 Schéma d'un injecteur à diviseur (*Split/Splitless*) [117].

Le système d'injection utilisant une vanne (manuelle ou automatique) équipée d'une boucle d'injection a alors été largement usité et développé en chromatographie liquide et gazeuse. Il présente l'avantage d'avoir une bonne reproductibilité vu que le volume injecté est fixe, d'être compact, d'avoir un volume mort limité ainsi que d'offrir une maintenance limitée. Plusieurs

types de vannes ont été utilisés en chromatographie gazeuse notamment les vannes à voies multiples (6, 8 et 10 voies) manuelles et automatiques pour l'analyse de composés gazeux.

La vanne 6 voies est la vanne la plus simple utilisée en chromatographie gazeuse pour réaliser des injections directe dans le GC ou bien indirecte en passant par un préconcentrateur pour l'échantillonnage qui remplace la boucle suivi d'une thermodésorption et de l'injection. Son mode de fonctionnement est représenté dans la Figure I- 13.

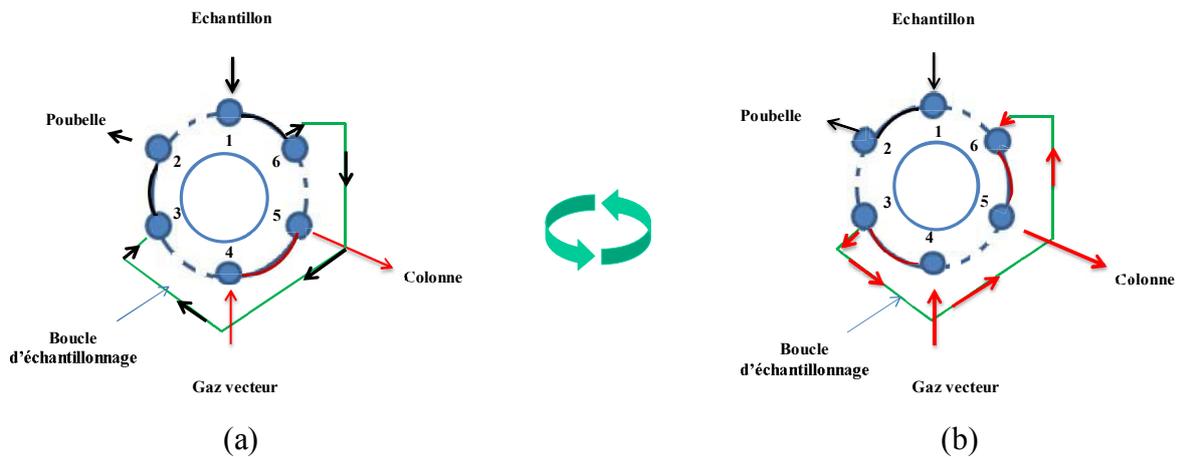


Figure I- 13 Principe de fonctionnement de l'électrovanne à 6 voies. (a) position d'échantillonnage (b) position d'injection.

Ce système simple d'injection présente l'avantage de combiner deux étapes, l'échantillonnage et l'injection, dans un système unique. Il présente 6 voies dont chacune est connectée d'une manière interne à une autre voisine. Il est possible d'inverser, par rotation, les connexions entre les voies en passant de la position A à la position B. En position A dite position d'échantillonnage; l'air ambiant ou le mélange étalon passe dans la boucle d'échantillonnage, le gaz vecteur étant alors injecté directement dans la colonne analytique. En position B dite position d'injection, le gaz vecteur balaie la boucle d'échantillonnage et entraîne le contenu de celle-ci vers la colonne où les molécules seront séparées (cf. Figure I- 13 b). Le passage d'une position à l'autre peut être automatique ou manuelle.

Les autres systèmes multivoies (8 et 10 voies) présentent le même principe de connexion interne mais ils sont utilisés afin d'ajouter des fonctions supplémentaires au système chromatographique.

La vanne 8 voies présente le même principe de connexion interne que la vanne 6 voies. Elle est employée pour analyser en continu le même échantillon sur la même colonne analytique. Cette configuration permet de compenser le temps d'attente pour remplir une boucle (Figure I- 15a).

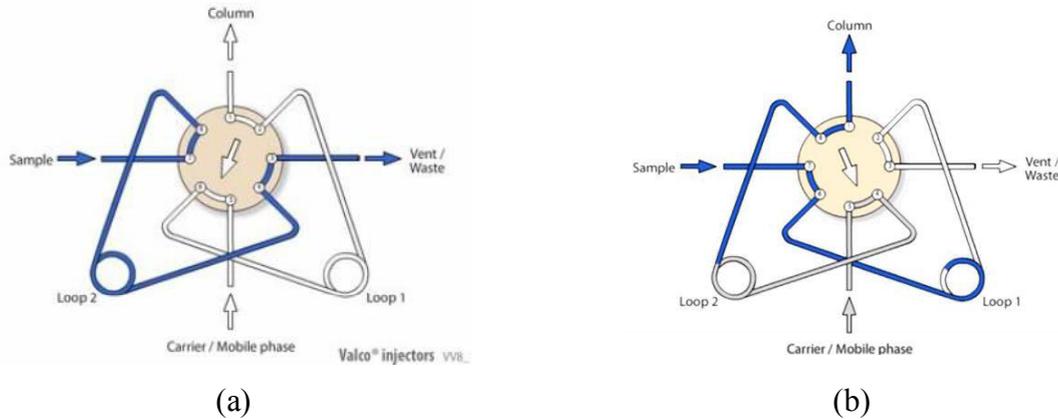


Figure I- 14 Une vanne 8 voies à deux positions équipée de deux boucles d'échantillonnage et une colonne analytique:(a) position d'échantillonnage de la première boucle et (b) injection dans la colonne capillaire et échantillonnage dans la deuxième boucle [118].

En revanche, **la vanne 10 voies à deux positions** (Figure I- 15 b et c) peut être utilisée pour protéger la colonne analytique de contaminants qui peuvent être présents dans un échantillon donné en ajoutant une colonne de garde (colonne 1) avant la colonne analytique (la colonne 2). Une fois l'injection terminée (Figure I- 15 b), le gaz vecteur passe à travers la colonne 1 pour éliminer les contaminants résiduels non injectés par un back flush (Figure I- 15 a) lors du remplissage de la boucle ou l'échantillonnage.

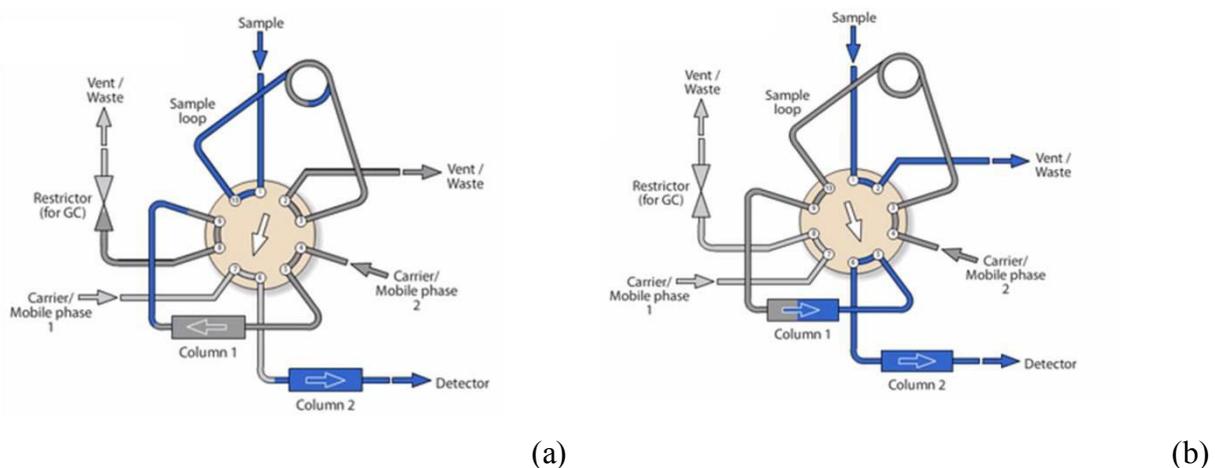


Figure I- 15 Vanne 10 voies équipée d'une boucle d'échantillonnage et de deux colonnes (a) position d'échantillonnage et (b) position d'injection [119].

Finalement, des injecteurs automatiques spécifiques, à savoir les thermodésorbeurs automatiques (ATD), ont été développés pour l'analyse des échantillons gazeux et notamment les composés organiques volatils (Figure I- 16). Ces thermodésorbeurs rentrent dans la méthode normalisée définie par l'ISO 16000-6:2011 qui s'intéresse à la détection des COV en air intérieur ou dans des chambres d'émission. Elle consiste à prélever l'air sur site au moyen de cartouches d'adsorbants (souvent des Tenax TA) ou de canisters, l'analyse s'effectuant en différée au moyen d'un ensemble constitué d'un ATD et d'un GC couplé le plus souvent à un détecteur à ionisation de flamme ou à un spectromètre de masse [120].



Figure I- 16 Unité de thermo désorption (Turbomatrix ATD 350) commercialisée par Perkin Elmer.

Un des thermodésorbeurs commercialement disponible est le Turbomatrix ATD 350 (Automated Thermal Desorber) commercialisée par Perkin Elmer. Ce système présente deux modes de fonctionnement, le premier permet la désorption des COV piégés sur un adsorbant aussi appelé mode de désorption de tubes ou « *2-stage-desorb* ». Le deuxième mode dénommé « *on-line* » permet l'échantillonnage direct des espèces gazeuses sur le piège de l'ATD préalablement refroidi le plus souvent à basse température (-30°C). Ce mode donne ainsi accès à l'analyse de mélanges gazeux étalons générés à partir de cylindres de gaz, à l'analyse directe de COV présents dans l'air, ou encore à l'analyse des canisters.

La thermodésorption est une technique d'extraction d'espèces préalablement piégées sur un adsorbant, sous l'effet d'une augmentation en température de l'adsorbant placé sous flux de gaz inerte (le plus souvent le gaz vecteur). Les polluants extraits sont ensuite transférés sur un piège (contenant de l'adsorbant) placé à basse température (-30°C). Le chauffage brusque et rapide du piège ou autrement dit la « désorption flash » permet de libérer les COV préconcentrés. Ces derniers sont conduits vers la tête de la colonne du GC *via* une ligne de transfert qui est elle-même chauffée (250°C). La désorption dite « éclair » est une étape commune aux deux modes de fonctionnement de l'ATD (*2-stage-desorb* et *on-line*).

I.5.1.2.b) Le système de séparation

Le système de séparation est formé d'une colonne qui permet aux composés gazeux présents dans l'échantillon injecté d'être séparés les uns des autres. Deux types de colonnes sont utilisés en chromatographie gazeuse :

(i) Colonnes remplies

Les colonnes remplies ou « *packed columns* » (cf. Figure I- 17) sont les premières colonnes utilisées dans la chromatographie gazeuse et datent de 1952, l'année de l'invention de la chromatographie gazeuse. Les plus répandues sont en acier inox ou en verre de quelques mètres de longueur (5 m) ayant un diamètre interne compris entre 2 et 4 mm. Elles sont remplies d'un support inerte sous forme des particules imprégnées d'une phase stationnaire. Les particules les plus utilisés sont poreuses de types terres diatomées. Le diamètre des particules se situe entre 100 et 200 μm . L'utilisation des colonnes remplies a largement diminué. Elles ont été progressivement supplantées par les colonnes capillaires vue l'efficacité de ces dernières.

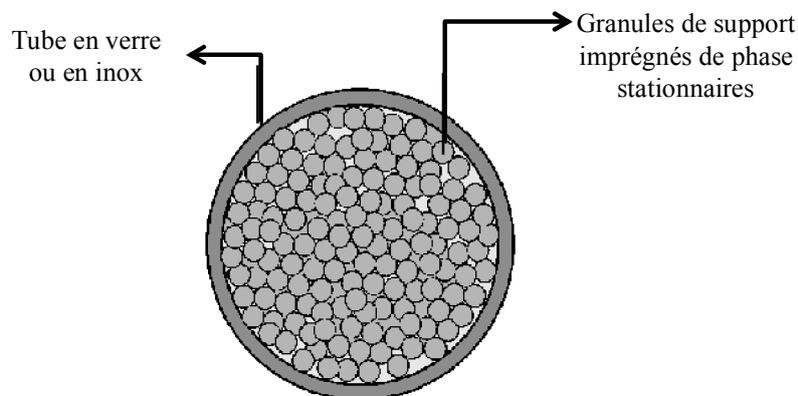


Figure I- 17 Schéma d'une colonne en inox ou en acier remplie avec des granules imprégnés de phase stationnaires.

(ii) Colonnes capillaires

Les colonnes tubulaires ouvertes ou colonnes capillaires sont les plus utilisées actuellement en chromatographie gazeuse. Elles présentent un diamètre interne inférieur au millimètre qui varie typiquement entre 0,10 et 0,53 mm et possède des longueurs variables entre 10 et 100 mètres. Elles se différencient entre elles par la nature de la phase qui tapisse leur paroi interne qui se présente soit sous forme d'un film mince WCOT (Wall coated Open tubular) dont l'épaisseur varie entre 0,12 et 5 μm , soit sous forme de fines particules

adhérentes SCOT (Support Coated Open Tubular) ou PLOT (Porous Layer Open Tubular) (cf. Figure I-18).

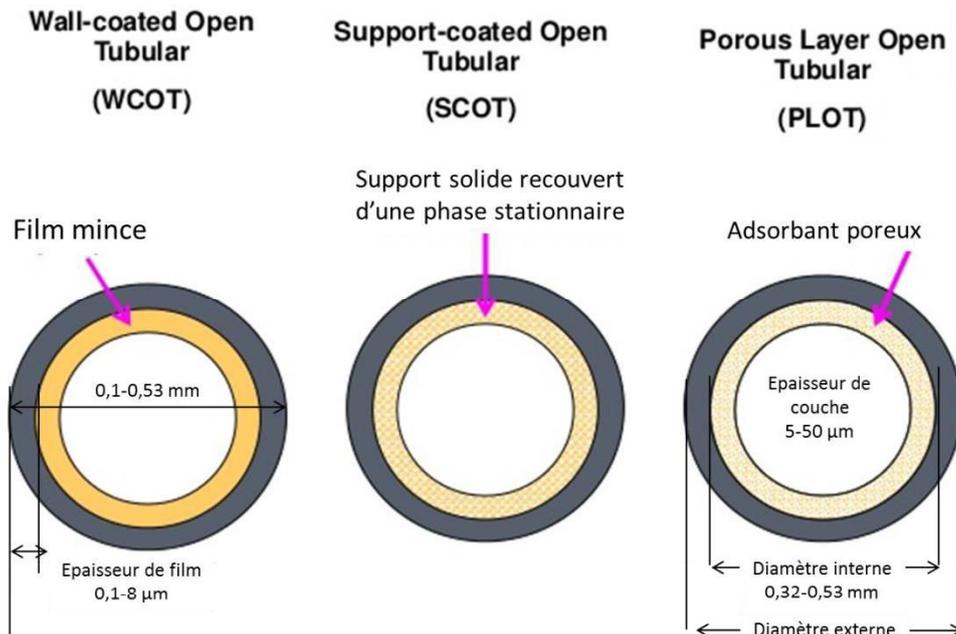


Figure I- 18 Différents types de colonne capillaires [121].

Les colonnes WCOT sont de simples colonnes recouvertes d'une fine couche de phase stationnaire. Dans les colonnes SCOT, la phase stationnaire est présente sous forme d'un film mince d'un matériau support tel que la terre diatomée. Ce type de colonne contient plus de phase que le WCOT et donc peut tolérer un plus grand volume d'échantillon. En général, l'efficacité d'une colonne SCOT est inférieure à celle de WCOT mais nettement supérieure à celle d'une colonne remplie.

Les premières colonnes WCOT étaient en acier inoxydable, en aluminium, en cuivre ou en plastique. Par la suite, le verre était utilisé après une réalisation d'un traitement à l'acide chlorhydrique concentré gazeux ou l'hydrogénéofluorure de potassium afin de rendre la surface de verre suffisamment rugueuse pour améliorer l'adhérence de la phase stationnaire. Les nouvelles WCOT qui sont apparues en 1979 sont désormais en silice fondue (FSOT). Les capillaires en silice fondue sont fabriqués à partir de silice ultra-pure contenant une quantité minimale d'oxydes métalliques. Leurs parois sont plus minces que les capillaires en verre ; ils sont renforcés par une gaine en polyimide qui est appliquée lors de l'étirage du capillaire (cf. Figure I- 19). Les colonnes ainsi obtenues ont une résistance mécanique élevée et sont flexibles ce qui leur permet d'être enroulées en spirales d'une dizaine de centimètres de diamètre [122].

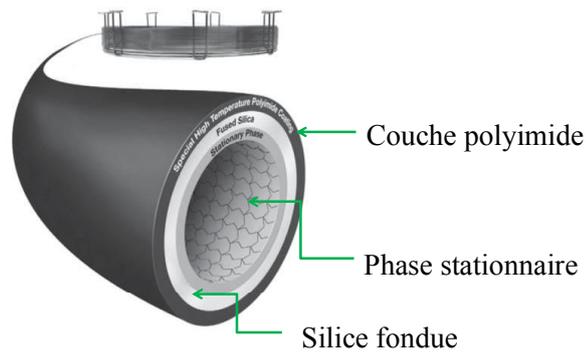


Figure I- 19 Composition principale d'une colonne capillaire WCOT : phase stationnaire sous forme d'un film mince greffé sur la silice fondue enrobée d'une couche en polyimide [123].

Quelles que soient la nature et la forme de la phase stationnaire, les molécules de gaz échantillonnées interagissent avec ce matériau avec plus ou moins d'affinité (phénomène d'adsorption), ce qui les fait traverser la colonne à des vitesses différentes. Ce phénomène est illustré par la Figure I- 20 où sont représentées les trajectoires types de trois molécules de gaz dont les affinités avec la phase stationnaire sont différentes, la molécule C étant la moins retenue à l'inverse de la molécule A qui présente davantage d'affinité avec la phase stationnaire.

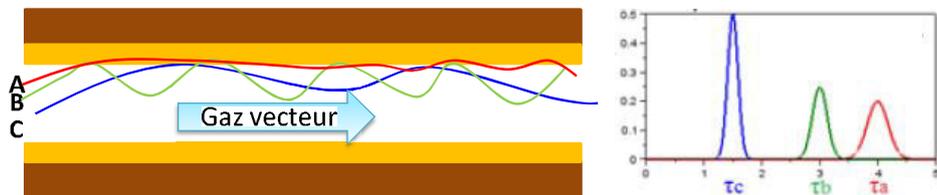


Figure I- 20 Coupe longitudinale d'une colonne capillaire tapissée d'un film mince de phase stationnaire dans lequel trois composés A, B et C d'affinité différentes transitent ainsi que le chromatogramme correspondant.

Les forces d'interaction des espèces avec la phase stationnaire sont des forces de faible énergie (liaison hydrogène ou Van Der Waals par exemple) ce qui permet aux molécules d'être facilement désorbées et emportées par le flux de gaz vecteur. De plus, on distingue généralement les phases stationnaires non polaires des phases stationnaires polaires, dont les propriétés d'interaction sont différentes.

Dans des conditions définies, le choix de la phase stationnaire dépend de la nature des molécules à analyser. En ce qui concerne les BTEX, plusieurs types de phases ont été utilisés : les phases polaires ayant 100% de polyéthylène glycol (PEG), les apolaires avec une

phase à 100% poly diméthyl siloxane (PDMS) et les peu polaires contenant (5%-Phenyl) dans le PDMS (Tableau I-5).

I.5.1.3. Le système de détection

Le détecteur est l'élément qui fournit le chromatogramme. Il s'agit donc d'un transducteur qui doit être capable d'indiquer quand un gaz différent du gaz vecteur le traverse. Les caractéristiques principales d'un détecteur sont la **sensibilité** et la **sélectivité**. La sélectivité d'un détecteur repose sur sa capacité à détecter seulement certaines espèces. Cette caractéristique peut être un inconvénient (détecteur non universel) mais également un avantage (molécules mieux ciblées). Un paramètre important caractérisant un détecteur est le niveau de bruit. Ce dernier peut avoir des origines différentes notamment des origines électroniques et d'autre liées au traitement du signal utilisé pour rendre le signal livré par le détecteur exploitable. Ce paramètre est critique puisqu'il fixe la limite de détection du détecteur. De nombreux détecteurs ont été développés et utilisés en chromatographie gazeuse. Certains présentent une sélectivité vis-à-vis de certaines familles. Le Thermionic ou le NPD (Nitrogen-Phosphorous Detector) est sensible aux composés contenant un atome d'azote ou de phosphore alors que l'ECD (Electron Capture Detector) est spécifique aux composés halogénés.

Concernant les composés organiques volatils, les détecteurs communément utilisés sont le détecteur à ionisation de flamme (FID), la spectrométrie de masse (MS), le détecteur à conductibilité thermique et le détecteur à photoionisation (PID). Le mode de fonctionnement de chaque détecteur est présenté brièvement par la suite.

I.5.1.3.a) Détecteur à ionisation de flamme (FID)

Le détecteur à ionisation de flamme est très répandu en chromatographie gazeuse pour l'analyse et la quantification des composés organiques volatils. La détection repose sur la pyrolyse des composés dans une flamme obtenue de la combustion de l'hydrogène dans l'air. Cette dernière permet l'ionisation de composés qui sont ensuite accélérés vers une électrode où un signal électrique est créé, amplifié par un électromètre avant d'être enregistré. Ce système est apprécié pour sa grande sensibilité (quelques ppt), en particulier pour la détection de molécules organiques. La réponse est directement proportionnelle à la masse de carbone présente dans le composé. En revanche, une réduction de signal est notée quand un

hétéroatome tel que l'azote, l'oxygène ou un halogène est présent dans le composé. De plus, aucune réponse pour les gaz inorganiques (H_2 , N_2) n'est donnée par le FID [124].

I.5.1.3.b) Spectromètre de masse (MS)

La spectrométrie de masse est une technique largement utilisée dans les divers domaines scientifiques et dans l'analyse de l'air. Son mode de fonctionnement repose sur l'ionisation des espèces à l'aide d'une source d'ions, la séparation selon le rapport m/z dans un analyseur et la détection en transformant le courant ionique en un signal électrique. Dans le domaine de l'analyse de l'air, la source d'ions la plus répandue est l'impact électronique et l'analyseur est souvent un quadripôle simple. La spectrométrie de masse est une technique très sensible ayant une limite de détection dans les ppt. En revanche, elle nécessite une pompe puissante pour créer un vide dit secondaire ($P < 10^{-5}$ mbar) dans l'analyseur afin de pouvoir séparer les ions fragmentés.

I.5.1.3.c) Détecteur à conductibilité thermique (TCD)

Le détecteur à conductibilité thermique ou catharomètre est un détecteur universel non destructif contrairement aux deux précédents. Il est parmi les détecteurs les plus anciens utilisés en chromatographie gazeuse. Son mode de fonctionnement repose sur la mesure de la différence de la conductivité entre deux paires de filaments identiques placés dans un pont de Wheatstone. Deux des filaments constituent les résistances opposées du pont et ne voient pas le gaz vecteur, les deux autres baignent dans l'effluent de la colonne. La Figure I- 21 représente une cellule de ce type comportant deux circuits gazeux, le circuit de référence et le circuit de l'échantillon. Quand le gaz vecteur pur passe à la fois sur les deux paires de filaments, le pont est à l'équilibre, mais quand une vapeur sort de la colonne, la vitesse de refroidissement des filaments du côté de l'échantillon varie, ce qui provoque un déséquilibre du pont.

L'amplitude de ce déséquilibre dépend linéairement de la concentration de vapeur dans le gaz vecteur à l'instant donné, et le signal correspondant est envoyé vers un enregistreur qui trace un chromatogramme. Cette technique différentielle est donc basée sur la mesure de la différence de conductivité thermique entre le gaz vecteur et le mélange gaz vecteur/échantillon [125]. Un des inconvénients majeurs de ce type de détecteur est la sensibilité qui est limitée à quelques ppm, ce qui le rend très peu utilisé pour l'étude de la qualité de l'air où les concentrations des COV se situent souvent dans le domaine 0.1 – 100 ppb.

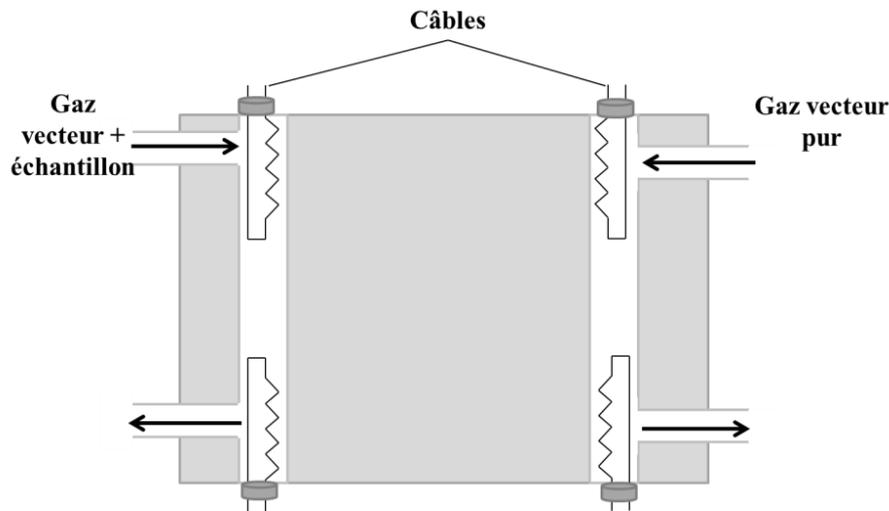


Figure I- 21 Schéma descriptif du détecteur à conductibilité thermique [125].

I.5.1.3.d) Détecteur à photoionisation (PID)

Le détecteur à photoionisation repose quant à lui sur l'utilisation des photons pour ioniser les molécules gazeuses. Il est largement utilisé dans le domaine de la sécurité et pour la détection de fuite dans le secteur industriel en mesurant la concentration de COV totaux grâce à sa simplicité de mise en œuvre (intégré dans des instruments portables) et à sa réponse quasi-instantanée ($T_{90} < 10$ secondes). Dans cette configuration, il n'est pas couplé à un système chromatographique et présente donc l'avantage de fonctionner sans gaz et sans pompe à vide à l'opposé du FID et de la MS. Bien entendu, dans une autre configuration, il peut également être couplé à un système chromatographique. En outre, son caractère non destructif permet de le coupler à une autre technique de détection (la MS par exemple).

Un détecteur à photoionisation est composé d'une lampe contenant un gaz rare, une chambre d'ionisation, des électrodes collectrices et un amplificateur du signal (cf. Figure I-22).

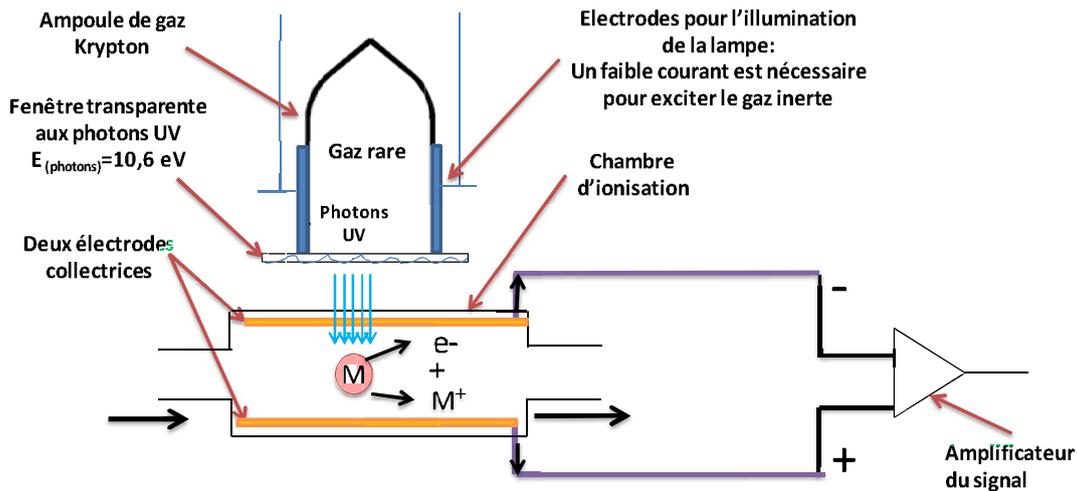


Figure I- 22 Schéma descriptif du principe de fonctionnement d'un détecteur à photoionisation.

Le gaz inerte, excité par une faible différence de potentiel, émet des rayonnements UV ayant une énergie constante qui définit l'énergie de la lampe. Ces rayonnements traversent une fenêtre transparente aux rayonnements UV et entrent en contact avec les molécules présentes dans la chambre d'ionisation. Parmi ces molécules, seules celles qui ont un potentiel d'ionisation inférieur à l'énergie du photon UV seront ionisées selon l'équation (I-5) suivante :



Les ions obtenus ainsi que les électrons sont collectés sur les deux électrodes collectrices générant par la suite un courant électrique dont l'intensité est directement proportionnelle au nombre de molécules ionisées. Le Tableau I- 4 répertorie les lampes répandues pour les détecteurs à photo ionisation en termes de type de gaz inerte, énergie d'ionisation, les longueurs d'onde émises ainsi que le type de matériau utilisé pour la fenêtre.

Tableau I- 4 Type de gaz inerte utilisé dans les lampes du PID, les énergies d'ionisation fournies ainsi que la longueur d'onde émise et les différents matériaux utilisés pour la fenêtre [126].

Gaz inerte	Energie (eV)	λ (nm)	Matériau de la fenêtre
Xénon	9,6	129	MgF ₂
Krypton	10,0	124	MgF ₂ +CaF ₂
Krypton	10,6	117	MgF ₂
Argon	11,6	107	LiF

Les détecteurs à photoionisation sont partiellement sélectifs car ils ne présentent pas la même sensibilité envers tous les composés organiques. En outre, le choix de l'énergie de la lampe permet de sélectionner les familles des composés à détecter. La réponse du PID dépend du gaz étudié, les PID étant étalonnés avec un gaz de référence, l'isobutylène (C_4H_8) ayant un facteur de réponse égal à 1 quelle que soit la lampe utilisée. Afin de déterminer la valeur réelle mesurée pour un polluant donné, des facteurs de correction sont appliqués à la valeur obtenue selon la relation (I-6).

$$[\text{Polluant}] = F_r \times [C_4H_8] \quad (\text{I-6})$$

[Polluant] = concentration du polluant détectée (ppb),

F_r = facteur de réponse ou facteur de correction de la réponse fournie par le détecteur,

[C₄H₈] = concentration de l'isobutylène (ppb).

La sensibilité d'un PID dépend à la fois de l'énergie de la lampe, de la famille des composés détectés et des contaminants présents dans l'échantillon. En effet, la réponse de PID est affectée par l'hygrométrie et les particules présentes dans l'échantillon analysé. L'humidité provoque la génération des courants parasites à la surface des électrodes ce qui perturbe la mesure du courant issu de l'ionisation des molécules. Quant aux particules, elles peuvent s'adsorber à la fenêtre de la lampe formant une couche qui atténue la lumière UV générée. Ce phénomène réduit, par la suite, la sensibilité du détecteur qui peut être rétablie par un simple nettoyage de la fenêtre de la lampe.

I.5.1.4. Revues de quelques études sur les méthodes GC pour la détection des BTEX dans l'air

Les techniques chromatographiques couplées aux différents détecteurs sont largement employées dans la détection des BTEX et d'autres COV dans l'air. Le Tableau I- 5 répertorie quelques études récentes portant sur la détection des BTEX et d'autres COV dans l'air. Le type de prélèvement et de détection, les colonnes employées ainsi que les limites de détection y sont renseignés. A la lumière de ce tableau, il apparaît que les cartouches d'adsorbant et les canisters sont les deux moyens de prélèvements d'air les plus utilisés. Le prélèvement peut se faire à l'aide d'une pompe et d'un régulateur de débit massique (prélèvement actif) ou

passivement en laissant le tube à l'air libre pendant une période donnée allant de quelques heures à plusieurs semaines. Une fois le prélèvement achevé, les échantillons sont acheminés au laboratoire pour être analysés par chromatographie gazeuse couplée au FID ou à la spectrométrie de masse ou bien les deux.

Les cartouches d'adsorbants sont désorbées thermiquement en utilisant le mode « *2-stage-desorb* » décrit dans le paragraphe I.5.1.2.a) avant de l'injection dans le GC. En absence d'un thermodésorbeur, les cartouches sont désorbées à l'aide d'un solvant comme le CS₂ et les solutions résultantes sont injectées dans le GC à l'aide d'un injecteur automatique de type « *split/splitless* ». En revanche, dans le cas d'un prélèvement dans un canister, l'échantillon gazeux est directement pompé à un débit fixe pendant un temps donné au travers le piège froid du thermodésorbeur qui est ensuite chauffé très rapidement « *désorption flash* ». La séparation des COV sur une colonne capillaire de polarité variable constitue la dernière étape de l'analyse par chromatographie gazeuse et est la plus longue car elle dure typiquement entre 30 et 60 min.

Selon le composé, les conditions d'analyse (volume d'échantillons prélevé, durée de préconcentration) ainsi que le détecteur utilisé, les limites de détection calculées varient typiquement entre 2 et 2400 ppt. Une large variété de colonne a été utilisée en GC: les colonnes polaires ayant le polyéthylène glycol (PEG) comme phase stationnaire, les apolaires avec 100% du polyméthylsiloxane (PDMS) et les peu polaires avec 5% phényl ou le 6% cyanopropylphenyl dans la matrice de PDMS.

Ces techniques différées occasionnent évidemment, entre la période d'échantillonnage et le moment où les résultats d'analyse sont connus et disponibles, des délais relativement longs associés au prélèvement, au transport, au traitement et à l'analyse des échantillons ainsi qu'à la transmission des données qui peut atteindre plusieurs semaines. C'est pourquoi elles ne se prêtent pas adéquatement aux situations d'urgence qui nécessitent des actions rapides dépendantes des résultats d'analyse obtenus. Aussi, dans les parties qui suivent sont présentées les techniques capables de réaliser des analyses directes de l'air en fournissant des réponses quasi-instantanément; elles se divisent notamment entre méthodes spectroscopiques et en analyseurs transportables ou portables.

Tableau I- 5 Revue de quelques études (liste non exhaustive) sur la quantification des BTEX et d'autres COV dans l'air par analyse chromatographique

Références	Colonnes (longueur × Diamètre interne × épaisseur film)	Nature de phase	Détecteur / Injecteur	Type de prélèvement	LDD^a (ppt)	Temps d'analyse	COV détectés
Langer et al. 2015 [127]	CP WAX 52C: 60 m × 0,32 mm × 1,2µm	100% PEG	MS/TD	Passif Tenax TA	30,7	30 min désorption 40 min analyse	Benzène, toluène et m-xylène et 7 autres COV
Do et al. 2015 [60]	VF-1 MS 30 m × 0,25mm × 0,25µm	100% PDMS	MS/TD	Actif Tenax TA	6	40 min analyse	BTEX et 54 COV
Cheng et al. 2015 [128]	DB-5MS: 30 m × 0,25mm × 0,25µm	5%-Phenyl -PDMS	MS/TD	Actif Tenax TA	0,6	30 min désorption 45 min analyse	BTEX et 13 autres COV
Zhang et al. 2015 [61]	DB-1 60 m × 0,32mm × 1µm DB-1 suivie par HP PLOT-Q 30m × 0,32mm × 20µm	100% PDMS Colonne remplie polystyrène-divinylbenzène (DVB)	MS/TD FID/TD	Actif Canister	0,29	60 min analyse	Benzène et 4 autres COV
Kostovinnais et al. 2014 [129]	DB 624: 60 m × 0,25mm × 1,4µm	6% cyanopropylphényl / 94% PDMS	MS/TD	Actif Tenax GR	2,15	60 min désorption 46 min analyse	BTEX et 10 autres COV
Liaud, Nasreddine et al. 2014 [113]	DB-5 ms 60 m × 0,25 mm ID × 1 µm Elite 1 60 m × 0,25 mm ID × 0,25 µm	5%-Phenyl -PDMS 100% PDMS	MS/TD- SIM mode MS/FID	Actif Carbopack Bs	7 85	20 min désorption 23 min analyse	BTEX
Park et al. 2014 [130]	Equity™ - 1 30m × 0,25 mm × 1µm	100% PDMS	FID/désorption liquide CS2	Passif charbon actif	9,21	46 min analyse	BTEX et 6 autres COV
Liu et al. 2014 [131]	DB-5 60 m × 0,32mm × 1µm	5%-Phenyl -PDMS	MS/désorption liquide CS2	Actif charbon actif	9,21	30 min analyse	BTEX et 4 autres COV
Jian et al. 2014 [132]	DB-624 60 m × 0,25 mm × 1,4µm	6% cyanopropylphényl / 94% PDMS	MS/TD	Actif canisters	24,58	25 min analyse	BTEX et 4 autres COV
Liu et al. 2013 [133]	SE-30 20 m × 0,53mm × 1µm	100% PDMS	PID /TD	Actif Canisters	0,20	15 min analyse	BTEX
Pekey et al. 2011 [59]	DB-1 60 m × 0,25mm × 1µm	100% PDMS	FID/TD	Passif Chromosorb 106	6,45	46 min analyse	BTEX et 4 autres COV

^a LDD : Limite De Détection pour le benzène. TD: thermodésorption , PDMS polydiméthylsiloxane

I.5.2. Les méthodes d'analyse spectroscopiques

Les méthodes spectroscopiques ont également été utilisées pour la détection des BTEX dans l'air. Ces méthodes présentent de faibles résolutions temporelles (quelques minutes) et de faibles limites de détection. Les principales sont le PTR-MS, le DOAS et l'IR.

I.5.2.1. PTR-MS

Le PTR-MS (*Proton transfer reaction-mass spectrometry*) est une méthode spectroscopique développée par Hansel *et al.* en 1995 [134]. C'est une technique très sensible possédant une limite de détection de l'ordre de 1-50 ppt selon le pas de temps appliqué et permettant la mesure et la quantification de plusieurs COV de l'air en temps réel [134–136]. Son principe repose sur l'ionisation chimique des COV. La Figure I- 23 représente la composition du système: une source d'ions, une chambre réactionnelle « *drift tube* »; un analyseur de type quadripôle ou TOF et le détecteur [135,137].

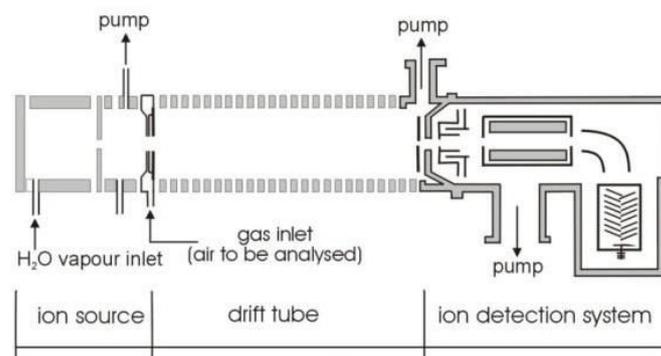


Figure I- 23 Schéma représentatif du PTR-MS [134].

La source d'ions est une cathode creuse qui produit les ions H_3O^+ avec une grande pureté (99,5 %). L'ion H_3O^+ est l'ion le plus adapté pour l'analyse d'une matrice complexe comme l'air. En effet, il ne réagit avec aucun composant naturel de l'air tel que l' N_2 , l' O_2 , le CO_2 et le CH_4 car ils ont des affinités pour le proton inférieures à l'eau [134].

L'échantillon qui comporte le COV à quantifier représenté par « M » est introduit par pompage à travers l'entrée du gaz dans la chambre réactionnelle ou « *drift tube* » où se trouvent les ions H_3O^+ en excès. Des collisions interviennent alors entre « M » et les autres molécules de l'échantillon sans générer de réaction. Mais si « M » rentre en collision avec H_3O^+ et qu'il possède une affinité pour les protons supérieure à celle de l'eau, il est ionisé par un transfert de proton selon la réaction (I-7) [134].



La concentration des ions $[MH^+]$ est reliée à celle des ions H_3O^+ par l'équation suivante (I-8).

$$[MH^+] = [H_3O^+]_0 \times (1 - e^{-k[M]t}) \approx [H_3O^+]_0 \times k \times [M] \times t \quad (I-8)$$

Le calcul de la concentration de COV $[M]$ est réalisé selon l'équation (I-8) avec :

- k : est la constante de vitesse de la réaction dont les valeurs disponibles dans la littérature sont proches de $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.
- t : est le temps qui correspond à la durée nécessaire pour parcourir la chambre réactionnelle « drift tube ».

Etant donné que les molécules des COV « M » entrent progressivement dans la cellule, la concentration $[MH^+]$ est toujours inférieure à $[H_3O^+]$ qui peut être considérée comme égale à $[H_3O^+]_0$ en présence d'un très large excès de H_3O^+ . Donc, en mesurant l'intensité du signal de l'ion primaire H_3O^+ et celle de l'ion formé MH^+ on pourra revenir à la concentration $[M]$; k et t étant connus [135].

Malgré la faible résolution temporelle que présente le PTR-MS pour la détection des BTEX et une très grande gamme des COV en temps quasi-instantané (7 s pour le benzène avec une limite de détection de 28 ppt [138]), la faible discrimination entre les composés ayant la même masse moléculaire notamment l'éthyl benzène et les différents xylènes reste une grande limite.

I.5.2.2. DOAS

La DOAS ou la spectroscopie d'absorption optique différentielle est une méthode permettant la détection et la quantification des molécules dans l'atmosphère. Elle est considérée comme une technique performante pour la détection des polluants présents à l'état de traces. Son principe de fonctionnement repose sur l'analyse du spectre d'absorption dans le domaine de l'UV-visible. La limite de détection dépend fortement du chemin optique qui peut atteindre plusieurs centaines de mètres voire 1 kilomètre pour une résolution temporelle d'une minute. Pour le benzène une limite de détection a été estimée à $2,6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (0,79 ppb) pour un chemin

optique de 740 mètres [139,140]. Néanmoins, l'oxygène, l'ozone et les autres COV sont les principaux interférents lors de la mesure des polluants *via* cette méthode.

I.5.2.3. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par le milieu gazeux analysé. Elle permet d'identifier la structure chimique d'un composé suite à la mesure des longueurs d'onde absorbées ainsi que sa quantification à partir des intensités absorbées. Cette technique permet la détection et la quantification des composés des BTEX en temps réel (30 secondes à quelques minutes), elle peut être également couplée à la chromatographie gazeuse [141].

Les méthodes spectroscopiques présentées ci-dessus sont performantes en raison de leur sensibilité (quelques $\mu\text{g.m}^{-3}$) et leur bonne résolution temporelle (quelques minutes). De plus, elles ne sont pas destructives et n'utilisent pas de solvants ou de gaz vecteur. Néanmoins, elles restent peu usitées en raison de leurs coûts mais aussi de leurs poids et de leurs encombrements, limitant de fait leurs utilisations sur le terrain.

I.5.3. Les dispositifs portables

Afin de surmonter les limites que présentent les méthodes spectroscopiques et chromatographiques sédentaires notamment en termes d'encombrement volumique et massique, de nombreux systèmes portables ont été développés avec des résolutions temporelles limitées à quelques minutes. Ce type de dispositifs est particulièrement intéressant dans le cas où une réponse rapide sur les niveaux de polluants est nécessaire lors par exemple d'une investigation sur site. Parmi les dispositifs portables, on trouve les analyseurs portables et les systèmes miniaturisés qui seront davantage portables voire ultraportables.

I.5.3.1. Les analyseurs portables

Le premier GC portable dédié à la détection des polluants en temps réel a été élaboré dans les années 80 [142]. Depuis les tentatives visant à miniaturiser les différents composants (injecteur, colonne et détecteur) du GC se sont multipliées permettant de constants progrès. Les systèmes les plus répandus et qui sont commercialement disponibles sont les GC

transportables équipés d'un détecteur à photo ionisation [115,143-146] et de façon moins courante un GC transportable peut être couplé à la spectrométrie de masse [147].

Le Tableau I- 6 répertorie ainsi quelques chromatographes permettant la détection et la quantification des BTEX dans l'air en temps quasi-réel avec un temps de réponse de 10 à 15 minutes. L'ensemble des systèmes fonctionne selon trois étapes, à savoir l'échantillonnage de l'air ambiant, la séparation sur une colonne chauffée et la détection par un détecteur à photo ionisation ou dans un cas par spectrométrie de masse.

Tableau I- 6 Revue de quelques chromatographes commercialement disponibles dédiés à l'analyse des BTEX dans l'air.

Analyseur	Dimensions (longueur × largeur × hauteur) (cm)	Echantillonnage et volume injecté ----- <i>Colonne de séparation</i> <i>(L × DI × épaisseur film)</i>	Gaz vecteur & pureté	Débit du gaz vecteur (mL.min ⁻¹)	LDD pour le benzène (ppb) ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Temps d'un cycle (min)	Poids (kg)
GC-PID 8900® Baseline [143]	44 × 38 × 24	Vanne 10 voies + 300 μL boucle d'échantillonnage ----- <i>40 m × 0,53 μm × 1 μm</i>	N ₂ 6.0	21 (13 pour make-up)	0,05 (0,16)	12	13,6
GC 866 PID® airToxic Chromatotec [144]	48 × 60 × 22	Vanne 6 voies + PC avec 1 adsorbant (entre 20 et 200 mL) ----- <i>30 m × 0,28 mm × (n.s.)</i>	N ₂ 5.0	56 (50 pour make-up)	0,01 (0,03)	15	20
VOC 72M® Environment SA [115]	48 × 60 × 13	Vanne 6 voies + PC avec 1 adsorbant (165 mL) ----- <i>15 m × 0,25 mm × 1 μm</i>	N ₂ 6.0	15	0,01 (0,03)	15	13
GC955®-séries 600 Synspec Spectras [145]	44 × 39 × 22	Vanne 10 voies + PC avec un adsorbant (volume n.s.) ----- <i>15 m × 0,32 mm × 1 μm</i>	N ₂ 5.0	5	0,03 (0,09)	15	19
PetroPro® INFICON [146]	33 × 27 × 13	Vanne + boucle échantillonnage 500 μL ----- <i>Colonne n.s.</i>	Air ambiant	1150	50 (162,7)	7	6,6
Griffin 460® FLIR Systems [147]	49 × 49 × 54	----- <i>PC (5 mL)</i> ----- <i>5 m × 0,18 mm × 0,18 μm</i>	He ou H ₂	1	0,5 (1,6)	15	45

n.s. : non spécifié par les auteurs ;

PC : préconcentrateur ;

L : longueur de la colonne ,

DI : diamètre interne de la colonne ;

LDD : Limite de détection.

GC-PID 8900

Le GC-PID 8900 commercialisé par la société Baseline Mocon-USA est un chromatographe transportable d'un poids total de 13 kg qui est disponible au laboratoire. L'air est échantillonné par pompage dans une boucle de 300 μL connectée à une électrovanne 10 voies à deux positions. Une fois remplie, l'électrovanne 10 voies bascule et l'échantillon contenant les BTEX est injecté premièrement dans une pré-colonne avant de passer dans la colonne capillaire polaire composée de polyéthylène glycol comme phase stationnaire et chauffée à 84°C (Figure I- 15a). Une fois l'injection terminée, l'électrovanne change de position et le gaz vecteur passe à travers la pré-colonne pour éliminer les contaminants résiduels non injectés dans la colonne analytique par un « *back Flush* » (Figure I- 15b). Les BTEX sont séparés en 12 minutes selon la méthode développée par le fournisseur. Le gaz vecteur est de l'azote ultra-pur (N_2 6.0) et son débit est de 21 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ dont 13 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ est utilisé sous forme d'un gaz additionnel avant le détecteur afin de faciliter le renouvellement de la chambre d'ionisation. Le détecteur est équipé d'une lampe 10,6 eV et la limite de détection vaut 0,16 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (0,05 ppb) pour le benzène. Notez que cet instrument sera utilisé au cours de ce travail de thèse comme méthode analytique de référence. En outre, une version plus récente de cet analyseur, à savoir le GC9100 est désormais disponible chez Baseline.

GC-866 PID®

Le GC-866 PID, commercialisé par la société française Chromatotech, est un chromatographe transportable d'un poids total de 20 kg. Les BTEX présents dans l'air sont piégés sur un adsorbant de type Tenax puis thermodésorbés avant d'être injectés dans une colonne apolaire par le basculement d'une électrovanne 6 voies. Le débit du gaz vecteur (N_2 5.0) dans la colonne est de 6 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ en tant que gaz additionnel pour le détecteur qui est équipé d'une lampe 10,6 eV. Ce dernier permet d'atteindre 0,01 ppb comme limite de détection pour le benzène (0,15 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Il est à noter que cette limite de détection est fortement dépendante du volume de l'échantillon préconcentré avant d'être injecté.

VOC 72M

Le VOC 72M est également un GC/PID commercialement disponible chez Environment SA. Le mode de fonctionnement est similaire à celui du GC 866 précédemment décrit avec la même limite de détection pour le benzène. La différence se situe au niveau de la longueur de la colonne (15 m), le débit du gaz vecteur N_2 6.0 (15 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) et le poids de l'instrument

(13 kg). La Figure I- 24 représente une photo de l'appareil et un schéma de son principe de fonctionnement.

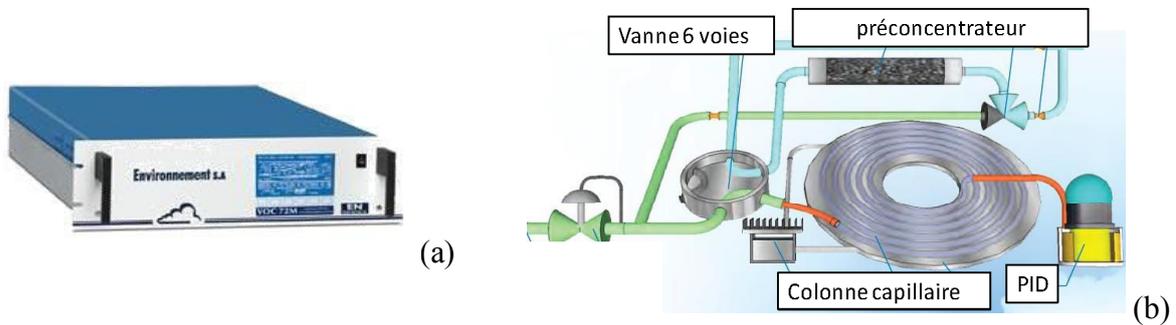


Figure I- 24 Photographie de VOC 72M (a) et principe de fonctionnement de l'appareil avec les principaux composants (b)

GC 955 série 600

Le GC 955 série 600 de chez Syntech b.v. est un GC équipé soit d'un PID (cf. Figure I- 25), soit un FID soit d'une combinaison des deux. L'échantillonnage s'effectue sur des cartouches d'adsorbant relié à une électrovanne 10 voies. Après la thermo désorption des cartouches, le gaz vecteur ultra-pur (N_2 6.0) élue les BTEX à un débit de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ vers la colonne apolaire pour une séparation en 15 minutes. Son poids atteint 20 kg.

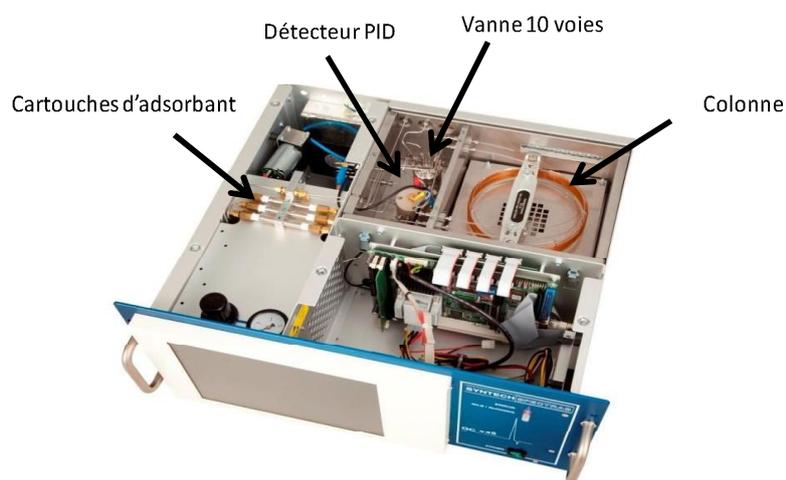


Figure I- 25 Photographie du GC 955 série 600-commercialisé par la société Synspec b.v. ($44 \times 39 \times 22 \text{ cm}$, 20 kg) [145].

PetroPro® INFICON

Le Petro Pro est un chromatographe portable équipé d'un détecteur à photo ionisation de poids total 7 kg. Au contraire des analyseurs précédemment présentés, cet analyseur est très portable et fonctionne sur batterie (6 à 7,5 h d'autonomie). De plus, le gaz vecteur est intégré dans le système grâce un réservoir qui, selon le fournisseur, assure un fonctionnement continu de 8 h de l'analyseur. Néanmoins, le débit élevé de $1150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ nécessaire pour son fonctionnement demeure un inconvénient auquel s'ajoute la limite de détection élevée pour le benzène $162 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (50 ppb).

GC/MS Griffin 460

A l'inverse des autres instruments précités, le Griffin 460® est quant à lui un GC/MS commercialement disponible chez FLIR permettant son utilisation directe sur site pour la détection des polluants en temps réel (15 minutes). Selon le constructeur, il est très sensible (dans le domaine de ppt au ppb) avec une limite de détection de 0,5 ppb pour le benzène. Néanmoins, son poids total qui est d'environ 45 kg reste un obstacle majeur pour une utilisation sur le terrain (cf. Figure I- 26).



Figure I- 26 Photographie du GC/MS Griffin 460 lors d'une investigation sur le terrain.

Tous des dispositifs commerciaux ainsi présentés ci-dessus, à l'exception du PetroPro®, sont très sensibles pour les BTEX ($\text{LDD} < 2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Leurs poids permettent de les classer en tant que des appareils transportables (13 et 45 kg). En revanche, l'ensemble nécessite d'être branchés sur le secteur (120-220 Volts) et d'être accompagné d'un cylindre de gaz de taille relativement importante ou d'un générateur d'hydrogène compte tenu de leurs débits qui se situent entre 5 et $56 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ limitant par la suite leur utilisation sur le terrain. Pour information, un générateur de H_2 pèse environ 6-8 kg au minimum alors qu'un cylindre de gaz pèse entre 35 et 65 kg respectivement pour une B20 et une B50. De plus, ce sont des appareils qui sont relativement coûteux (12 à 40 k€).

I.5.3.2. Les prototypes de laboratoire

I.5.3.2.a) Les analyseurs par détection directe

Suite à l'absence d'appareils commerciaux portables, peu coûteux et énergétiquement autonomes pour l'analyse des BTEX dans l'air, les laboratoires de recherche développent de nouveaux instruments analytiques afin de quantifier les BTEX dans l'air intérieur ou extérieur en temps réel.

Le Tableau I- 7 regroupe certaines méthodes permettant la détection des BTEX dans l'air et qui font l'objet d'une revue publiée par notre équipe en 2013 dans « *Sensors and Actuators B* » [148].

La détection des BTEX gazeux peut être classée en deux catégories selon l'étape d'échantillonnage: la détection directe des BTEX sans préconcentrer l'échantillon et celle qui nécessite une étape de préconcentration avant la détection, comme l'illustre le Tableau I- 7.

Tableau I- 7 Méthodes de détection directe des BTEX développées par des laboratoires de recherche se basant sur la spectroscopie UV-visible

	<i>Méthode</i>	<i>Limite de détection</i>	<i>Résolution temporelle (minutes)</i>	<i>Références</i>
Sans étape de préconcentration	Analyse directe	13 ppm benzène	5	Barber <i>et al.</i> 1995 [149]
	Interaction avec une couche de polymère de type Nafion K ⁺	250 ppb toluène	1	Ablat <i>et al.</i> 2008 [150]
Avec une étape de préconcentration	Pré concentration sur un adsorbant + désorption thermique	1 ppm toluène	120	Ueno <i>et al.</i> 2001 [151]
	Préconcentration sur un adsorbant + désorption thermique	50 ppb toluène	30	Ueno <i>et al.</i> 2002 [152]
	Préconcentration sur adsorbant spécifique + désorption thermique	10 ppb benzène	50	Horiuchi <i>et al.</i> 2006 [153]
	Interaction avec une couche de polymère	2,5 ppb benzène	25	Silva <i>et al.</i> 2009 [154]

Barber *et al.* (1995) ont développé un instrument qui permet la détection directe et en temps réel des BTEX sans aucune étape de préconcentration ni de séparation. Le capteur représenté en Figure I- 27 est formé d'une cellule d'absorption fabriquée grâce à des tubes commercialement disponibles, d'une lampe au deutérium en tant que source de lumière et d'une photodiode comme détecteur, l'ensemble permettant de mesurer l'absorption du mélange gazeux dans le domaine 200-300 nm. La cellule mesure 1,5 m de longueur dont 30 cm forment le chemin optique. Les BTEX entrent en continu dans la cellule grâce à des jonctions en T. Les auteurs ont réussi à détecter les BTEX en 5 minutes et les données furent collectées chaque 30 minutes. Néanmoins, la limite de détection élevée (13 ppm) et les dimensions de l'instrument (1,5 m) le rendent inadapté pour la surveillance de la qualité de l'air intérieur où une très faible limite de détection est requise [149], typiquement inférieure à quelques ppb.

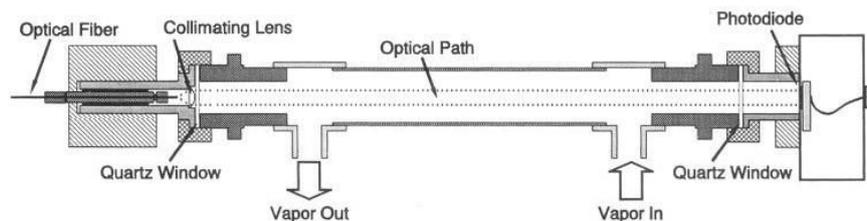


Figure I- 27 Cellule de détection développée par Barber *et al.* La cellule est illuminée par un rayonnement UV qui passe axialement dans la cellule d'absorption optique et est détectée par la photodiode de l'autre côté de la cellule pour former un chemin optique de 30 cm [149].

Ablat *et al.* (2008) ont réussi à détecter les BTEX présents dans l'air en 25 secondes. Le mode de détection utilisé est basé sur le changement des caractéristiques optiques d'un film mince en polymère de type Nafion qui est disposé sur un substrat en verre et dont la surface est échangeuse d'ions K^+ qui forme la cellule de détection (2 cm×1 cm ×1 cm) (cf. Figure I- 28a). Un faisceau laser ($\lambda = 632,8$ nm) parcourt la cellule de détection en permanence. Le toluène est introduit dans le système comme présenté en Figure I- 28c où il entre en contact avec le film de polymère. La transmission de la lumière à 632,8 nm du complexe ainsi formé entre le film de Nafion et le toluène est mesurée par un spectrophotomètre UV-visible (Figure I- 28b). Outre la limite de détection élevée (250 ppb pour le benzène), le film de polymère souffre d'une instabilité après chaque mesure due principalement au phénomène de diffusion des molécules de gaz dans la couche de polymère.

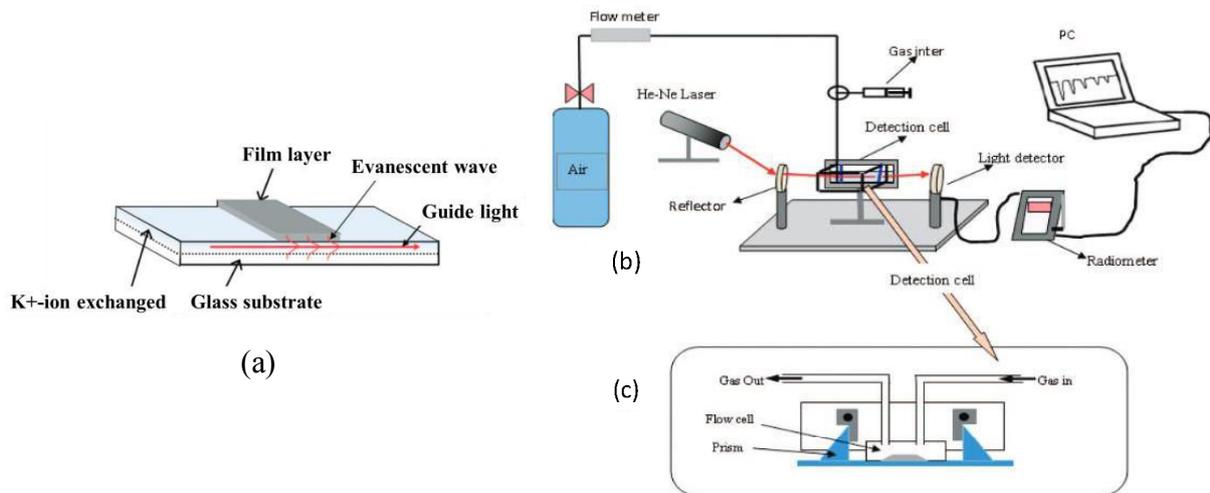


Figure I- 28 Système de détection des BTEX développé par Ablat *et al.* : (a) capteur de guide d'onde optique formé d'un film de polymère de type Nafion placé sur un film échangeur d'ion K^+ ; (b) système de détection ; (c) sens du flux gazeux dans le système [150].

Ueno *et al.* (2001) ont quant à eux développé un analyseur microfluidique ($33\text{ cm} \times 15\text{ cm} \times 17\text{ cm}$) pour détecter les BTEX par spectroscopie UV-visible (Figure I- 29A). L'analyseur est formé de deux cellules : la première cellule est dédiée à la préconcentration de l'échantillon alors que la deuxième cellule est utilisée pour la détection. Les cellules sont fabriquées en Pyrex en utilisant la technologie de sciage à fil diamanté. La cellule de préconcentration est une cellule microfluidique ($10\text{ mm} \times 30\text{ mm}$) contenant des canaux d'épaisseur $400\text{ }\mu\text{m}$, de hauteur $200\text{ }\mu\text{m}$ et d'une petite bosse légèrement inférieure à $200\text{ }\mu\text{m}$ où l'adsorbant (poudre de dioxyde de silice amorphe) est logé (Figure I- 29B). L'entrée et la sortie du gaz sont assurées grâce à des canaux de $500\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre fixés à la cellule par collage anodique, un élément chauffant est déposé pour la thermodésorption. La fabrication de la cellule de détection est réalisée par la même technologie, des fibres optiques y sont insérées pour la détection [151].

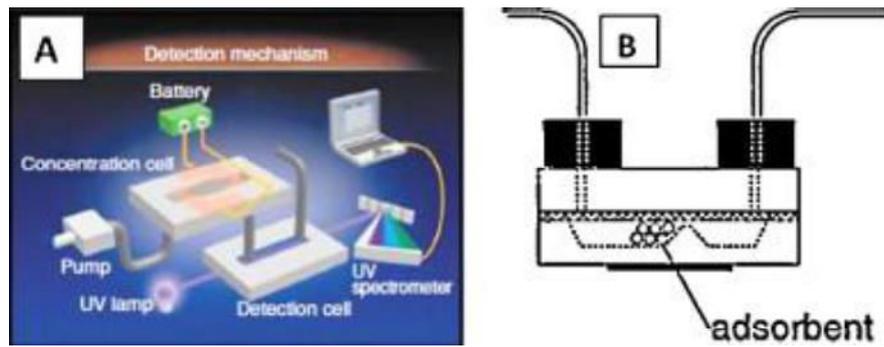


Figure I- 29 Analyseur développé par Ueno *et al.* : (A) vue générale des composants principaux de l'analyseur ; (B) schéma de la cellule de préconcentration [151].

Le BTEX sont introduits par pompage dans les canaux à un débit de $0,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, puis préconcentrés sur l'adsorbant pendant 1 à 2 h avant d'être désorbés rapidement et finalement détectés après 15 s. Malgré le faible temps de détection, la limite de détection obtenue était trop importante (1 ppm) et le temps de préconcentration trop élevé ($> 1\text{h}$).

Le même groupe japonais **Ueno *et al.* (2002)** a alors amélioré la limite de détection de son système en changeant la géométrie de la cellule de préconcentration en passant d'un canal droit (Figure I- 30a) à un autre plus large et moins profond (Figure I- 30b). Les BTEX sont introduits dans la cellule à un débit plus élevé ($6,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) pendant 30 min permettant ainsi d'obtenir une limite de détection de 50 ppb [152]. L'amélioration des performances du système, notamment la séparation des BTEX, a nécessité le recours à des adsorbants mésoporeux de type SBA (SBA-15 et SBA-16). Après un échantillonnage de 50 minutes, une limite de détection de 10 ppb fut obtenue en utilisant le même analyseur représenté en Figure I- 29A et le SBA-16 [153].

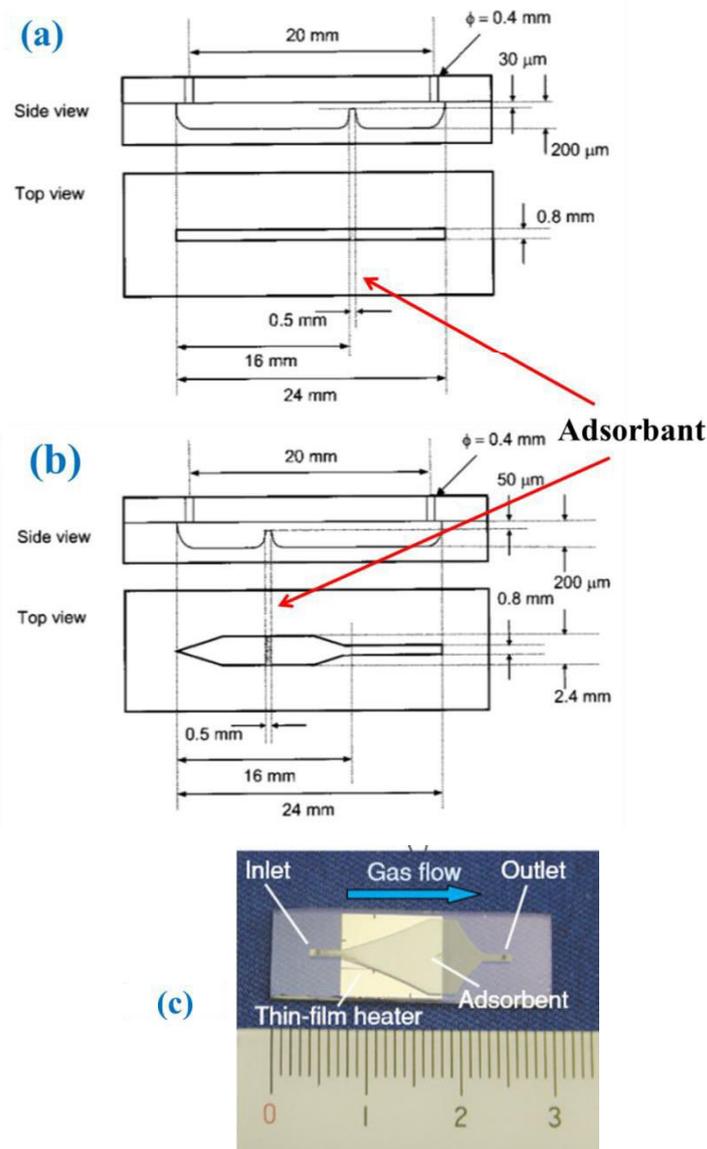


Figure I- 30 Géométries de la cellule de préconcentration : (a) canal droit utilisé dans la première version ; (b) nouvelle géométrie du canal de la cellule de concentration, (c) une photographie de la cellule [152].

Silva et al. (2009) ont proposé un autre type de détection basé sur la variation d'intensité de la lumière réfléchiée lorsque les BTEX gazeux sont présents dans le tube de détection qui contient une fibre optique revêtue d'un film polymère sensible. La variation de l'intensité est proportionnelle à la quantité de BTEX présent à l'intérieur du tube. Les caractéristiques évoquées par les auteurs concernent la grande stabilité du capteur ainsi que l'absence des interférences électromagnétiques. En outre, ce capteur permet la détection *in situ* rapide, précise et continue des composés toxiques tels que le benzène. La conception du capteur est présentée dans la Figure I-31. Il est essentiellement constitué d'un système de concentration de longueur 12 cm et d'une cellule de détection de longueur 7,2 cm. Les BTEX sont injectés

sous forme liquide dans la cellule de concentration puis sont vaporisés lors du chauffage. Les BTEX gazeux sont ensuite transmis vers la colonne à verre qui contient une couche de PDMS pour les processus d'adsorption et de désorption, et enfin le tube de détection contient la fibre sensible revêtue d'un film à caractéristique optique. Une limite de détection de 2,5 ppb pour le benzène a été obtenue à $\lambda = 650 \text{ nm}$ pour un temps d'échantillonnage de 20 min à $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ [154]. Néanmoins, cette méthode ne peut pas être utilisée dans le cas de BTEX gazeux puisque les tests réalisés par les auteurs se basent sur une introduction liquide de l'échantillon.

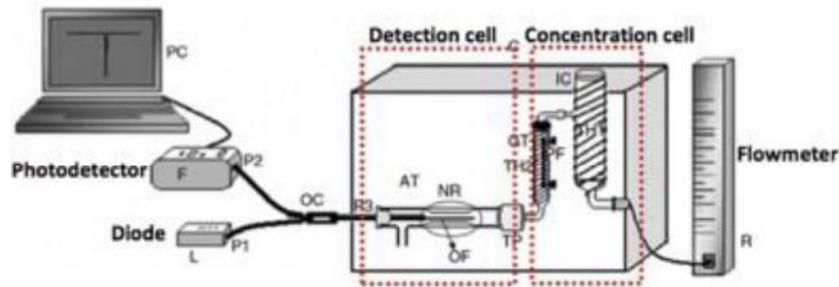


Figure I- 31 Capteur de BTEX basé sur la détection à fibre optique utilisé par Silva *et al.* [154]

Les analyseurs ainsi présentés sont portables permettant la détection et la quantification des BTEX en temps réel allant de la minute à 2 heures sans le recourt à une étape de séparation. Néanmoins, les limites de détection obtenues, à l'exception de celle obtenue par Silva *et al.* (2009), restent 6 à 200 fois supérieure au seuil d'alerte fixé par l'EU en ce qui concerne la qualité de l'air intérieur [34]. Par ailleurs, l'instrument développé par Silva *et al.* présentant la meilleure sensibilité, souffre de problèmes liés à l'humidité qui demeure un interférent principal qui fausse les résultats et affecte la répétabilité des mesures.

I.5.3.2.b) Les analyseurs impliquant une étape de séparation

Il existe un grand nombre de systèmes miniaturisés utilisant la chromatographie gazeuse pour la quantification des BTEX gazeux. Ces systèmes sont issus essentiellement d'un développement de laboratoire et sont regroupés dans le Tableau I- 8. Ils sont équipés par des détecteurs miniaturisés classiquement employés en chromatographie gazeuse (μFID , μTCD , mini-PID) ou par d'autres capteurs chimiques qui reposent sur des interactions physico-chimiques pour détecter les BTEX. Dans ce contexte trois types d'analyseurs seront présentés (SAW, QCM et MOX), tout étant été développés au laboratoire.

Les GC portables équipés d'un détecteur classique miniaturisé se sont largement développés durant les deux dernières décennies. Le FID est reconnu comme un détecteur universel capable de détecter des composés organiques volatiles et dont la réponse fournie est fiable.

Afin de fonctionner correctement, ce détecteur nécessite un grand débit de H₂ et d'air pour la production d'une flamme faisant de sa miniaturisation un réel défi. Malgré des limites majeures pour un appareil destiné à l'analyse sur site comme la nécessité d'une source de H₂, quelques tentatives de miniaturisation ont été reportées. Ji *et al.* (2005) [155] ont ainsi miniaturisé un FID et l'ont intégré dans un système formé d'un injecteur de type « *split/splitless* » et d'une colonne analytique pour l'analyse des BTEX dans l'eau ; le tout ayant un poids total de 4 kg (Figure I- 32). L'hydrogène était également le gaz vecteur et le débit d'élution était fixé à 1 mL.min⁻¹. Le débit de l'H₂ pour l'obtention de la flamme était égal à 15 mL.min⁻¹. Néanmoins, la limite de détection pour le benzène obtenue avec leur système fut assez décevante puisque de l'ordre de 320 ppb [156].

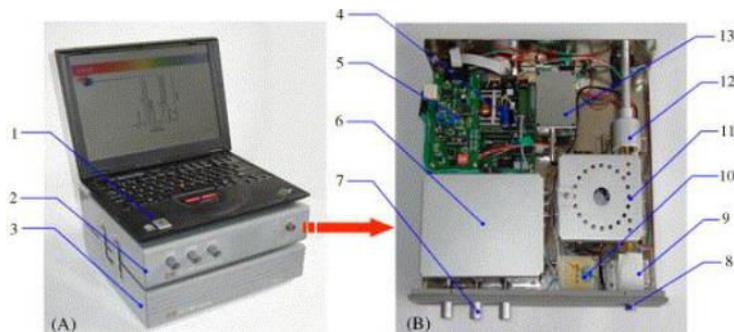


Figure I- 32 Photo du GC-micro FID GC 190 développé par Ji *et al.* [156] : (1) ordinateur portable (2) GC190; (3) alimentation électrique et gazeuse; (4) tableau de commande pour le circuit de microprocesseur; (5) tableau de commande du circuit de gaz ; (6) contrôle pneumatique; (7) bouton de réglage de débit de gaz; (8) port d'injection ; (9) entrée capillaire *split/splitless* ; (10) alimentation haute tension ; (11) colonne capillaire; (12) détecteur μ FID; (13) amplificateur du signal du μ FID.

Le TCD (détecteur à conductivité thermique continue) a intéressé les scientifiques en tant que détecteur portable capable d'être intégré dans les systèmes miniaturisés pour la détection des BTEX dans l'air. Un GC miniaturisé d'un poids total de 1,8 kg développé par Garg *et al.* a été récemment reporté (2015) [157] (Figure I- 33a).

Le système est formé d'un préconcentrateur rempli d'un seul type d'adsorbant, d'une colonne préparée selon la technologie MEMS à base de silicium (systèmes microélectromécaniques) et

d'un détecteur TCD miniaturisé. L'échantillonnage est assuré grâce à une pompe reliée à une électrovanne multivoies dont le volume total échantillonné est de 10 mL. L'hélium a été choisi comme un gaz vecteur à un débit de $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et le temps total d'une seule acquisition est inférieur à 5 minutes (Figure I- 33b).

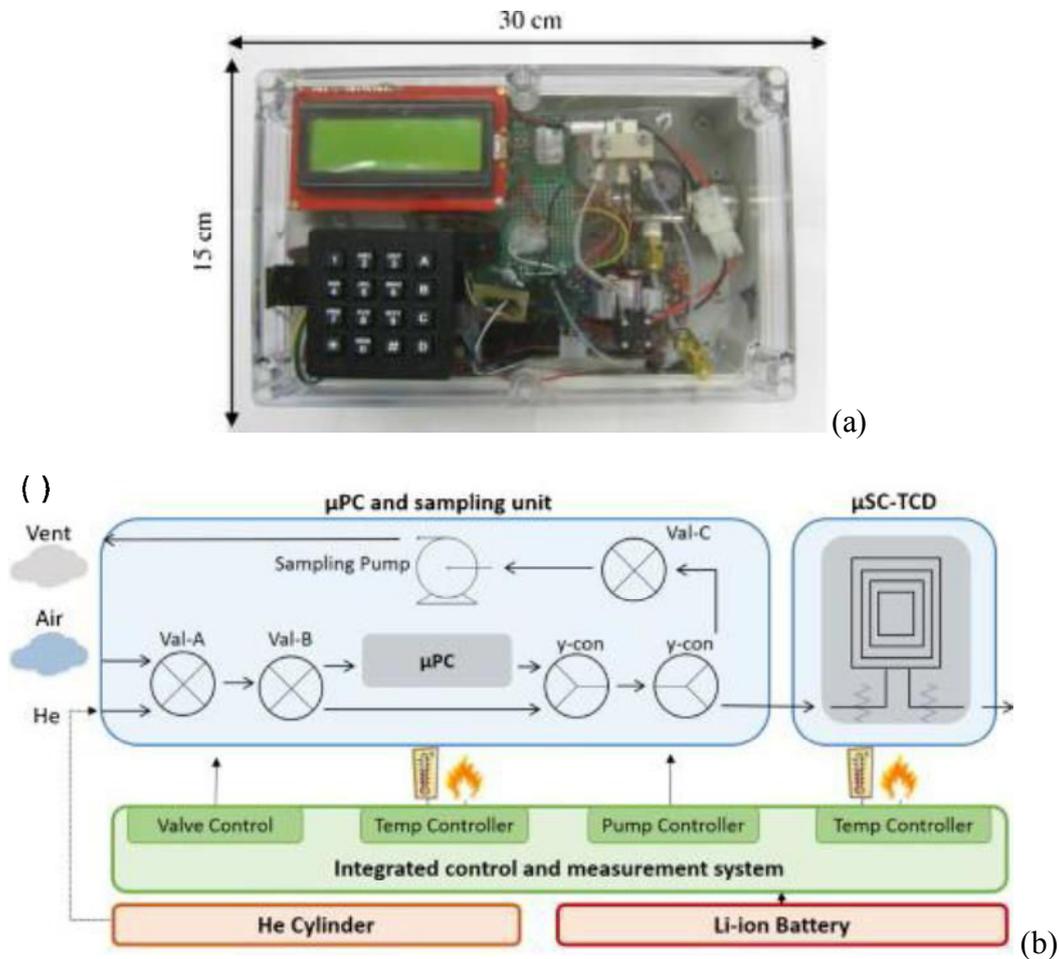


Figure I- 33 Vue générale du GC-TCD dénommé Zebra GC rapporté par Garg *et al.* 2015 [157] (a) ; mode de fonctionnement du système (b) qui est formé d'un préconcentrateur et d'une colonne de séparation et d'un TCD.

La rapidité et la simplicité de ce système le rend parfaitement adapté pour une utilisation sur le terrain néanmoins la limite de détection de benzène obtenue (32 ppb) reste 20 fois plus élevée que celle fixée par la directive européenne (1,6 ppb). Cette limite de détection élevée s'explique à la fois par la faible quantité d'adsorbant présente dans le préconcentrateur mais aussi par la faible sensibilité du détecteur TCD.

Le PID est parmi les détecteurs les plus attrayants pour les GC portables notamment pour les instruments analytiques destinés à la détection de familles de polluants dans l'air.

La simplicité de sa mise en œuvre ainsi que sa disponibilité sous forme miniaturisée sont des critères de choix pour les GC portables. Jian *et al.* (2013) [158] ont ainsi développé un GC compact équipé d'un mini-PID ayant un poids total de 3 kg (Figure I- 34a). Le système est formé d'un préconcentrateur à plusieurs lits d'adsorbants, d'une colonne analytique commercialement disponible et d'un mini-PID. L'air ambiant purifié sur un adsorbant a été choisi comme gaz vecteur à un débit de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les auteurs ont optimisé le débit dans le mini-PID par ajout d'un gaz additionnel juste avant l'entrée de l'échantillon dans le détecteur ; un débit de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ sembla ainsi être un optimum. Finalement, les BTEX ont été séparés sur une colonne apolaire en 5 minutes suite à une préconcentration d'un litre d'air ambiant selon le mode de fonctionnement représenté en Figure I- 34b. La limite de détection obtenue fut égale à 0,02 ppb pour le benzène.

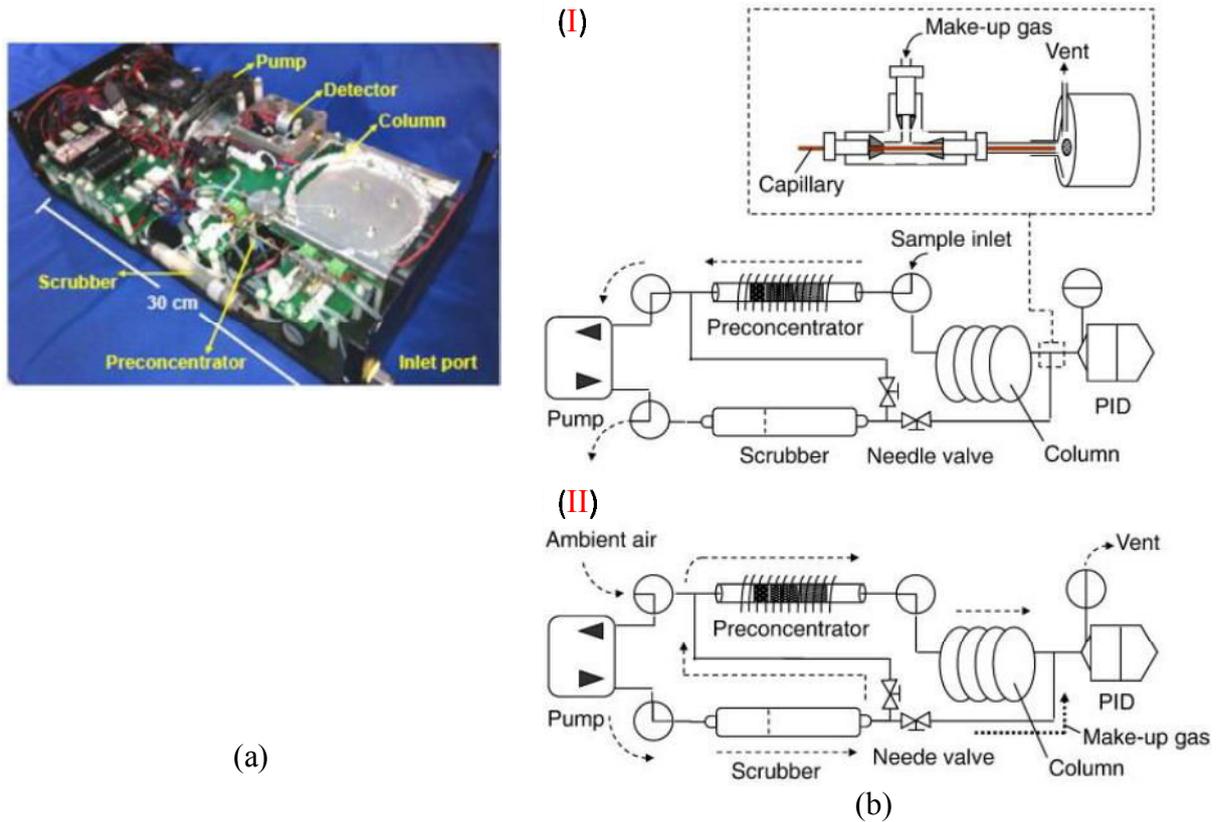


Figure I- 34 GC PID compact développé par Jian *et al.* 2013 [158] (a) ; mode de fonctionnement du système (b) lors de l'échantillonnage (I) et de l'injection (II).

L'utilisation d'air ambiant purifié comme gaz vecteur peut être une solution intéressante pour rendre un système ultra-portable. Cependant, un des inconvénients majeur de la substitution d'un gaz inerte par l'air ambiant purifié en tant que gaz vecteur est la présence d'oxygène. Ce dernier peut endommager dramatiquement la colonne apolaire par dégradation de sa phase stationnaire provoquant par la suite une perte de sensibilité à long terme [159].

Tableau I- 8 Revues non-exhaustives sur quelques méthodes chromatographiques équipées d'un détecteur miniaturisé issus essentiellement d'un développement en laboratoire.

Références	Dimensions L × l × p (cm)	Conditions volume d'échantillonnage (mL)	Colonne	Détecteur	Poids (kg)	Gaz vecteur	Débit de gaz vecteur (mL.min ⁻¹)	LDD du benzène (ppb) ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Temps d'un cycle (minutes)
Ji <i>et al.</i> 2005 [156]	31 × 28 × 7,5	Injecteur <i>Split/splitless</i> SPME	SPB-5- (7,5 m × 0,25 mm × 0,25 μm)	μ -FID	4	Hydrogène	16 (15 pour détecteur)	320 (1041,4)	3
Garg <i>et al.</i> 2015 [157]	30 × 15 × 10	PC par technologie MEMS mono adsorbant (10 mL)	préparée PDMS- (2 m × 0,24 mm × 70 μm)	μ TCD	1,8	Hélium	3	32 (104,1)	4,4
Jian <i>et al.</i> 2013 [158]	30 × 17 × 8	PC à plusieurs couches adsorbant (1000 mL)	DB 1- (6 m × 0,5 mm × 0,25 μm)	mini-PID	3	Air ambiant purifié	21 (20 pour gaz additionnel)	0,02 (0,06)	15
Lu <i>et al.</i> 2003 [160]	33 × 32 × 10	PC à plusieurs couches d'adsorbant relié à une vanne 6 voies (1000 mL)	RTX-1 (4,5 m × 0,25 mm × 0,5 μm) RTX-200 (4,5 m × 0,25 mm × 0,25 μm)	SAW	n.s.	Air ambiant purifié	4	< 10 (<32,5)	10
Kumar <i>et al.</i> 2015 [161]	n.s.	Sur la couche sensible du capteur à un volume total entre 2,5 et 50 mL	Pas de colonne de séparation	QCM	n.s.	Air ambiant purifié	750	35000 (11,39 × 10 ⁴) (toluène)	15
Zampolli <i>et al.</i> 2009 [162]	n.s.	PC formé d'un seul type d'adsorbant (2750 mL)	50 cm de colonne fabriquée selon la technologie MEMS remplie par Carbograph 2+ 0,2% carbowax	MOX Semi- conducteur	n.s.	Air ambiant purifié	15	0,1 (0,32)	60

PC: préconcentrateur

n.s.: non spécifié par les auteurs

MOX: "metal oxide sensor" (capteur à oxydes métalliques)

I.5.3.3. Les capteurs miniaturisés

La miniaturisation des capteurs pour la détection de polluants s'est grandement développée durant la dernière décennie recourant à de nouvelles méthodologies afin de rendre les systèmes chromatographiques plus compacts et cette fois ultra-portables.

Les capteurs ainsi utilisés pour la détection des BTEX reposent essentiellement sur les interactions physico-chimiques entre le capteur et les espèces chimiques. Les capteurs à onde acoustique de surface ou SAW, les microbalances à cristal de quartz ou QCM et les capteurs à oxydes métalliques sont parmi les plus étudiés. L'ensemble de ces capteurs sont composés de deux parties essentielles (cf. Figure I- 35) : la première concerne la réception appelée aussi élément de reconnaissance moléculaire ou couche sensible. Il s'agit de la partie qui transforme l'information chimique en une forme de signal ou d'énergie mesurable. Cette réception peut être soit physique (ce sont typiquement les capteurs basés sur les mesures d'absorbance, de l'indice de réfraction, de la modification de masse, ...), soit chimique (systèmes où il y a une réaction chimique avec l'échantillon à analyser qui donne naissance à un signal). La deuxième partie est la transduction, c'est à dire la partie qui concerne la transformation du signal ou de l'énergie obtenue précédemment en un signal exploitable. Les différents principes de la transduction d'un capteur chimique sont très nombreux : optiques, électrochimique, mécanique ou thermoélectriques [163].

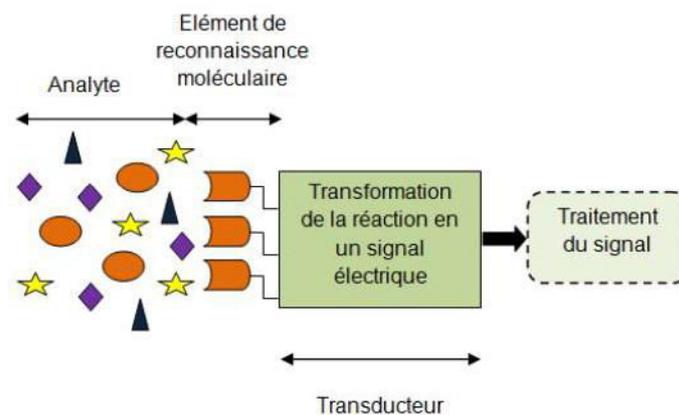


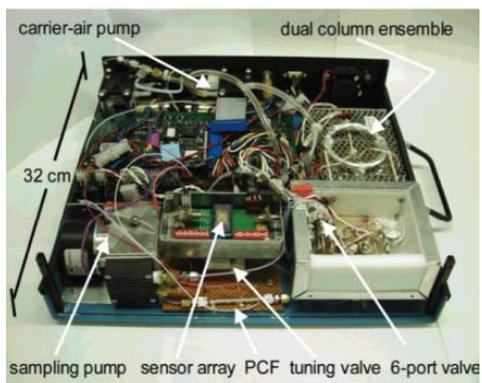
Figure I- 35 Schéma de principe d'un capteur

I.5.3.3.a) SAW

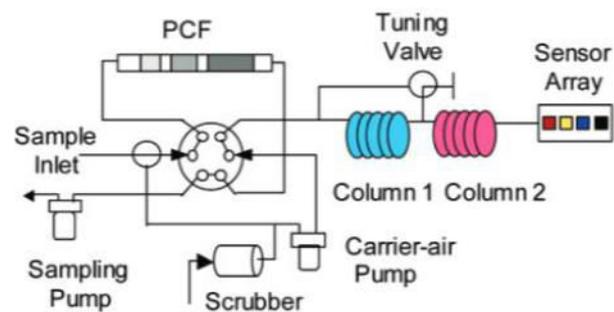
Le mode de fonction d'un capteur à onde acoustique de surface ou SAW (*Surface Acoustic Wave*) se base sur le principe de la propagation surfacique de l'onde Rayleigh. Il est formé de

deux électrodes interdigitées, à savoir une électrode transmettrice et une électrode réceptrice. Les deux électrodes sont reliées à la surface d'un cristal piézoélectrique qui est recouvert d'une fine couche de polymère. Un voltage de type radiofréquence est appliqué au transmetteur qui à son tour produit des déformations au niveau de la couche de polymère. Ces déformations provoquent la génération d'une onde acoustique traversant ainsi la distance entre l'émetteur et le récepteur. Arrivant au niveau du récepteur, cette énergie mécanique est retransformée en énergie radiofréquence. L'adsorption et la désorption du gaz vont affecter la propagation de l'onde générée sur la couche du polymère ce qui va créer un décalage de signal entre l'entrée et la sortie du capteur. Ce décalage est ainsi détecté et enregistré sous forme d'une onde radiofréquence [164].

Lu *et al.* ont présenté en 2003 [160] un GC portable (Figure I- 36a) équipé d'un ensemble de capteurs à onde acoustique de surface (SAW). L'air ambiant purifié sur une cartouche d'adsorbant a été utilisé en tant que gaz vecteur à un débit de $4,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ tandis que la collection d'échantillon a été réalisée à $180 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 5,5 minutes dans un tube contenant plusieurs lits d'adsorbants. Les BTEX ainsi piégés furent thermodésorbés et séparés sur deux colonnes analytiques consécutives avant d'être détectés par le capteur SAW qui avait une limite de détection inférieure à 10 ppb [160] (Figure I- 36b).



(a)



(b)

Figure I- 36 Photo du GC portable développé par Lu *et al.* (2003) (a) ; principaux composants du GC équipé d'un ensemble de capteurs (b) [160].

La limite de détection de ce type de capteur peut être améliorée en augmentant la quantité d'analyte adsorbée sur la couche de polymère. En revanche, la sélectivité est affectée par la nature du polymère utilisé, qui pourrait à son tour être améliorée par l'ajout de fonctions

spécifiques au polymère permettant par la suite la création des interactions sélectives avec les analytes ciblés.

I.5.3.3.b) QCM

Le capteur microbalance à cristal de quartz ou QCM appartient également à la famille des capteurs de type piézoélectrique dont le matériau responsable de la détection est le quartz. Reposant sur le même principe des électrodes qui sont placées de part et d'autre du substrat, la différence de masse observée entre l'adsorption et la désorption des molécules de gaz sur la surface du quartz génère un décalage de la radiofréquence initiale du quartz selon l'équation de Sauerbrey suivante (I-9).

$$\Delta f = -\frac{C f_0^2 \Delta m}{A} \quad (\text{I-9})$$

où A est l'aire de la couche sensible, C une constante de sensibilité en masse équivalant à $4.816 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s g}^{-1}$ et f la fréquence d'oscillation du quartz, f_0 la fréquence de résonance du quartz (Hz) et Δm la différence de masse avant et après adsorption (g).

L'augmentation de la sensibilité du capteur vis-à-vis d'un analyte donné est réalisée par l'ajout d'une couche de matériau adapté. Dans le cas d'utilisation en tant que capteurs chimiques, la surface résonante est une couche fine de polymère qui favorise l'adsorption des molécules ciblées.

Kumar *et al.* [161] ont testé ce type de capteur pour la détection du toluène. La phtalocyanine dopée au cuivre commercialement disponible a été utilisée en tant que couche sensible pour détecter le toluène. Cette substance, sans aucun traitement ultérieur, a été déposée sur le cristal sous forme d'une couche fine d'épaisseur 400 nm. Le montage expérimental utilisé est représenté en Figure I- 37.

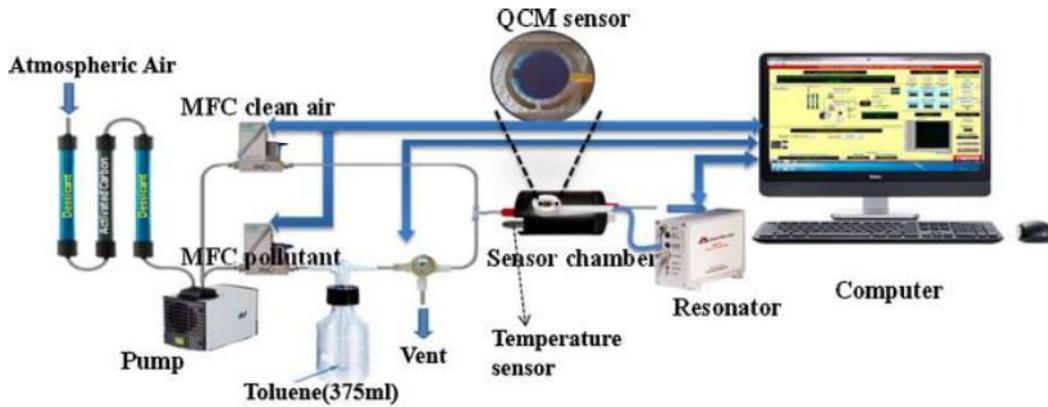


Figure I- 37 Dispositif expérimental pour la détection du toluène en utilisant un capteur de type QCM utilisé par Kumar *et al.* [161].

Malgré la possibilité de détecter le toluène par voie directe, la sélectivité, la sensibilité ainsi que le débit d'élution ($750 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) restent des inconvénients majeurs pour ce type de capteur.

I.5.3.3.c) Les capteurs à oxydes métalliques (MOX)

Les capteurs à oxydes métalliques sont quant à eux largement utilisés dans l'industrie grâce à leur robustesse, leur faible poids, leur simplicité et leur temps de réponse relativement court. Ils sont notamment utilisés pour la détection du CO et du NO_2 à l'état de traces. Plus récemment, le domaine d'application de ce type de capteurs a été élargi et d'autres polluants ont été ciblés notamment les COV [165]. Le mode de fonctionnement de ce type de capteur repose sur des interactions réversibles entre les molécules gazeuses et la surface d'un métal semi-conducteur dont la force d'interactions est fortement dépendante des composants chimiques employés, de la température et de l'humidité [166]. En revanche, ce type de détecteur est particulièrement sensible à l'humidité qui affecte sa sensibilité et peut altérer sa répétabilité. Afin de retrouver ses performances initiales, un chauffage à une température supérieure à 400°C est nécessaire.

Zampolli *et al.* [162] ont rapporté la mise en place d'un mini-GC équipé d'un capteur à oxydes métalliques comme le représente la Figure I-38. Les BTEX sont préconcentrés, thermodésorbés puis séparés sur une colonne fabriquée selon la technologie MEMS. Suite à un échantillonnage pendant 55 minutes à $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et une désorption à $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ par l'air ambiant purifié, une limite de détection de 0,1 ppb a été calculée. Néanmoins, le temps nécessaire pour atteindre cette faible limite de détection reste un obstacle lors d'une investigation sur le terrain où des réponses rapides sont nécessaires (quelques minutes).

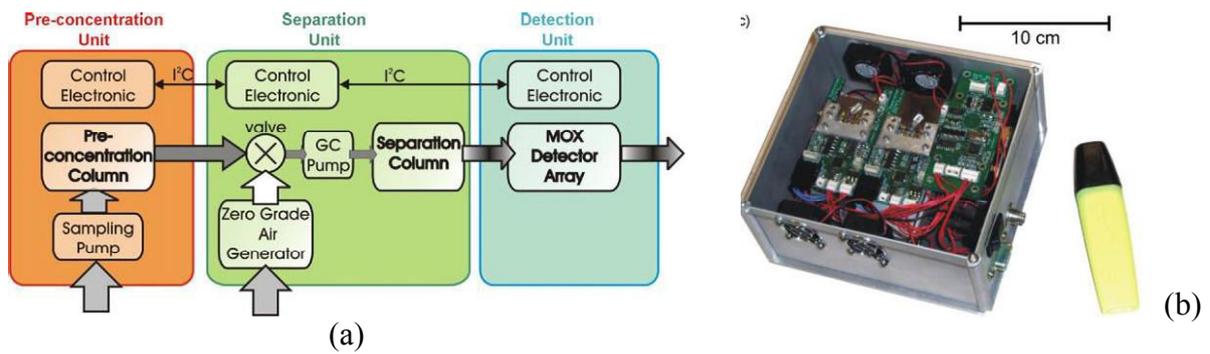


Figure I- 38 Schéma descriptif du miniGC formé d'un préconcentrateur, d'une unité de séparation et d'une unité détection assurée par un capteur à oxydes métalliques (a) ; photographie du mini GC assemblé (b) [162].

I.5.3.3.d) La technologie MEMS

Les tentatives de miniaturiser la chromatographie gazeuse ne cessent pas de se perfectionner. Afin de surmonter les limitations des techniques classiques notamment au niveau de la portabilité et du temps d'analyse, plusieurs équipes de recherche ont recouru à la technologie MEMS (*microelectromechanical systems*). Parmi les techniques MEMS utilisées, la gravure ionique réactive profonde (DRIE) est particulièrement intéressante. Elle consiste à graver des canaux de dimensions allant du nanomètre au micromètre sur divers types de matériaux (silicium, métal, polymère ou céramique) en utilisant un masque et une résine photosensible. Dans ce contexte de nombreuses micro-GC ont été reportées [167–171]. La technologie DRIE a été employée pour la réalisation de diverses parties du GC à savoir, le préconcentrateur, la colonne analytique de séparation ainsi que l'élément chauffant et le détecteur.

Lu *et al.* (2005) ont par exemple rapporté la fabrication d'un micro GC dont tous les éléments furent fabriqués selon la technologie MEMS [167]. La colonne analytique contenait du PDMS comme phase stationnaire et le détecteur était un assemblage de quatre capteurs chimiques préparés par la même équipe (cf. Figure I- 39).

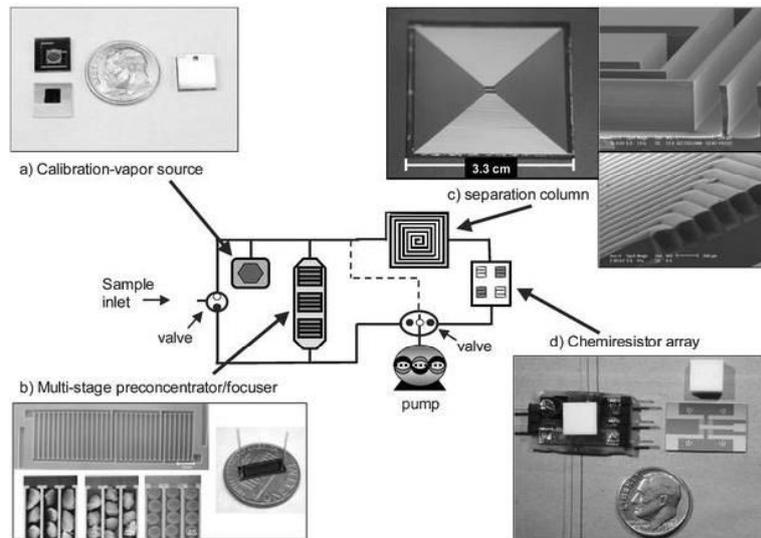


Figure I- 39 Schéma détaillé des différentes parties de micro GC fabriquées selon la technologie MEMS : (a) la source de calibration ; (b) le préconcentrateur à plusieurs lits d'adsorbants ; (c) la colonne de séparation et (d) un capteur chimique pour la détection [167].

Ce micro-GC a été testé avec un mélange de 11 composés organiques volatils échantillonnés à $5,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 50 minutes et détectés 1,5 minutes après l'injection. La limite de détection calculée variait entre 5 et 10 ppb selon le composé.

Nathan Wardl *et al.* (2012) ont quant à eux présenté également un micro-GC fabriqué entièrement sur une puce en silicium par la technique DRIE [168]. La Figure I- 40a en est une représentation schématique.

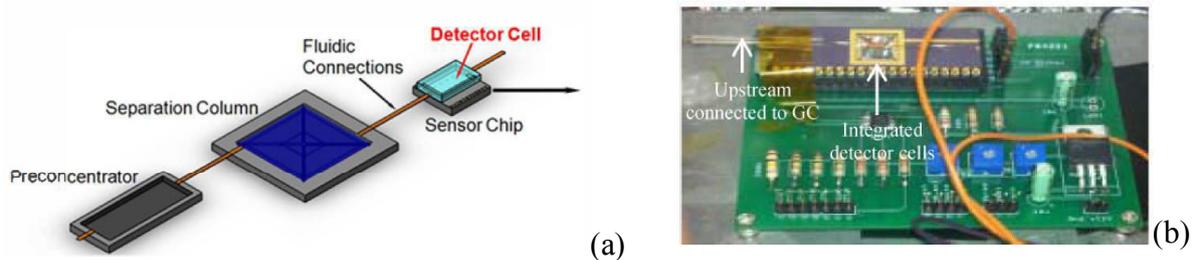


Figure I- 40 Représentation schématique du micro-GC développée par Nathan Wardl *et al.* 2012 [168] .

Le système de la Figure I- 40b a été testé avec un mélange de quatre COV y compris le toluène dont les concentrations variaient entre 200 et 500 ppm. L'injection des COV dans le micro GC fut réalisée par un système externe et ils furent élués par l'hélium à un débit de $1,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le temps de réponse fut inférieur à la minute.

Enfin, **Zellers *et al.*** (2014) [171] ont reporté récemment un prototype d'un micro-GC dédié à la détection des marqueurs de l'explosif TNT (2,4,6 trinitrotoluène) et dont les principaux constituants furent fabriqués sur une puce en silicium par DRIE (cf. Figure I- 41). Le prototype faisait 33 cm de longueur, 29 cm de largeur et 13 cm de hauteur et pesait 5,4 kg. Le préconcentrateur contenait 2,4 mg de Carboxpack B (un adsorbant), la colonne faisait 1 m de longueur, la phase stationnaire était formée de PDMS et les détecteurs étaient de nature chimique. Les limites de détection calculées suite à une préconcentration d'un litre d'échantillon pendant 22 secondes et d'une élution par 3 mL.min⁻¹ d'air ambiant purifié étaient égales à 0,06 ppb pour le 2,6 dinitrotoluène (une impureté moins persistante dans le TNT), 0,3 ppb pour le 2,4 dinitrotoluène (une impureté importante du TNT) et 0,12 ppb pour le 2,3-diméthyl-1,4-dinitrobutane qui est un traceur du TNT.

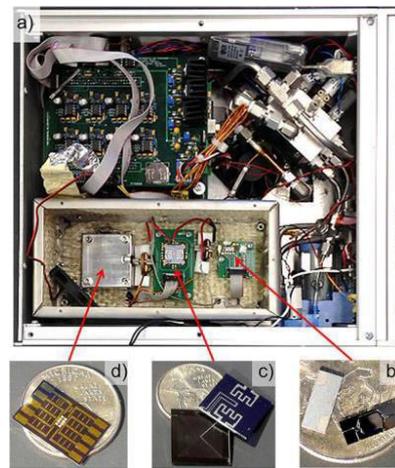


Figure I- 41 Photographies du micro GC dénomés INTREPID (a) ; du préconcentrateur (b) ; de la colonne fabriquée (c) et des capteurs chimiques pour la détection (d) [171].

Ces micro-GC fabriqués sur puce de silicium présentent l'avantage d'être miniatures, très compacts, ultra portables et très peu consommateurs en termes de gaz vecteurs. Néanmoins, cette technologie présente des limitations majeures notamment au niveau de l'étape de détection. Les capteurs chimiques ainsi employés pour la quantification des polluants souffrent d'une instabilité dans le temps et manquent de sensibilité comparés aux méthodes de détection classiquement déployées dans les systèmes chromatographiques. En outre, les procédures de fabrication des différentes parties du système sont très longues, compliquées ; les phases stationnaires introduites dans les colonnes gravées présentent également une hétérogénéité importante.

I.6. Objectifs de ce travail

Compte tenu du grand intérêt suscité pour la mesure et la surveillance des BTEX en air intérieur ainsi que les nouvelles réglementations françaises établies à propos de la mesure du benzène dans les établissements recevant le public, le but de ce travail est de développer une nouvelle méthode analytique qui peut mener à un dispositif miniaturisé ultra-portable pour la détection des BTEX.

La revue de la littérature montre que la chromatographie gazeuse demeure la méthodologie la plus adaptée pour la détection des BTEX gazeux en raison de sa sensibilité, de sa précision et de sa capacité à séparer les BTEX des autres COV. Néanmoins, les appareils chromatographiques de laboratoire caractérisés par une limite de détection faible souffrent d'un prix élevé et d'un encombrement volumique important limitant par la suite leur déplacement. Parmi les instruments transportables, la plupart sont des chromatographes davantage compacts mais malheureusement ils consomment beaucoup de gaz vecteur ce qui oblige l'utilisateur à transporter un gros cylindre de gaz.

Les objectifs de ce travail sont donc multiples. Il s'agit de développer une méthode analytique permettant d'avoir **une autonomie élevée** tout en réduisant la consommation du gaz vecteur à **quelques mL.min⁻¹** car il apparaît totalement incongru d'avoir un instrument miniaturisé de quelques kg qui nécessite la présence d'un cylindre de gaz de plusieurs dizaines de kg pour son fonctionnement. Il s'agira également d'obtenir **une résolution temporelle inférieure à 10 minutes** sans et avec une étape de préconcentration. En outre, la limite de détection visée dans les deux cas doit être inférieure à la ppb pour les composés d'intérêt, à savoir le benzène et le toluène, une valeur suffisante pour répondre aux exigences de la nouvelle réglementation qui obligera à détecter une concentration de benzène égale à 1,6 ppb ($5 \mu\text{g.m}^{-3}$) en 2018. Finalement, la méthode analytique développée devra mener à un prototype idéalement automatisé dont le poids total sera **inférieur à 6 kg** en incluant la bouteille de gaz vecteur ce qui facilitera son transport sur le terrain pour réaliser des mesures de concentrations de BTEX en temps réel.

Références

- [1] OMS | Pollution de l'air à l'intérieur des habitations, WHO. (n.d.). <http://www.who.int/features/qa/indoor-air-pollution/fr/> (accessed October 18, 2015).
- [2] OQAI, Campagne nationale: Etat de la qualité de l'air dans les logements français, l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, 2006.
- [3] N.E. Klepeis, W.C. Nelson, W.R. Ott, J.P. Robinson, A.M. Tsang, P. Switzer, J.V. Behar, S.C. Hern, W.H. Engelmann, others, The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): a resource for assessing exposure to environmental pollutants, *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 11 (2001) 231–252.
- [4] ASHRAE, Standard 55 | ashrae.org, (n.d.). <https://www.ashrae.org/resources--publications/bookstore/standard-55> (accessed January 27, 2016).
- [5] R.J. de Dear, G.S. Brager, Thermal comfort in naturally ventilated buildings: revisions to ASHRAE Standard 55, *Energy Build.* 34 (2002) 549–561. doi:10.1016/S0378-7788(02)00005-1.
- [6] D.J. Clements-Croome, H.B. Awbi, Z. Bakó-Biró, N. Kochhar, M. Williams, Ventilation rates in schools, *Build. Environ.* 43 (2008) 362–367. doi:10.1016/j.buildenv.2006.03.018.
- [7] Circulaire du 09/08/78 relative à la révision du règlement sanitaire départemental type | AIDA, (n.d.). http://www.ineris.fr/aida/consultation_document/8513 (accessed November 4, 2015).
- [8] L. Chatzidiakou, D. Mumovic, A.J. Summerfield, What do we know about indoor air quality in school classrooms? A critical review of the literature, *Intell. Build. Int.* 4 (2012) 228–259. doi:10.1080/17508975.2012.725530.
- [9] M. Santamouris, A. Synnefa, M. Assimakopoulos, I. Livada, K. Pavlou, M. Papaglastra, N. Gaitani, D. Kolokotsa, V. Assimakopoulos, Experimental investigation of the air flow and indoor carbon dioxide concentration in classrooms with intermittent natural ventilation, *Energy Build.* 40 (2008) 1833–1843. doi:10.1016/j.enbuild.2008.04.002.
- [10] C. Godwin, S. Batterman, Indoor air quality in Michigan schools, *Indoor Air.* 17 (2007) 109–121.
- [11] O. Seppänen, W.J. Fisk, Q.H. Lei, Ventilation and performance in office work, *Indoor Air.* 16 (2006) 28–36.
- [12] P. Wargocki, The Effects of Ventilation in Homes on Health, *Int. J. Vent.* 12 (2013) 101–118. doi:10.5555/2044-4044-12.2.101.
- [13] M.J. Mendell, G.A. Heath, Do indoor pollutants and thermal conditions in schools influence student performance? A critical review of the literature, *Indoor Air.* 15 (2005) 27–52.
- [14] S. Petersen, K.L. Jensen, A.L.S. Pedersen, H.S. Rasmussen, The effect of increased classroom ventilation rate indicated by reduced CO₂ concentration on the performance of schoolwork by children, *Indoor Air.* (2015) n/a–n/a. doi:10.1111/ina.12210.
- [15] I. Knez, C. Kers, Effects of Indoor Lighting, Gender, and Age on Mood and Cognitive Performance, *Environ. Behav.* 32 (2000) 817–831. doi:10.1177/0013916500326005.
- [16] I. Knez, Effects of indoor lighting on mood and cognition, *J. Environ. Psychol.* 15 (1995) 39–51. doi:10.1016/0272-4944(95)90013-6.
- [17] T. Hwang, J.T. Kim, Effects of Indoor Lighting on Occupants' Visual Comfort and Eye Health in a Green Building, *Indoor Built Environ.* 20 (2011) 75–90. doi:10.1177/1420326X10392017.
- [18] A. Demir, A.P.D.N. Konan, Impact of Daylighting on Student and Teacher Performance, *J. Educ. Instr. Stud. WORLD.* (2013) 1.

- [19] F. de Blay, F. Lieutier-Colas, P. Krieger, S. Casel, G. Pauli, Asthme, allergie et polluants de l'habitat (à l'exception du tabac), *Rev. Fr. Allergol. Immunol. Clin.* 40 (2000) 193–215. doi:10.1016/S0335-7457(00)80008-8.
- [20] C. Dassonville, C. Mandin, S. Kirchner, Pollutions à l'intérieur des espaces clos : sources, niveaux et impact sanitaire. Volet 1 : contaminants biologiques, *Arch. Mal. Prof. Environ.* 75 (2014) 433–441. doi:10.1016/j.admp.2014.05.004.
- [21] L. Schriver-Mazzuoli, La pollution de l'air intérieur - Sources. Effets sanitaires. Ventilation: Sources. Effets sanitaires. Ventilation, Dunod, 2009.
- [22] H. Baysson, M. Tirmarche, G. Tymen, S. Gouva, D. Caillaud, J.C. Artus, A. Vergnenegre, F. Ducloy, D. Laurier, Exposition domestique au radon et risque de cancer du poumon: Les résultats d'une étude épidémiologique menée en France, *Rev. Mal. Respir.* 22 (2005) 587–594. doi:10.1016/S0761-8425(05)85611-6.
- [23] C. Dassonville, C. Mandin, S. Kirchner, Pollutions à l'intérieur des espaces clos : sources, niveaux et impact sanitaire. Volet 2 : polluants chimiques, *Arch. Mal. Prof. Environ.* 75 (2014) 594–606. doi:10.1016/j.admp.2014.07.057.
- [24] P. Gehr, C. Mühlfeld, B. Rothen-Rutishauser, F. Blank, *Particle-Lung Interactions*, Second Edition, CRC Press, 2009.
- [25] M. Vincent, C. Chemarin, Impact sanitaire de la pollution particulaire minérale à l'intérieur des locaux, *Rev. Mal. Respir.* 28 (2011) 496–502. doi:10.1016/j.rmr.2010.10.033.
- [26] A. McDonagh, M.A. Byrne, The influence of human physical activity and contaminated clothing type on particle resuspension, *J. Environ. Radioact.* 127 (2014) 119–126. doi:10.1016/j.jenvrad.2013.10.012.
- [27] G. Meng, Z. Nie, Y. Feng, X. Wu, Y. Yin, Y. Wang, Typical halogenated persistent organic pollutants in indoor dust and the associations with childhood asthma in Shanghai, China, *Environ. Pollut.* 211 (2016) 389–398. doi:10.1016/j.envpol.2015.12.006.
- [28] P.B. Kurt-Karakus, Determination of heavy metals in indoor dust from Istanbul, Turkey: Estimation of the health risk, *Environ. Int.* 50 (2012) 47–55. doi:10.1016/j.envint.2012.09.011.
- [29] H.I. Inyang, S. Bae, Impacts of dust on environmental systems and human health, *J. Hazard. Mater.* 132 (2006) v–vi. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.082.
- [30] W.S. Tunnicliffe, P.S. Burge, J.G. Ayres, Effect of domestic concentrations of nitrogen dioxide on airway responses to inhaled allergen in asthmatic patients, *The Lancet.* 344 (1994) 1733–1736. doi:10.1016/S0140-6736(94)92886-X.
- [31] M. Lippmann, HEALTH EFFECTS OF OZONE A Critical Review, *JAPCA.* 39 (1989) 672–695. doi:10.1080/08940630.1989.10466554.
- [32] S. Gauthier, B. Liu, G. Huebner, D. Shipworth, Investigating the effect of CO₂ concentration on reported thermal comfort, in: J. Scartezzini (Ed.), *Proc. CISBAT 2015 Int. Conf. Future Build. Dist. Sustain. Nano Urban Scale* Eds Scartezzini J- Al, InfoScience, 2015: pp. 315–320. <http://eprints.soton.ac.uk/381850/> (accessed November 2, 2015).
- [33] P.T.B.S. Branco, M.C.M. Alvim-Ferraz, F.G. Martins, S.I.V. Sousa, Children's exposure to indoor air in urban nurseries-part I: CO₂ and comfort assessment, *Environ. Res.* 140 (2015) 1–9. doi:10.1016/j.envres.2015.03.007.
- [34] Directive n° 1999/13/CE du 11/03/99 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations | AIDA, (n.d.). http://www.ineris.fr/aida/consultation_document/1015 (accessed November 3, 2015).

- [35] SCALE Technical Working Group on Research Needs in Environment and Health, Baseline Report on Research Needs in the frame work of the European Environment and Health Strategy, Brussels, 2004. http://www.brussels-conference.org/Download/Baseline_report_TWG_Research_Needs_fin.pdf.
- [36] A. Cicolella, Les composés organiques volatils (COV) : définition, classification et propriétés, *Rev. Mal. Respir.* 25 (2008) 155–163. doi:10.1016/S0761-8425(08)71513-4.
- [37] X. Zhang, J.A. Arnot, F. Wania, Model for Screening-Level Assessment of Near-Field Human Exposure to Neutral Organic Chemicals Released Indoors, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 12312–12319. doi:10.1021/es502718k.
- [38] J.L. Vignes, G. Andre, F. Kapala, Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux, 10th ed., société chimique de France, 2015. <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm>.
- [39] Benzène (FT 49) - Fiche toxicologique - INRS, (n.d.). http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_49 (accessed January 29, 2016).
- [40] Toluène (FT 74) - Fiche toxicologique - INRS, (n.d.). http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_74 (accessed January 29, 2016).
- [41] Ethylbenzène (FT 266) - Fiche toxicologique - INRS, (n.d.). http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_266 (accessed January 29, 2016).
- [42] Xylènes (FT 77) - Fiche toxicologique - INRS, (n.d.). http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_77 (accessed January 29, 2016).
- [43] N. Durana, M. Navazo, M.C. Gómez, L. Alonso, J.A. García, J.L. Ilardia, G. Gangoiti, J. Iza, Long term hourly measurement of 62 non-methane hydrocarbons in an urban area: Main results and contribution of non-traffic sources, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 2860–2872. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.01.005.
- [44] I. Filella, J. Peñuelas, Daily, weekly, and seasonal time courses of VOC concentrations in a semi-urban area near Barcelona, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 7752–7769. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.08.002.
- [45] K.F. Ho, S.C. Lee, H. Guo, W.Y. Tsai, Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong, *Sci. Total Environ.* 322 (2004) 155–166. doi:10.1016/j.scitotenv.2003.10.004.
- [46] B. Capaccioni, M. Martini, F. Mangani, L. Giannini, G. Nappii, F. Prati, Light hydrocarbons in gas-emissions from volcanic areas and geothermal fields, *Geochem. J.* 27 (1993) 7–17. doi:10.2343/geochemj.27.7.
- [47] I.J. Simpson, S.K. Akagi, B. Barletta, N.J. Blake, Y. Choi, G.S. Diskin, A. Fried, H.E. Fuelberg, S. Meinardi, F.S. Rowland, S.A. Vay, A.J. Weinheimer, P.O. Wennberg, P. Wiebring, A. Wisthaler, M. Yang, R.J. Yokelson, D.R. Blake, Boreal forest fire emissions in fresh Canadian smoke plumes: C1-C10 volatile organic compounds (VOCs), CO₂, CO, NO₂, NO, HCN and CH₃CN, *Atmos Chem Phys.* 11 (2011) 6445–6463. doi:10.5194/acp-11-6445-2011.
- [48] P. Baltrėnas, E. Baltrėnaitė, V. Serevičienė, P. Pereira, Atmospheric BTEX concentrations in the vicinity of the crude oil refinery of the Baltic region, *Environ. Monit. Assess.* 182 (2011) 115–127. doi:10.1007/s10661-010-1862-0.
- [49] A. Monod, B.C. Sive, P. Avino, T. Chen, D.R. Blake, F. Sherwood Rowland, Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations

- between the xylenes and ethylbenzene, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 135–149. doi:10.1016/S1352-2310(00)00274-0.
- [50] N.T. Huong Giang, N.T. Kim Oanh, Roadside levels and traffic emission rates of PM_{2.5} and BTEX in Ho Chi Minh City, Vietnam, *Atmos. Environ.* 94 (2014) 806–816. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.05.074.
- [51] La pollution de l'air par le benzène: Observation et statistiques, (n.d.). <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/227/226/pollution-lair-benzene.html> (accessed November 11, 2015).
- [52] Directive n° 98/70/CE du 13/10/98 concernant la qualité de l'essence et des carburants diesel et modifiant la directive 93/12/CEE du Conseil | AIDA, (n.d.). http://www.ineris.fr/aida/consultation_document/1019 (accessed November 11, 2015).
- [53] Le parc automobile français au 1er janvier 2015 - CCFA : Comité des Constructeurs Français d'Automobiles, (n.d.). <http://www.ccfa.fr/Le-parc-automobile-francais-au-1er-148474> (accessed January 27, 2016).
- [54] Y. Hajizadeh, H. Pourzamani, M. Amin, F. Esmaelnejad, Monitoring of benzene, toluene, ethyl benzene, and xylene isomers emission from Shahreza gas stations in 2013, *Int. J. Environ. Health Eng.* 4 (2015) 17. doi:10.4103/2277-9183.157716.
- [55] A. Borbon, Le comportement des hydrocarbures non-méthaniques en zone urbaine : identification et contributions des sources, Lille1, 2002. <http://ori.univ-lille1.fr/notice/view/univ-lille1-ori-164536>.
- [56] J.M. Brignon, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, INERIS. (n.d.). http://www.ineris.fr/rsde/fiches/fiche_benzene_2005.pdf (accessed November 11, 2015).
- [57] J.A. Moulijn, M. Makkee, A.E. van Diepen, *Chemical Process Technology*, John Wiley & Sons, 2013.
- [58] L.-T. Hsieh, H.-H. Yang, H.-W. Chen, Ambient BTEX and MTBE in the neighborhoods of different industrial parks in Southern Taiwan, *J. Hazard. Mater.* 128 (2006) 106–115. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.08.001.
- [59] B. Pekey, H. Yilmaz, The use of passive sampling to monitor spatial trends of volatile organic compounds (VOCs) at an industrial city of Turkey, *Microchem. J.* 97 (2011) 213–219. doi:10.1016/j.microc.2010.09.006.
- [60] D.H. Do, C. Walgraeve, A.N. Amare, K.R. Barai, A.E. Parao, K. Demeestere, H. van Langenhove, Airborne volatile organic compounds in urban and industrial locations in four developing countries, *Atmos. Environ.* 119 (2015) 330–338. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.08.065.
- [61] Z. Zhang, X. Wang, Y. Zhang, S. Lü, Z. Huang, X. Huang, Y. Wang, Ambient air benzene at background sites in China's most developed coastal regions: Exposure levels, source implications and health risks, *Sci. Total Environ.* 511 (2015) 792–800. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.01.003.
- [62] S.E. Manahan, *Environmental Chemistry*, Eighth Edition, CRC Press, 2004.
- [63] D. Mackay, W.-Y. Shiu, K.-C. Ma, S.C. Lee, *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*, Second Edition, CRC Press, 2006.
- [64] OMS | Qualité de l'air ambiant (extérieur) et santé, WHO. (n.d.). <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/fr/> (accessed January 27, 2016).
- [65] D. Kley, *Tropospheric Chemistry and Transport*, *Science*. 276 (1997) 1043–1044. doi:10.1126/science.276.5315.1043.
- [66] R. Atkinson, Our Present Understanding of the Gas-Phase Atmospheric Degradation of Voces, in: I. Barnes, M.M. Kharytonov (Eds.), *Simul. Assess. Chem. Process. Multiph.*

- Environ., Springer Netherlands, Dordrecht, 2008: pp. 1–19. http://link.springer.com/10.1007/978-1-4020-8846-9_1 (accessed November 12, 2015).
- [67] L. Schriver-Mazzuoli, La pollution de l'air intérieur - Sources. Effets sanitaires. Ventilation: Sources. Effets sanitaires. Ventilation, Dunod, 2009.
- [68] K. Saarela, T. Tirkkonen, J. Laine-Ylijoki, J. Jurvelin, M.J. Nieuwenhuijsen, M. Jantunen, Exposure of population and microenvironmental distributions of volatile organic compound concentrations in the EXPOLIS study, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 5563–5575. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.09.031.
- [69] H.-L. Boiteau, Air pollution due to «Do-it-yourself» activities at home, *Aerobiologia.* 7 (1991) 17–22. doi:10.1007/BF02450012.
- [70] W.W. Nazaroff, C.J. Weschler, Cleaning products and air fresheners: exposure to primary and secondary air pollutants, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 2841–2865. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.02.040.
- [71] R.A. Jenkins, B. Tomkins, M.R. Guerin, *The Chemistry of Environmental Tobacco Smoke: Composition and Measurement*, Second Edition, CRC Press, 2000.
- [72] S.M. Charles, S.A. Batterman, C. Jia, Composition and emissions of VOCs in main- and side-stream smoke of research cigarettes, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 5371–5384. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.02.020.
- [73] Y.M. Kim, S. Harrad, R.M. Harrison, Concentrations and Sources of VOCs in Urban Domestic and Public Microenvironments, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 997–1004. doi:10.1021/es000192y.
- [74] S.C. Lee, W.-M. Li, L. Yin Chan, Indoor air quality at restaurants with different styles of cooking in metropolitan Hong Kong, *Sci. Total Environ.* 279 (2001) 181–193. doi:10.1016/S0048-9697(01)00765-3.
- [75] E. Kabir, K.-H. Kim, J.-W. Ahn, O.-F. Hong, J.R. Sohn, Barbecue charcoal combustion as a potential source of aromatic volatile organic compounds and carbonyls, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 492–499. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.079.
- [76] P. Gustafson, L. Barregard, B. Strandberg, G. Sällsten, The impact of domestic wood burning on personal, indoor and outdoor levels of 1,3-butadiene, benzene, formaldehyde and acetaldehyde, *J. Environ. Monit. JEM.* 9 (2007) 23–32. doi:10.1039/b614142k.
- [77] M. Derudi, S. Gelosa, A. Sliepcevich, A. Cattaneo, R. Rota, D. Cavallo, G. Nano, Emissions of air pollutants from scented candles burning in a test chamber, *Atmos. Environ.* 55 (2012) 257–262. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.03.027.
- [78] S.-C. Lee, B. Wang, Characteristics of emissions of air pollutants from burning of incense in a large environmental chamber, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 941–951. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.11.002.
- [79] S. Batterman, G. Hatzivasilis, C. Jia, Concentrations and emissions of gasoline and other vapors from residential vehicle garages, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 1828–1844. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.11.017.
- [80] R.E. Dodson, J.I. Levy, J.D. Spengler, J.P. Shine, D.H. Bennett, Influence of basements, garages, and common hallways on indoor residential volatile organic compound concentrations, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 1569–1581. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.088.
- [81] C. Yu, D. Crump, A review of the emission of VOCs from polymeric materials used in buildings, *Build. Environ.* 33 (1998) 357–374. doi:10.1016/S0360-1323(97)00055-3.
- [82] D.X. Ho, K.-H. Kim, J. Ryeul Sohn, Y. Hee Oh, J.-W. Ahn, D.X. Ho, K.-H. Kim, J. Ryeul Sohn, Y. Hee Oh, J.-W. Ahn, Emission Rates of Volatile Organic Compounds Released from Newly Produced Household Furniture Products Using a Large-Scale Chamber Testing Method, *Emission Rates of Volatile Organic Compounds Released*

- from Newly Produced Household Furniture Products Using a Large-Scale Chamber Testing Method, *Sci. World J.* 11, 11 (2011) 1597, 1597–1622, 1622. doi:10.1100/2011/650624, 10.1100/2011/650624.
- [83] C. Henneuse, T. Pacary, *Emissions from Plastics*, iSmithers Rapra Publishing, 2003.
- [84] T. Salthammer, Emissions of volatile organic compounds from products and materials in indoor environments, in: *Air Pollut.*, Springer, 2004: pp. 37–71. <http://link.springer.com/chapter/10.1007/b94830> (accessed November 15, 2015).
- [85] D.A. Missia, E. Demetriou, N. Michael, E.I. Tolis, J.G. Bartzis, Indoor exposure from building materials: A field study, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 4388–4395. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.07.049.
- [86] N.-H. Kwok, S.-C. Lee, H. Guo, W.-T. Hung, Substrate effects on VOC emissions from an interior finishing varnish, *Build. Environ.* 38 (2003) 1019–1026. doi:10.1016/S0360-1323(03)00066-0.
- [87] J. Lim, S. Kim, Ar. Kim, W. Lee, J. Han, J.-S. Cha, Behavior of VOCs and Carbonyl Compounds Emission from Different Types of Wallpapers in Korea, *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 11 (2014) 4326–4339. doi:10.3390/ijerph110404326.
- [88] R. Nasreddine, V. Person, C.A. Serra, C. Schoemaeker, S. Le Calvé, Portable novel micro-device for BTEX real-time monitoring: assessment during a field campaign in a low consumption energy junior high school classroom, *Atmos. Environ.* (n.d.). doi:10.1016/j.atmosenv.2015.11.005.
- [89] H. Willem, Ventilation Control of Volatile Organic Compounds in New U.S. Homes: Results of a Controlled Field Study in Nine Residential Units, eScholarship. (2014). <http://escholarship.org/uc/item/3hp8530x> (accessed November 17, 2015).
- [90] W.R. Chan, S. Parthasarathy, W.J. Fisk, T.E. McKone, Estimated effect of ventilation and filtration on chronic health risks in U.S. offices, schools, and retail stores, *Indoor Air*. (2015) n/a–n/a. doi:10.1111/ina.12189.
- [91] N. Canha, C. Mandin, O. Ramalho, G. Wyart, J. Ribéron, C. Dassonville, O. Hänninen, S.M. Almeida, M. Derbez, Assessment of ventilation and indoor air pollutants in nursery and elementary schools in France, *Indoor Air*. (2015). doi:10.1111/ina.12222.
- [92] H. Guo, S.C. Lee, W.M. Li, J.J. Cao, Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 73–82. doi:10.1016/S1352-2310(02)00724-0.
- [93] S. Gligorovski, C.J. Weschler, The Oxidative Capacity of Indoor Atmospheres, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 13905–13906. doi:10.1021/es404928t.
- [94] Volume 100F, *Revue des cancérogènes pour l'Homme : agents chimiques et risques professionnels associés | Cancer et environnement*, (n.d.). <http://www.cancer-environnement.fr/215-Vol100F-agents-chimiques,-risques-professionnels.ce.aspx> (accessed November 18, 2015).
- [95] benzene, toxicology, (n.d.). <http://www.crios.be/Benzene/toxicology.htm> (accessed May 6, 2016).
- [96] R. Snyder, Leukemia and Benzene, *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 9 (2012) 2875–2893. doi:10.3390/ijerph9082875.
- [97] Q. Lan, L. Zhang, G. Li, R. Vermeulen, R.S. Weinberg, M. Dosemeci, S.M. Rappaport, M. Shen, B.P. Alter, Y. Wu, W. Kopp, S. Waidyanatha, C. Rabkin, W. Guo, S. Chanock, R.B. Hayes, M. Linet, S. Kim, S. Yin, N. Rothman, M.T. Smith, Hematotoxicity in Workers Exposed to Low Levels of Benzene, *Science*. 306 (2004) 1774–1776. doi:10.1126/science.1102443.
- [98] A.R. Schnatter, K. Rosamilia, N.C. Wojcik, Review of the literature on benzene exposure and leukemia subtypes, *Chem. Biol. Interact.* 153–154 (2005) 9–21. doi:10.1016/j.cbi.2005.03.039.

- [99] ATSDR, Managing Hazardous Materials Incidents - Toluène, (n.d.). <http://www.atsdr.cdc.gov/MHMI/mmg56.pdf> (accessed November 18, 2015).
- [100] ATSDR - Public Health Statement: Ethylbenzene, (n.d.). <http://www.atsdr.cdc.gov/PHS/PHS.asp?id=381&tid=66> (accessed November 19, 2015).
- [101] R. Kandyala, S.P.C. Raghavendra, S.T. Rajasekharan, Xylene: An overview of its health hazards and preventive measures, *J. Oral Maxillofac. Pathol. JOMFP.* 14 (2010) 1–5. doi:10.4103/0973-029X.64299.
- [102] C.P. Weisel, Benzene exposure: An overview of monitoring methods and their findings, *Chem. Biol. Interact.* 184 (2010) 58–66. doi:10.1016/j.cbi.2009.12.030.
- [103] Décret n° 2011-321 du 23 mars 2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils, 2011.
- [104] Valeurs Guides de qualité d'Air Intérieur (VGAI) | Anses - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, (n.d.). <https://www.anses.fr/fr/content/valeurs-guides-de-qualit%C3%A9-d%E2%80%99air-int%C3%A9rieur-vgai> (accessed November 19, 2015).
- [105] Décret n° 2011-1728 du 2 décembre 2011 relatif à la surveillance de la qualité de l'air intérieur dans certains établissements recevant du public, 2011.
- [106] A.T. James, A.J.P. Martin, Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid, *Biochem. J.* 50 (1952) 679.
- [107] H.M. McNair, J.M. Miller, Basic Gas Chromatography, John Wiley & Sons, 2011.
- [108] K.T. Reddy, N.P. Cernansky, R.S. Cohen, GC/on-column injection technique to detect dodecyl hydroperoxides and their decomposition products, *Anal. Chem.* 64 (1992) 2273–2276. doi:10.1021/ac00043a016.
- [109] J. Koziel, M. Jia, A. Khaled, J. Noah, J. Pawliszyn, Field air analysis with SPME device, *Anal. Chim. Acta.* 400 (1999) 153–162. doi:10.1016/S0003-2670(99)00614-5.
- [110] S. Shojania, R.D. Oleschuk, M.E. McComb, H.D. Gesser, A. Chow, The active and passive sampling of benzene, toluene, ethyl benzene and xylenes compounds using the inside needle capillary adsorption trap device, *Talanta.* 50 (1999) 193–205. doi:10.1016/S0039-9140(99)00120-4.
- [111] C.M.M. Almeida, L.V. Boas, Analysis of BTEX and other substituted benzenes in water using headspace SPME-GC-FID: method validation, *J. Environ. Monit. JEM.* 6 (2004) 80–88. doi:10.1039/b307053k.
- [112] J. Liu, N. Li, G. Jiang, J. Liu, J.Å. Jönsson, M. Wen, Disposable ionic liquid coating for headspace solid-phase microextraction of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in paints followed by gas chromatography–flame ionization detection, *J. Chromatogr. A.* 1066 (2005) 27–32. doi:10.1016/j.chroma.2005.01.024.
- [113] C. Liaud, N.T. Nguyen, R. Nasreddine, S. Le Calvé, Experimental performances study of a transportable GC-PID and two thermo-desorption based methods coupled to FID and MS detection to assess BTEX exposure at sub-ppb level in air, *Talanta.* 127 (2014) 33–42. doi:10.1016/j.talanta.2014.04.001.
- [114] W. Cesar, F. Flourens, C. Kaiser, C. Sutour, D.E. Angelescu, Enhanced Microgas Chromatography Using Correlation Techniques for Continuous Indoor Pollutant Detection, *Anal. Chem.* 87 (2015) 5620–5625. doi:10.1021/acs.analchem.5b00687.
- [115] Environnement SA instruments de mesure gaz particules environnement, Environ. SA. (n.d.). <http://www.environnement-sa.fr/> (accessed August 26, 2015).
- [116] K. Dettmer-Wilde, W. Engewald, Practical Gas Chromatography: A Comprehensive Reference, Springer, 2014.

- [117] Les injecteurs de CPG: split, splitless et on column, (n.d.). <http://www.lachimie.fr/analytique/chromatographie/CPG/injecteur.php> (accessed January 26, 2016).
- [118] VICIValco, Valco two different samples to same column, 2013. https://www.youtube.com/watch?v=Xfj_bvIQHOE&index=2&list=PLfntpGB34o6aKHq8hRfsYoehk8JXOKqWU (accessed February 15, 2016).
- [119] VICIValco, Valco loop sampling with backflush of pre column to vent, 2013. <https://www.youtube.com/watch?v=XKg33jo1jO4> (accessed February 15, 2016).
- [120] ISO 16000-6:2011 - Indoor air -- Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID, (n.d.). http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=52213 (accessed November 24, 2015).
- [121] Analyse chimique quantitative de Vogel, n.d. https://books.google.fr/books/about/Analyse_chimique_quantitative_de_Vogel.html?id=0DpzHgeY3NsC (accessed October 8, 2015).
- [122] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, *Chimie analytique*, De Boeck Supérieur, 1997.
- [123] Zebtron ZB-1XT SimDist Capillary GC Column 5m x 0.53mm x 0.15 μ m - Products / Chromservis.eu, (n.d.). <https://www.chromservis.eu/p/zebron-zb-1xt-simdist-capillary-gc-column-5m-x-0-53mm-x-0-15-m> (accessed February 11, 2016).
- [124] A.D. Jorgensen, K.C. Picel, V.C. Stamoudis, Prediction of gas chromatography flame ionization detector response factors from molecular structures, *Anal. Chem.* 62 (1990) 683–689. doi:10.1021/ac00206a007.
- [125] J. Mendham, *Analyse chimique quantitative de Vogel*, De Boeck Supérieur, 2005.
- [126] Heraeus_PID_lamps.pdf, (n.d.). http://www.heraeus-noblelight.com/media/webmedia_local/media/webworld_2015/pdfs/oa_2/Heraeus_PID_lamps.pdf (accessed October 1, 2015).
- [127] S. Langer, G. Bekö, E. Bloom, A. Widheden, L. Ekberg, Indoor air quality in passive and conventional new houses in Sweden, *Build. Environ.* 93, Part 1 (2015) 92–100. doi:10.1016/j.buildenv.2015.02.004.
- [128] Y.-H. Cheng, C.-C. Lin, S.-C. Hsu, Comparison of conventional and green building materials in respect of VOC emissions and ozone impact on secondary carbonyl emissions, *Build. Environ.* 87 (2015) 274–282. doi:10.1016/j.buildenv.2014.12.025.
- [129] A. Katsoyiannis, E.E. Anda, A. Cincinelli, T. Martellini, P. Leva, A. Goetsch, T.M. Sandanger, S. Huber, Indoor air characterization of various microenvironments in the Arctic. The case of Tromsø, Norway, *Environ. Res.* 134 (2014) 1–7. doi:10.1016/j.envres.2014.06.011.
- [130] J. Park, L. Lee, H. Byun, S. Ham, I. Lee, J. Park, K. Rhie, Y. Lee, J. Yeom, P. Tsai, C. Yoon, A study of the volatile organic compound emissions at the stacks of laboratory fume hoods in a university campus, *J. Clean. Prod.* 66 (2014) 10–18. doi:10.1016/j.jclepro.2013.11.024.
- [131] Q. Liu, Source Apportionment of Personal Exposure to Carbonyl Compounds and BTEX at Homes in Beijing, China, *Aerosol Air Qual. Res.* (2014). doi:10.4209/aaqr.2013.01.0005.
- [132] R.-S. Jian, L.-Y. Sung, C.-J. Lu, Measuring real-time concentration trends of individual VOC in an elementary school using a sub-ppb detection μ GC and a single GC–MS analysis, *Chemosphere.* 99 (2014) 261–266. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.10.094.
- [133] K. Liu, J. Quan, Y. Mu, Q. Zhang, J. Liu, Y. Gao, P. Chen, D. Zhao, H. Tian, Aircraft measurements of BTEX compounds around Beijing city, *Atmos. Environ.* 73 (2013) 11–15. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.02.050.

- [134] A. Hansel, A. Jordan, R. Holzinger, P. Prazeller, W. Vogel, W. Lindinger, Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 149-150 (1995) 609–619. doi:10.1016/0168-1176(95)04294-U.
- [135] W. Lindinger, A. Hansel, A. Jordan, On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 173 (1998) 191–241. doi:10.1016/S0168-1176(97)00281-4.
- [136] W. Lindinger, A. Jordan, Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels, *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 347–375. doi:10.1039/A827347Z.
- [137] P. Sulzer, E. Hartungen, G. Hanel, S. Feil, K. Winkler, P. Mutschlechner, S. Haidacher, R. Schottkowsky, D. Gunsch, H. Seehauser, M. Striednig, S. Jürschik, K. Breiev, M. Lanza, J. Herbig, L. Märk, T.D. Märk, A. Jordan, A Proton Transfer Reaction-Quadrupole interface Time-Of-Flight Mass Spectrometer (PTR-QiTOF): High speed due to extreme sensitivity, *Int. J. Mass Spectrom.* 368 (2014) 1–5. doi:10.1016/j.ijms.2014.05.004.
- [138] A. Vlasenko, J.G. Slowik, J.W. Bottenheim, P.C. Brickell, R.Y.-W. Chang, A.M. Macdonald, N.C. Shantz, S.J. Sjostedt, H.A. Wiebe, W.R. Leitch, J.P.D. Abbatt, Measurements of VOCs by proton transfer reaction mass spectrometry at a rural Ontario site: Sources and correlation to aerosol composition, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 1984–2012. 114 (2009). doi:10.1029/2009JD012025.
- [139] R. Volkamer, T. Etzkorn, A. Geyer, U. Platt, Correction of the oxygen interference with UV spectroscopic (DOAS) measurements of monocyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere, *Atmos. Environ.* 32 (1998) 3731–3747. doi:10.1016/S1352-2310(98)00095-8.
- [140] C. Lee, Y.J. Choi, J.S. Jung, J.S. Lee, K.H. Kim, Y.J. Kim, Measurement of atmospheric monoaromatic hydrocarbons using differential optical absorption spectroscopy: Comparison with on-line gas chromatography measurements in urban air, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 2225–2234. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.01.004.
- [141] T. Etzkorn, B. Klotz, S. Sørensen, I.V. Patroescu, I. Barnes, K.H. Becker, U. Platt, Gas-phase absorption cross sections of 24 monocyclic aromatic hydrocarbons in the UV and IR spectral ranges, *Atmos. Environ.* 33 (1999) 525–540. doi:10.1016/S1352-2310(98)00289-1.
- [142] N.J. Barker, Leveson, R. C, A portable photoionization GC for direct air analysis, *Am. Lab.* 12 (1980) 76–83.
- [143] Baseline-Mocon, Inc. - Welcome, (n.d.). <http://www.baseline-mocon.com/index.html> (accessed August 26, 2015).
- [144] Accueil -CHROMATOTEC, (n.d.). <http://www.chromatotec.com/ANALYSEUR,GAZ-Home-18.html?lang=fr> (accessed August 26, 2015).
- [145] Synspec GC955-600 BTX Analyser, (n.d.). <http://www.et.co.uk/products/air-quality-monitoring/continuous-gas-analysers/synspec-gc955-601-btx/> (accessed August 26, 2015).
- [146] INFICON provides world-class instruments for gas analysis, measurement and control. - INFICON, (n.d.). <http://www.inficon.com/> (accessed August 26, 2015).
- [147] Griffin460|FLIRSystems,(n.d.). <http://www.flir.co.uk/threatDetection/display/?id=63281> (accessed December 1, 2015).
- [148] A. Allouch, S. Le Calvé, C.A. Serra, Portable, miniature, fast and high sensitive real-time analyzers: BTEX detection, *Sens. Actuators B Chem.* 182 (2013) 446–452. doi:10.1016/j.snb.2013.03.010.

- [149] T.E. Barber, W.G. Fisher, E.A. Wachter, Online Monitoring of Aromatic Hydrocarbons Using a Near-Ultraviolet Fiber-Optic Absorption Sensor, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 1576–1580. doi:10.1021/es00006a021.
- [150] H. Ablat, A. Yimit, M. Mahmut, K. Itoh, Nafion Film/K⁺-Exchanged Glass Optical Waveguide sensor for BTX Detection, *Anal. Chem.* 80 (2008) 7678–7683. doi:10.1021/ac800815g.
- [151] Y. Ueno, T. Horiuchi, T. Morimoto, O. Niwa, Microfluidic Device for Airborne BTEX Detection, *Anal. Chem.* 73 (2001) 4688–4693. doi:10.1021/ac010210+.
- [152] Y. Ueno, T. Horiuchi, O. Niwa, Air-Cooled Cold Trap Channel Integrated in a Microfluidic Device for Monitoring Airborne BTEX with an Improved Detection Limit, *Anal. Chem.* 74 (2002) 1712–1717. doi:10.1021/ac0110810.
- [153] T. Horiuchi, Y. Ueno, S. Camou, T. Haga, A. Tate, Portable aromatic VOC gas sensor for onsite continuous air monitoring with 10-ppb benzene detection capability, *NTT Tech. Rev.* 4 (2006) 30–37.
- [154] L.I.B. Silva, A. M-Costa, A.C. Freitas, T.A.P. Rocha-Santos, A.C. Duarte, Polymeric nanofilm-coated optical fibre sensor for speciation of aromatic compounds, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 89 (2009) 183–197. doi:10.1080/03067310802603958.
- [155] C. Deng, X. Yang, N. Li, Y. Huang, X. Zhang, A novel miniaturized flame ionization detector for portable gas chromatography, *J. Chromatogr. Sci.* 43 (2005) 355–357.
- [156] J. Ji, C. Deng, W. Shen, X. Zhang, Field analysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in water by portable gas chromatography–microflame ionization detector combined with headspace solid-phase microextraction, *Talanta.* 69 (2006) 894–899. doi:10.1016/j.talanta.2005.11.032.
- [157] A. Garg, M. Akbar, E. Vejerano, S. Narayanan, L. Nazhandali, L.C. Marr, M. Agah, Zebra GC: A mini gas chromatography system for trace-level determination of hazardous air pollutants, *Sens. Actuators B Chem.* 212 (2015) 145–154. doi:10.1016/j.snb.2014.12.136.
- [158] R.-S. Jian, Y.-S. Huang, S.-L. Lai, L.-Y. Sung, C.-J. Lu, Compact instrumentation of a μ -GC for real time analysis of sub-ppb VOC mixtures, *Microchem. J.* 108 (2013) 161–167. doi:10.1016/j.microc.2012.10.016.
- [159] W. Jennings, *Analytical Gas Chromatography*, Elsevier, 2012.
- [160] C.-J. Lu, J. Whiting, R.D. Sacks, E.T. Zellers, Portable gas chromatograph with tunable retention and sensor array detection for determination of complex vapor mixtures, *Anal. Chem.* 75 (2003) 1400–1409.
- [161] A. Kumar, J. Brunet, C. Varenne, A. Ndiaye, A. Pauly, M. Penza, M. Alvisi, Tetra-tert-butyl copper phthalocyanine-based QCM sensor for toluene detection in air at room temperature, *Sens. Actuators B Chem.* 210 (2015) 398–407. doi:10.1016/j.snb.2015.01.010.
- [162] S. Zampolli, I. Elmi, F. Mancarella, P. Betti, E. Dalcanale, G.C. Cardinali, M. Severi, Real-time monitoring of sub-ppb concentrations of aromatic volatiles with a MEMS-enabled miniaturized gas-chromatograph, *Sens. Actuators B Chem.* 141 (2009) 322–328. doi:10.1016/j.snb.2009.06.021.
- [163] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, Chemical sensors: definitions and classification, *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 1247–1250.
- [164] H. Bai, G. Shi, Gas Sensors Based on Conducting Polymers, *Sensors.* 7 (2007) 267–307. doi:10.3390/s7030267.
- [165] E.J. Wolfrum, R.M. Meglen, D. Peterson, J. Sluiter, Metal oxide sensor arrays for the detection, differentiation, and quantification of volatile organic compounds at sub-parts-per-million concentration levels, *Sens. Actuators B Chem.* 115 (2006) 322–329. doi:10.1016/j.snb.2005.09.026.

- [166] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors, *Sensors*. 10 (2010) 2088–2106. doi:10.3390/s100302088.
- [167] C.-J. Lu, W.H. Steinecker, W.-C. Tian, M.C. Oborny, J.M. Nichols, M. Agah, J.A. Potkay, H.K.L. Chan, J. Driscoll, R.D. Sacks, K.D. Wise, S.W. Pang, E.T. Zellers, First-generation hybrid MEMS gas chromatograph, *Lab. Chip*. 5 (2005) 1123. doi:10.1039/b508596a.
- [168] X.M. Nathan Wardl, Adaptable chip-level microfluidic packaging for a micro-scale gas chromatograph, (2012). doi:10.1109/NEMS.2012.6196722.
- [169] G. Serrano, T. Sukaew, E.T. Zellers, Hybrid preconcentrator/focuser module for determinations of explosive marker compounds with a micro-scale gas chromatograph, *J. Chromatogr. A*. 1279 (2013) 76–85. doi:10.1016/j.chroma.2013.01.009.
- [170] T. Sukaew, H. Chang, G. Serrano, E.T. Zellers, Multi-stage preconcentrator/focuser module designed to enable trace level determinations of trichloroethylene in indoor air with a microfabricated gas chromatograph, *Analyst*. 136 (2011) 1664–1674. doi:10.1039/C0AN00780C.
- [171] W.R. Collin, G. Serrano, L.K. Wright, H. Chang, N. Nuñovero, E.T. Zellers, Microfabricated Gas Chromatograph for Rapid, Trace-Level Determinations of Gas-Phase Explosive Marker Compounds, *Anal. Chem*. 86 (2014) 655–663. doi:10.1021/ac402961t.

Chapitre II : Développement analytique et instrumental au laboratoire

Dans ce chapitre sont présentés les principaux développements concernant la mise au point d'une nouvelle méthode analytique pour la détection des BTEX dans l'air.

Cette nouvelle méthodologie se base sur le principe de la chromatographie gazeuse et comprend trois étapes : 1) l'échantillonnage d'une quantité connue d'air ou d'un mélange étalon, 2) la séparation des BTEX et 3) leur détection. Dans un premier temps, le schéma de principe est présenté ainsi que les choix des différents composants, le support de développement et le logiciel.

Ensuite, différentes études sont menées afin de définir les conditions optimales de séparation des BTEX pour un temps d'analyse d'une dizaine de minutes. Les optimisations ont concerné tout d'abord le traitement du signal du détecteur, le volume d'échantillonnage et finalement les conditions de séparation sur une colonne capillaire. Dans ce contexte trois colonnes ont été étudiées. Une colonne a été choisie et les conditions optimales de séparation ont été définies en se basant sur le calcul de la hauteur équivalente d'un plateau théorique (H.E.T.P.). Les performances analytiques de la méthode ont alors été évaluées, notamment en termes de sensibilité.

Dans un second temps, le développement s'est poursuivi avec l'ajout d'une étape de préconcentration dans l'optique d'abaisser la limite de détection.

II.1. Méthode analytique sans préconcentration de l'échantillon

II.1.1. Schéma de principe

La méthode analytique développée repose sur le principe de la chromatographie gazeuse, elle implique trois étapes successives (Figure II- 1) :

- **L'échantillonnage** : période pendant laquelle une quantité connue d'air à analyser ou d'un mélange étalon est échantillonnée.
- **La séparation** : les BTEX présents dans l'air ambiant ou dans le mélange étalon précédemment échantillonné sont séparés sur une colonne analytique.
- **La détection** : les composés séparés sont ensuite détectés par un système de détection adéquat.

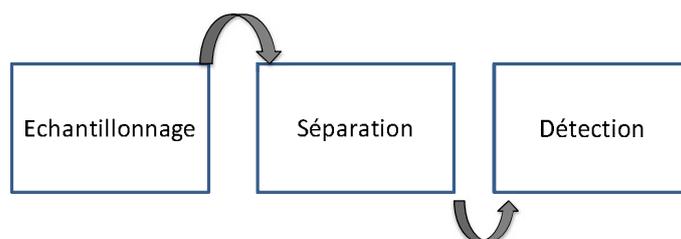


Figure II- 1 Schéma de principe du fonctionnement de la chromatographie gazeuse

II.1.2. Présentation générale du système sans préconcentrateur

Conformément au principe de la chromatographie gazeuse, le système mis en place pour la détection des BTEX dans l'air est un appareil micro-chromatographique constitué d'un système de collection d'échantillon, d'une colonne capillaire équipée d'un dispositif de chauffage et d'un mini-détecteur à photo ionisation, le tout constituant un ensemble capable de détecter les BTEX en temps quasi-réel (10 minutes) (cf. Figure II- 2). Le gaz vecteur est introduit dans le système analytique à l'aide d'un régulateur de pression qui permet de fixer la pression en tête de colonne et de fait le débit dans celle-ci. Le débit dans la colonne que l'on mesure en sortie du détecteur dépend également de la nature du gaz vecteur et de la température de la colonne. Dans ce contexte, deux gaz vecteurs ont été testés, l'azote et l'hydrogène. Pour l'azote, une bouteille d'azote pur 5.0 (Messer, France) a été utilisée à la fois pour la dilution des mélanges étalons et comme gaz vecteur. Pour l'hydrogène, il a été généré à partir de l'eau ultra pure milli-Q par un générateur d'hydrogène à 99.999% de pureté (PEUS Instruments, Allemagne). La Figure II- 2 est une vue générale du dispositif analytique mis en place.

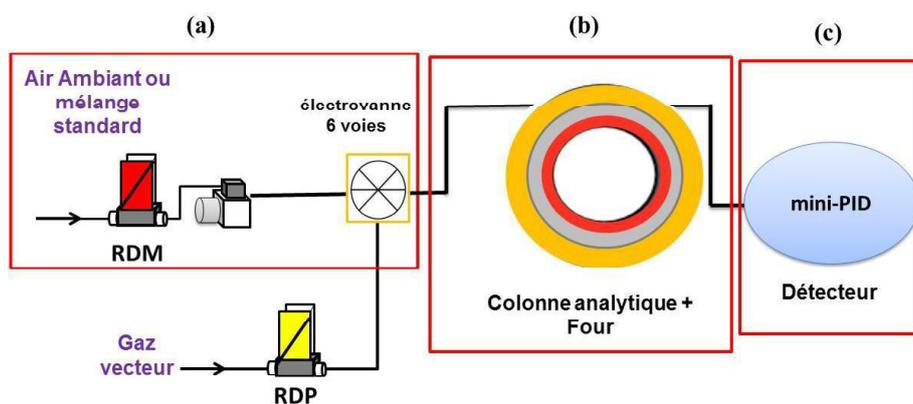


Figure II- 2 Schéma descriptif du microanalyseur de BTEX :(a) échantillonnage de l'air ambiant ou d'un mélange étalon à l'aide d'un régulateur de débit massique (RDM) et une pompe à air, (b) séparation sur colonne capillaire placée dans un four, (c) détection par un détecteur à photoionisation. Le gaz vecteur est introduit dans le dispositif analytique à l'aide d'un régulateur de pression (RDP).

Le dispositif analytique fonctionne en trois étapes consécutives : i) l'échantillonnage de l'air ambiant ou d'un mélange étalon par pompage sur une boucle d'échantillonnage, ii) la séparation sur une colonne analytique capillaire, iii) la détection par un mini détecteur à photoionisation. Chacune de ces étapes a été étudiée dans le but d'optimiser les performances analytiques de l'ensemble du dispositif analytique. Les différents composants électriques du système ont été pilotés par un logiciel développé au laboratoire.

Le dispositif final possède approximativement les dimensions d'un ordinateur portable standard, à savoir $38 \times 30 \times 15$ cm.

II.1.3. Choix des composants : développements techniques

Les différents composants du système ont été choisis attentivement en tenant compte de plusieurs critères notamment leur taille, leur consommation énergétique ainsi que leur volume mort. Tous les éléments pilotés devaient être alimentés avec une tension égale ou inférieure à 24 V voir même 12V pour une future utilisation nomade, l'appareil fonctionnant alors sur batterie.

II.1.3.1. Système d'échantillonnage et d'injection : une vanne à boucle

L'injection est l'étape cruciale en chromatographie. En effet, elle doit assurer, une fois l'échantillon prélevé, son injection à proprement parler dans la colonne. Le système d'injection doit en outre être capable d'injecter partiellement ou la totalité de l'échantillon dans le système analytique en un temps très court (quelques secondes) afin d'éviter les problèmes d'élargissement des pics tout en restant reproductible. Puisque le dispositif analytique est dédié à l'analyse des composés gazeux en temps réel, le système d'injection doit être spécifique. Deux systèmes peuvent répondre aux exigences requises, les vannes multivoies et les thermodésorbours. Ces derniers sont à exclure car la méthodologie envisagée dans un premier temps n'implique pas une étape de préconcentration.

Concernant les vannes multivoies à deux positions, ces systèmes sont particulièrement intéressants car ils offrent la possibilité de combiner l'échantillonnage et l'injection dans un système unique. Trois types sont déjà utilisés en chromatographie à savoir une vanne à 6 voies, à 8 voies et à 10 voies. Le mode de fonctionnement de chacune a été précédemment décrit dans le chapitre I paragraphe I.5.1.2.a.

La vanne 10 voies à deux positions permet de connecter deux colonnes (une colonne de garde et une colonne analytique), une seule boucle d'échantillonnage, l'échantillon et le gaz vecteur dans deux entrées opposées. L'ajout d'une colonne de garde permet de protéger la colonne analytique des contaminants présents dans l'échantillon ce qui n'est pas forcément essentiel dans une matrice gazeuse où les polluants sont présents à l'état de traces. En outre, une telle vanne est encombrante pour un système portable notamment en termes de poids puisque la majorité des vannes commerciales sont équipées d'actionneurs automatiques [1].

La vanne 8 voies à deux positions présente quant à elle l'avantage de pouvoir connecter deux boucles d'échantillonnage. Cette configuration à double boucle confère au système une autonomie supplémentaire en injectant en continu le même échantillon dans le système. Cette configuration est surtout utilisable pour compenser le temps d'attente entre deux cycles d'acquisitions successifs. Néanmoins, elle présente les mêmes limitations en termes d'encombrement que la vanne 10 voies pour les systèmes portables [1].

Enfin, la troisième vanne multivoies utilisée en GC est la vanne 6 voies à deux positions. C'est la vanne multivoies la plus simple qui permet de combiner l'échantillonnage et l'injection dans un système unique. La vanne 6 voies est connectée à une seule boucle d'échantillonnage, à la colonne analytique, au gaz vecteur et à l'échantillon. C'est ce type de vanne qui a été choisi pour notre application.

Parmi les vannes 6 voies commerciales, une électrovanne miniaturisée entièrement en PEEK (polyether ether ketone) a été sélectionnée pour notre application. En effet, elle est très légère (100 g, Takasago, Japon) contrairement aux vannes 6 voies standard en inox (300 g, @Valco) qui sont le plus souvent pneumatiques pour l'analyse des gaz et nécessitent de fait un gaz sous pression. La vanne 6 voies choisie est inerte vis-à-vis des BTEX répondant ainsi à l'ensemble de nos exigences. Les connectiques permettent de raccorder des tubes en 1/16 de pouce, le volume mort se limite à 9 μ L selon le constructeur (Figure II- 3).



Figure II- 3 Photographies de l'électrovanne 6 voies utilisée dans notre système avec (a) et sans (b) boucle d'échantillonnage.

Le mode de fonctionnement de la vanne 6 voies a été décrit dans (Chapitre I Figure I-13).

Il faut noter que l'électrovanne 6 voies choisie s'alimente en 12 V. Son basculement d'une position à l'autre, à savoir de la position « échantillonnage » à la position « injection » et *vice-versa* est piloté par le logiciel développé au laboratoire. Le mélange gazeux est échantillonné *via* une mini-pompe à air. Dans notre cas, une pompe miniaturisée (270 EC, Schwarzer, Allemagne) a été choisie parmi celles commercialement disponibles. Afin de fixer et contrôler le débit d'échantillonnage, la pompe est placée derrière un régulateur de débit massique (RDM) de type LOW- Δ P- FLOW ayant une gamme dynamique de 0-100 mL.min⁻¹ vendu par Bronkhorst, France. Un régulateur de pression (RDP) de type EL-PRESS est utilisé pour fixer la pression du gaz vecteur en tête de colonne, il est également vendu par Bronkhorst. Sa gamme opérationnelle se situe entre 0 et 8 bars avec une erreur de 0,5% sur la pleine échelle et 0,1% sur la valeur lue.

Notez que le volume de la boucle a été optimisé dans notre étude au regard des performances analytique et plus particulièrement de la limite de détection obtenue.

II.1.3.2. Système de détection : PID

Le détecteur à choisir doit être portable, très sensible pour les BTEX, facilement intégrable dans notre système, très peu consommateur en termes d'énergie mais également de gaz vecteur. En d'autres termes, son volume doit être rapidement renouvelé même à faible débit gazeux. Parmi les détecteurs communément utilisés en chromatographie gazeuse (FID, MS, TCD et PID), le PID est le plus adéquat pour notre application. En effet, il ne nécessite ni gaz spécifique pour fonctionner contrairement au FID ni pompe pour créer le vide comme dans le cas de la MS. Comparé au TCD, le PID est plus sensible pour les BTEX [2,3] et est commercialement disponible [4–6]. Il existe sous différentes gammes de concentration en équivalent isobutylène (C₄H₈) [4–6].

Parmi ceux disponibles commercialement, le « *piD Tech plus plug in-White* » de chez Baseline est celui qui fut privilégié pour notre application [4]. Son poids total est inférieur à 8 g et il est équipé en version standard d'une lampe UV ayant une énergie d'ionisation de 10,6 eV. Sa gamme de détection varie entre 1 et 2000 ppb d'isobutylène équivalent approximativement à 0,5 et 1000 ppb en BTEX puisque le facteur de réponse des BTEX par rapport à l'isobutylène est constant et vaut 0,53.

La tension d'alimentation se situe entre 3,2 et 5,5 volts ce qui est encore compatible à une utilisation nomade sur batteries et son signal de sortie varie entre 0,004 et 2,5 volts [7].

Afin de faciliter son intégration dans des systèmes d'analyse, le fournisseur a développé une chambre de circulation pour les gaz dans laquelle le détecteur est placé. Elle est dotée de deux orifices de type 1/4-28 UNF compatible avec des raccords en 1/16 de pouces (Figure II- 4b). Une fois le détecteur placé à l'intérieur, cette chambre est recouverte d'un capuchon assurant l'étanchéité et sur lequel une carte électronique également fournie est connectée pour faciliter l'exploitation du signal (cf. Figure II- 4a). En tenant en compte de la sensibilité d'un PID à l'environnement externe, deux filtres sont installés, le premier protège l'instrument contre l'humidité et le deuxième contre les particules présentes dans l'air.

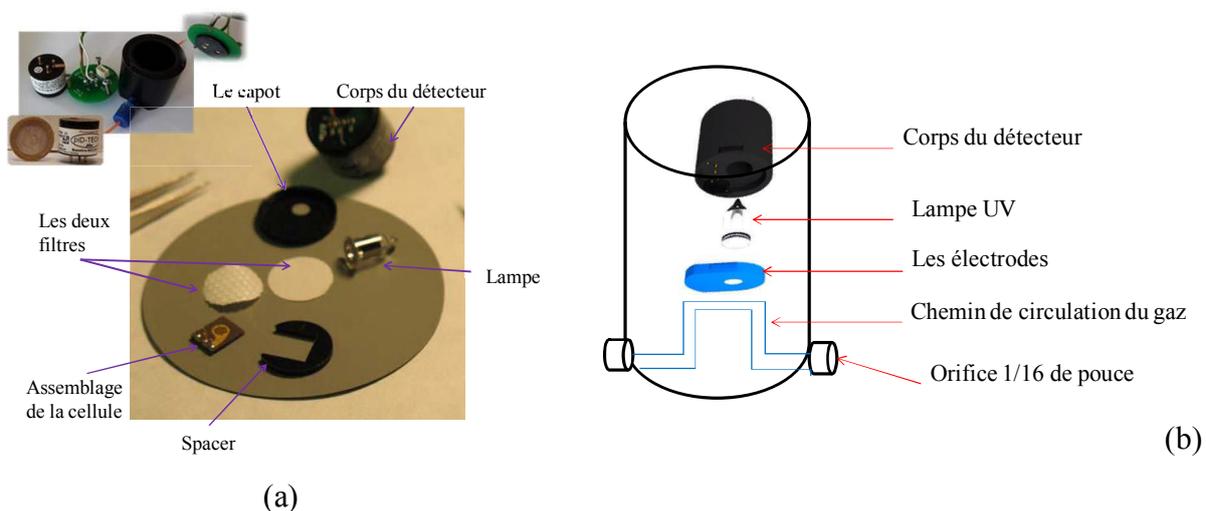


Figure II- 4 Photographies du détecteur PID : (a) vue du détecteur éclaté avec les accessoires fournis, (b) positionnement du détecteur dans la chambre de circulation de gaz.

Le mini détecteur choisi pour notre application est dédié à la détection des COV totaux et est le plus souvent utilisé sans dispositif de pompage, les molécules diffusant jusqu'au détecteur par diffusion dans l'air. Une fois à proximité de la membrane filtrante, les molécules de gaz diffusent à travers celle-ci et entrent dans la chambre d'ionisation où elles sont ionisées (cf. Figure II- 5).

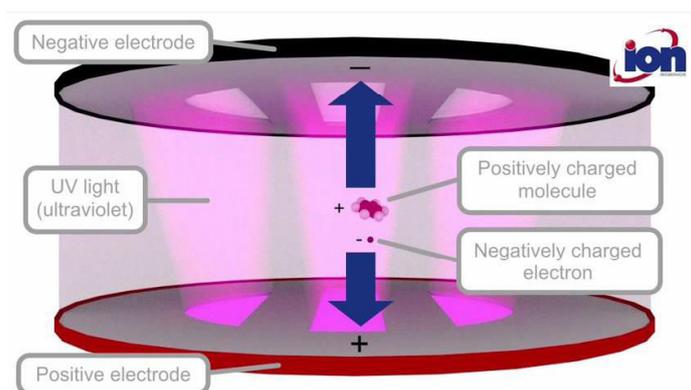


Figure II- 5 Schéma expliquant le mode d'ionisation des molécules dans le mini-détecteur à photoionisation [8].

Les ions ainsi formés sont collectés sur deux électrodes générant par la suite un courant électrique dont l'intensité est directement proportionnelle à la quantité des molécules ionisées. Ce type de détecteurs est limité par la vitesse de diffusion des molécules lors de la détection. Selon le fournisseur, le temps nécessaire pour atteindre 90 % de son intensité maximale (T90) est inférieur à 10 secondes. En outre; une deuxième limitation est liée à sa grande sensibilité à l'humidité. En effet, les molécules d'eau présentes dans l'échantillon créent des courants parasites dans la chambre d'ionisation ce qui fausse les résultats. Pour résoudre ce problème, une «*fence electrode*» ou une électrode «*barrière*» est placée entre les deux électrodes de mesure, son rôle étant de bloquer les courants générés par les molécules d'eau (Figure II- 6).

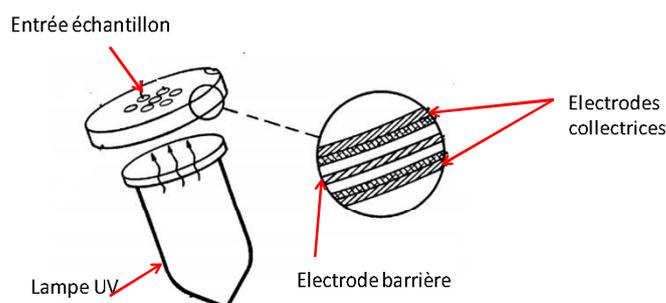


Figure II- 6 Image détaillée de la cellule d'ionisation dans le mini-PID avec les électrodes conductrices et l'électrode barrière [9].

II.1.3.3. Système de séparation: une colonne capillaire placée dans un four

Le système de séparation est formé d'une colonne capillaire enroulée dans des canaux gravés (fraiseuse à commande numérique 3D CHARLY DMC301, Charlyrobot) dans une plaque d'aluminium de dimensions (15 × 15 × 2 cm) et équipée d'une résistance chauffante. La

température est régulée grâce à un système de contrôle disponible commercialement (Cal 3300, Farnell) et d'une sonde de température (PT100). La colonne est recouverte d'une couche de 2 cm de liège pour assurer une isolation thermique du système.

Le choix d'une colonne adaptée est basé sur la nature de la phase stationnaire qui est généralement de même polarité que les composés à analyser. Toutefois, une polarité identique favorise les interactions entre les composés et la phase stationnaire ce qui induit une meilleure résolution des pics mais augmente sensiblement le temps de séjour des composés dans la colonne. Afin de réduire leur temps de séjour et ainsi réduire le temps d'analyse, plusieurs paramètres doivent être modifiés notamment la température à laquelle la séparation est conduite et le débit d'élution. Une autre alternative pour réduire le temps total d'une analyse est le changement de la polarité de la phase stationnaire. En effet, une phase stationnaire de polarité différente diminue grandement le temps de séjour des composés dans la colonne tout en offrant la possibilité de réaliser l'analyse à une faible température et avec un faible débit d'élution. Outre la nature de la phase stationnaire, les caractéristiques de la colonne affectent également le temps total d'une acquisition simple. L'épaisseur du film (e) a un impact direct sur la rétention des composés qui augmente quand celle-ci est plus importante. Le temps total d'analyse augmente aussi avec l'augmentation du diamètre interne (DI) de la colonne. Ces deux paramètres sont reliés au rapport de phase (β) selon l'équation suivante (II-1) :

$$\beta = \frac{DI}{4e} = \frac{V_s}{V_m} \quad (\text{II-1})$$

Néanmoins, si la phase stationnaire et la température restent inchangées, le rapport de phase permet de calculer la rétention d'un composé grâce à la constante de distribution (K_c) qui représente le rapport de concentration d'un composé entre la phase mobile et la phase stationnaire. Ce paramètre étant fixe pour un composé donné sur une même phase stationnaire et une même température, il est exprimé par l'équation (II-2).

$$K_c = \frac{C_s}{C_m} = \frac{m_s \times V_s}{m_m \times V_m} = \frac{m_s}{m_m} \beta$$

$$\text{et } K' = \frac{V_r - V_m}{V_m} = \frac{V_r}{V_m} - 1 = \frac{t_r - t_0}{t_0} = \frac{t_r'}{t_0} \quad (\text{II-2})$$

Or V_r est proportionnel à $m_s + m_m$ et V_m est proportionnel à m_m

$$\implies K' = \frac{m_s + m_m}{m_m} - 1 = \frac{m_s}{m_m}$$

donc

$$K' = \frac{K_c}{\beta} \implies t_r' = t_0 \frac{K_c}{\beta}$$

où

C_s est la concentration du composé dans la phase stationnaire ;

C_m est la concentration du composé dans la phase mobile ;

m_s : masse de soluté dissous dans la phase solide ;

m_m : masse de soluté dissous dans la phase mobile ;

V_r : volume de la phase stationnaire ;

V_m : volume de la phase mobile ;

t_r : temps de rétention (s) ;

t_0 : temps mort (s) correspondant au temps écoulé entre l'injection d'un composé non retenu par la colonne et son passage au niveau du détecteur ;

t_r' : $t_r - t_0$;

β : rapport de phase qui est une valeur adimensionnelle ;

K' : est le facteur de rétention.

Ainsi, lorsque le rapport de phase β diminue, le temps de rétention augmente t_r' comme le montre l'équation (II-2) puisque K_c et t_0 sont des constantes pour une colonne donnée. Par conséquent, dans les mêmes conditions de température et pour la même nature de phase stationnaire, la modification du rapport de phase β permet de prévoir le changement du temps de rétention t_r' des composés.

Dans des conditions de séparation isotherme sur des colonnes capillaires, le diamètre interne est proportionnel au temps de rétention des composés selon l'équation (II-3) [10] avec $z=1$ dans le cas où la colonne utilisée est une colonne capillaire.

$$t_r \approx DI^z \quad \text{(II-3)}$$

où:

t_r : temps de rétention ;

DI : diamètre interne de la colonne ;

z : exposant qui varie entre 1 et 2; $z=1$ dans le cas des colonnes ayant un nombre de plateaux élevé et $z=2$ dans les situations où une faible perte de charge est appliquée.

En outre, selon la loi de Poiseuille, à un débit constant, la pression en tête de la colonne P_i est inversement proportionnelle au diamètre interne DI de la colonne selon l'équation (II-4) [10]. Donc pour les colonnes de faibles diamètres internes (par exemple 0,18 mm), les pressions appliquées sont particulièrement élevées. Néanmoins; les colonnes de faibles diamètres internes présentent une meilleure résolution pour les pics mais le débit maximal appliqué sera alors limité pour garantir une pression en tête de colonne pas trop importante.

$$\left[\left(\frac{P_i}{P_0} \right)^2 - 1 \right] = v_0 \times \frac{64 \eta L}{DI^2 P_0} \quad (\text{II-4})$$

où:

P_i : pression en tête de colonne (Pa) ;

P_0 : pression à la sortie de la colonne généralement égale à la pression atmosphérique (Pa) ;

v_0 : vitesse linéaire moyenne de la phase mobile à la sortie de la colonne ($m.s^{-1}$) ;

η : viscosité dynamique du gaz vecteur (Pa.s) ;

L : longueur de la colonne (m) ;

DI : diamètre interne de la colonne (m).

Afin de pouvoir caractériser la séparation d'une famille de composés organiques sur une colonne capillaire donnée, on recourt généralement au calcul du nombre de plateaux théoriques (N) et de la hauteur équivalente d'un plateau théorique (H.E.T.P.) selon les équations (II-5) et (II-6) respectivement [11–13]:

$$N = 5.54 \frac{t_r^2}{\delta^2} = 16 \left[\frac{h_p \times t_r}{A} \right]^2 \quad (\text{II-5})$$

$$\text{H. E. T. P.} = \frac{L}{N} = L \times \frac{1}{16} \times \left[\frac{A}{h_p \times t_r} \right]^2 \quad (\text{II-6})$$

où

t_r : temps de rétention (secondes) ;

δ : largeur à mi-hauteur (s) ;

h_p : hauteur d'un pic (u.a.) ;

A : aire d'un pic (u.a.) ;

L : longueur de la colonne (m).

Par définition, un plateau théorique d'une colonne capillaire est une zone hypothétique pendant laquelle les deux phases (solide et mobile) sont en équilibre entre elles. Cet « étage d'équilibre » d'une hauteur donnée (H.E.T.P.) peut également être désigné comme un plateau théorique. Or, les performances de nombreux procédés de séparation s'améliorent avec le nombre d'étages (N). En d'autres termes, plus le nombre de plateaux théoriques (N) sera grand, meilleure sera la séparation. Ainsi, pour une longueur de colonne capillaire donnée, plus la valeur de H.E.T.P. sera faible, plus le nombre de plateaux théoriques sera important et donc son efficacité seront accrues, selon les travaux de Golay sur les colonnes capillaires [12]. En revanche, l'effet du débit du gaz vecteur sur l'efficacité de la colonne est évalué en traçant les variations de H.E.T.P. en fonction du débit volumique du gaz vecteur (mesuré à la sortie du détecteur) ou de sa vitesse linéaire. Le débit volumique (Q_v) est relié à la vitesse linéaire (V_l) par la relation (II-7).

$$Q_v = V_l \times S \quad \text{(II-7)}$$

où

S : section de la canalisation qui dans notre cas est celle de la colonne capillaire (cm^2) ;

Q_v : Débit volumique en $cm^3 \cdot min^{-1}$;

V_l : vitesse linéaire en $cm \cdot min^{-1}$.

En effet, la courbe obtenue présente une valeur de H.E.T.P. minimale pour un débit donné dénommé le débit optimal. Pour la même colonne capillaire, ce débit optimal dépend de la nature du gaz vecteur également comme l'illustre la Figure II- 7.

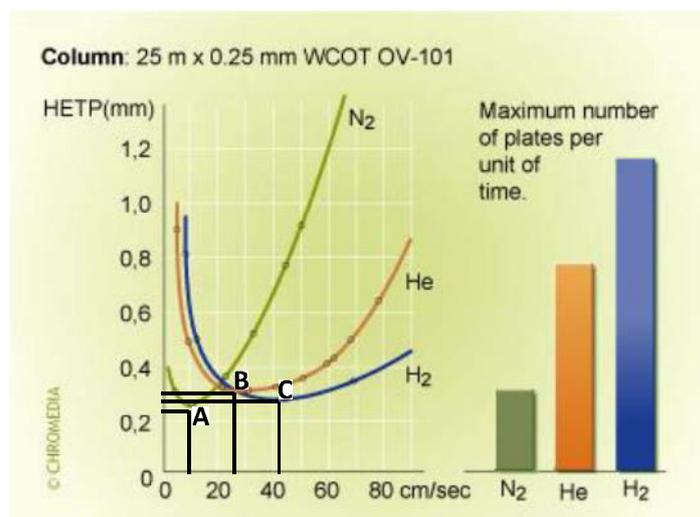


Figure II- 7 Exemple de courbes obtenues en traçant H.E.T.P. en fonction de la vitesse linéaire des différents gaz vecteurs souvent utilisés en GC sur une même colonne capillaire. Les points A, B et C correspondent respectivement aux débits optimaux de N₂, He et H₂ [14].

Théoriquement, la séparation des composés est maximale en travaillant dans les conditions optimales [14]. De plus, la courbe montre l'effet de la nature du gaz vecteur sur l'efficacité de la colonne. En effet, pour de faibles vitesses linéaires, l'azote est le gaz vecteur qui permet d'avoir un H.E.T.P. le plus petit. En revanche, avec l'augmentation des vitesses linéaires, c'est l'hélium et l'hydrogène qui présentent des H.E.T.P. minimales.

Concernant la séparation des BTEX qui sont des composés apolaires, trois colonnes capillaires de caractéristiques différentes ont été testées et sont répertoriées dans le Tableau II- 1. Les deux premières colonnes sont polaires et leur sélection repose sur les avantages que présente ce type de phase envers des molécules de polarité différentes. D'une part, la différence de polarité entre les BTEX (non polaires) et la phase stationnaire (polaire) implique une faible rétention des composés par la phase stationnaire et par la suite un temps de séjour réduit dans la colonne aboutissant à un faible temps total d'analyse, ce qui correspond à nos exigences. Dans ce contexte, les deux colonnes testées avaient une phase stationnaire en polyéthylène glycol (100% PEG). Par ailleurs, il a été démontré que la séparation de méta- et de para- xylène était possible avec ce genre de phase [15]. En revanche, la troisième colonne testée était moins polaire que les deux premières, la phase stationnaire était formée de 6% cyanopropylphénol dans 94% de polydiméthylsiloxane.

Tableau II- 1 Principales caractéristiques des colonnes testées (PEG: polyéthylène glycol et PDMS: polydiméthylsiloxane)

Colonnes	Phase stationnaire	Polarité	β	Diamètre interne (mm)	Epaisseur du film (μm)	Longueur (m)
Stabilwax	100% PEG	polaire	250	0,18	0,18	20
VB-WAX	100% PEG	polaire	125	0,25	0,5	15
RXI-624 MS	6% cyanopropyl phényl dans 94% PDMS	Peu polaire	45	0,18	1	20

Ces trois colonnes ont été testées dans notre étude qui a été réalisée avec deux gaz vecteurs, à savoir l'azote et l'hydrogène, à différentes températures et différents débits de gaz vecteur.

II.1.4. Support de développement

II.1.4.1. Le système électronique

Le développement de l'électronique a été un préalable pour l'acquisition du signal du PID et l'obtention de chromatogrammes. Le développement électronique de l'instrument s'est articulé autour d'un Labjack U12 (Figure II- 8) utilisé pour piloter les différents composants électriques comme déjà auparavant dans notre laboratoire. Le Labjack est un système d'acquisition de données à connexion USB. La liaison USB fournit l'alimentation et permet la communication entre un ordinateur et le Labjack U12. Ce dernier comporte essentiellement des entrées et des sorties de type tout-ou-rien ainsi que des entrées de conversion « analogique / numérique » et « numérique / analogique ».

Les caractéristiques du Labjack utilisé sont les suivantes :

- 8 entrées analogiques de résolutions 12 bits ;
- 2 sorties analogiques ;
- 20 entrées/sorties numériques ;
- Un compteur de résolution 12 bits, soit $2^{12}=4096$ valeurs discriminées.



Figure II- 8 Photographie du Labjack U12 utilisé de dimensions (15 × 10 × 2) cm.

Les différents éléments sont alimentés et pilotés comme suit :

- Le contrôleur de pression est alimenté en 15 Volts. Il peut être commandé en analogique ou en numérique *via* un câble RS232.
- La pompe à air, la vanne 6 voies et le régulateur de température du four sont tous alimentés en 12 Volts. Ils sont commandés *via* les sorties de type tout-ou-rien
- Le four (fabriqué au laboratoire) formé d'une plaque d'aluminium est quant à lui chauffé à l'aide d'une résistance chauffante alimentée en 220 Volts. A ce stade, c'est le seul élément qui n'est pas compatible avec une alimentation *via* une batterie. Sachant qu'il existait d'autres solutions en 12 et 24V potentiellement utilisables à termes, nous nous sommes orientés sur ce choix pour des raisons de rapidité de mise en œuvre afin de démontrer dans un premier temps la faisabilité.
- Le détecteur est alimenté en 5 volts.

Le logiciel de commande a été développé en langage C# grâce à l'interface de développement « Microsoft Visual Studio ». Les fonctions propres au fonctionnement du Labjack ont été implémentées grâce à une librairie fournie avec le Labjack.

II.1.4.2. Le logiciel

La version finale du logiciel permet de commander tous les éléments électriques, de tracer des chromatogrammes en temps réel et de sauvegarder les résultats. De plus, le logiciel permet de

lancer une séquence comprenant un large nombre d'acquisitions, de réaliser les intégrations des pics obtenus après chaque acquisition et d'en calculer les concentrations correspondantes. Deux méthodes de traitement de signal sont possibles avec le Labjack, la conversion simple avec ou sans moyenne de valeurs et la conversion de la tension en fréquence. Ces deux méthodes seront détaillées par après.

Après l'optimisation et la validation du système de traitement du signal du détecteur, les optimisations ultérieures ont concerné le couplage de l'échantillonnage, de la séparation et de la détection. Pour cela une nouvelle version du logiciel a été développée. Elle permet de piloter les divers éléments électriques (électrovannes 6 voies, chauffage du four et régulateur de pression), de tracer des chromatogrammes en temps réel et de sauvegarder les résultats. De plus, le logiciel assure une autonomie au système grâce à une séquence (paramètres d'acquisitions) comprenant un large nombre d'acquisitions. Le logiciel offre de plus la possibilité de réaliser une intégration de chaque pic obtenu à la fin de chaque acquisition, de calculer la concentration correspondante et de sauvegarder le résultat dans un fichier (.csv). Les données brutes de chaque chromatogramme ainsi que les paramètres d'intégration sont sauvegardés dans un fichier (.txt) ce qui permet de les exporter et de les exploiter ultérieurement par le même logiciel (refaire l'intégration, superposition de plusieurs chromatogrammes).

La Figure II- 9 est une capture d'écran de la version finale du logiciel comprenant un exemple d'un chromatogramme obtenu suite à une injection de 50 ppb de BTEX dans le système éluée avec $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'azote à 80°C .

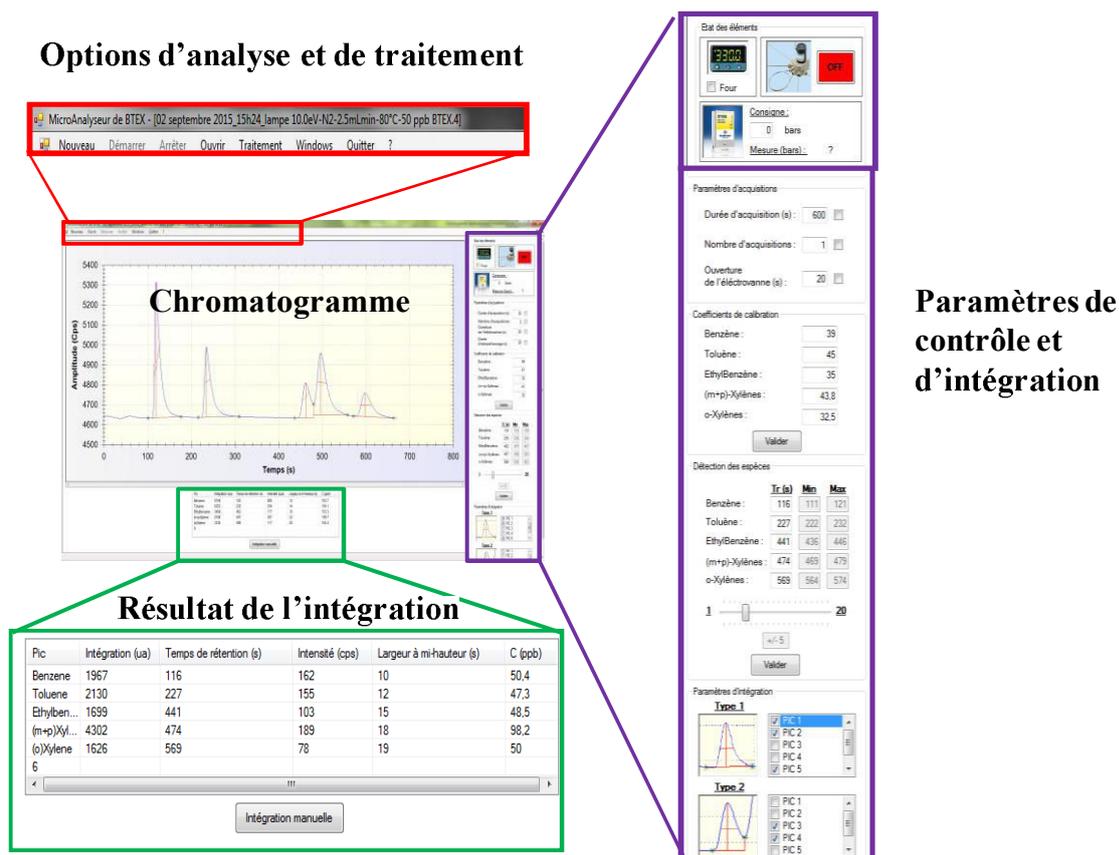


Figure II- 9 Capture d'écran du logiciel développé. Exemple d'un chromatogramme obtenu suite à une injection d'un mélange contenant 50 ppb de BTEX dans le dispositif analytique.

II.1.5. Optimisation de la méthode analytique

II.1.5.1. Dispositif expérimental de génération de toluène

Afin de pouvoir injecter directement un mélange gazeux dans le détecteur, un dispositif expérimental permettant la génération de différentes concentrations d'un mélange étalon a été mis en place. Le toluène à 1 ppm a été utilisé pour optimiser le choix du système de traitement de signal. La gamme de concentration testée varia entre 5 et 200 ppb obtenue par dilution dans l'azote pure 5,0 (99,999%, Messer) à l'aide d'un banc de dilution (Figure II- 10). Le débit total utilisé pour la génération des concentrations était égal à $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le banc de dilution est formé de deux régulateurs de débit massique (RDM) de types EL Flow ® (Bronkhorst) ayant une gamme dynamique de $0\text{-}50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour le toluène et $0\text{-}500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour l'azote. L'erreur des RDM est évaluée à 1% sur leur pleine échelle et la précision sur la valeur mesurée est de 0,5%.

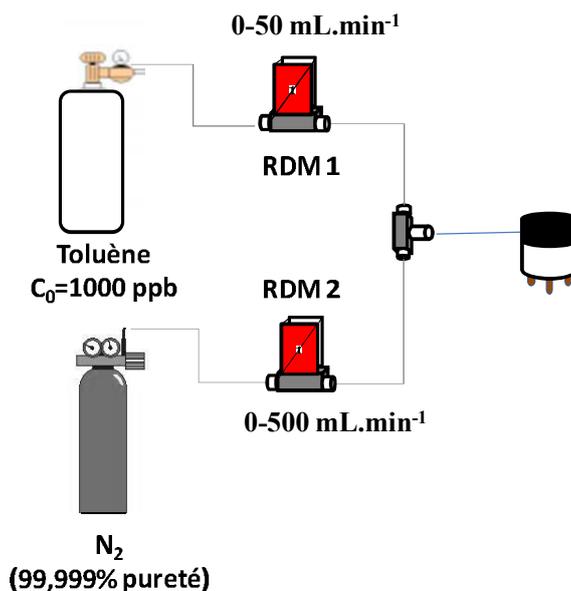


Figure II- 10 Schéma représentatif de la génération de différentes concentrations du toluène par dilution dans l'azote (N₂ 5,0).

II.1.5.2. Système de traitement de signal de PID

Les deux méthodes de traitement de signal ont été testées avec un seul représentant de la famille, le toluène par injection directe dans le détecteur sans les étapes d'échantillonnage et de séparation. Pour ce faire, le dispositif expérimental de génération des différentes concentrations représenté en Figure II- 10 a été utilisé.

II.1.5.2.a) La conversion analogique simple

La première méthode consiste à réaliser une simple conversion analogique en numérique (A/N) du signal. Dans ce contexte, plusieurs méthodes ont été testées en faisant varier le nombre de valeurs mesurées entre 1 et 50. Dans tous les cas, l'acquisition du signal fut effectuée à une fréquence d'une mesure par seconde.

(i) Une seule mesure

La première méthode testée est la plus simple, une seule valeur convertie a été prise en compte. Les différentes concentrations de toluène ont été injectées directement dans le détecteur qui est uniquement emboîté dans l'enceinte fournie par le fournisseur (Figure II- 4b). Les concentrations testées furent : 10, 20, 40, 100 et 200 ppb de toluène. Le résultat est représenté en Figure II- 11.

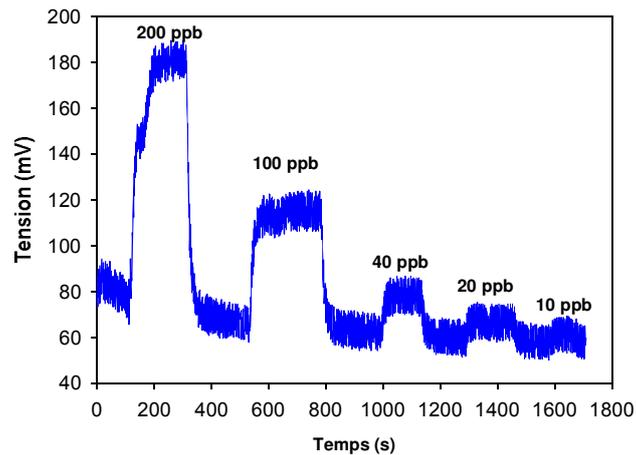


Figure II- 11 Tension de signal en mV obtenue après une conversion analogique simple de différentes concentrations du toluène injectées directement dans le détecteur placé à l'air libre.

La Figure II- 11 montre que le bruit de la ligne de base est élevé et environ égal à 14,3 mV. On remarque également que la concentration 10 ppb du toluène n'est pas détectable dans ces conditions. En effet, la limite de détection est calculée en se basant sur la méthode du rapport signal sur bruit égal à 3 ($S/B=3$). Dans le cas présent, elle est égale à 40 ppb ce qui est 80 fois plus élevée que la limite de détection (LDD) théorique du détecteur, celle-ci se situant effectivement autour de 0,5 ppb.

Par ailleurs, sachant qu'un système électronique est sensible à l'environnement extérieur notamment aux ondes électriques et électromagnétiques qui pourraient être présentes, le détecteur PID doit être protégé du milieu extérieur par une cage de Faraday. Par définition, une cage de Faraday est une enceinte métallique qui est reliée à la masse de façon à maintenir son potentiel fixe et indépendant des champs électriques d'origine externe et interne (cf. Figure II- 12).

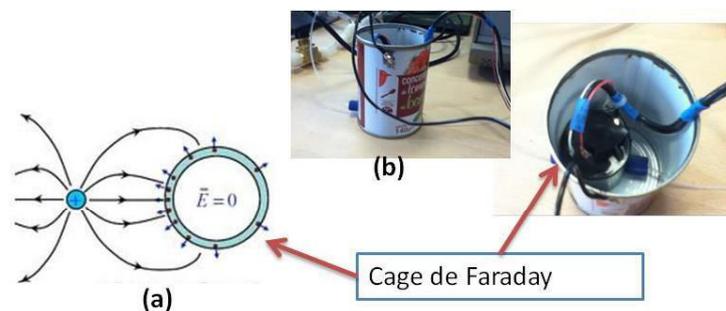


Figure II- 12 Principe de la cage de Faraday (a), détecteur placé dans l'enceinte métallique qui jouera le rôle de la cage de Faraday (b).

Une fois le détecteur placé dans l'enceinte métallique, le même test avec le toluène décrit précédemment (II.1.5.2.a.(i)) a été réalisé avec le nouveau système « détecteur + cage de Faraday ». Le résultat est représenté en Figure II- 13.

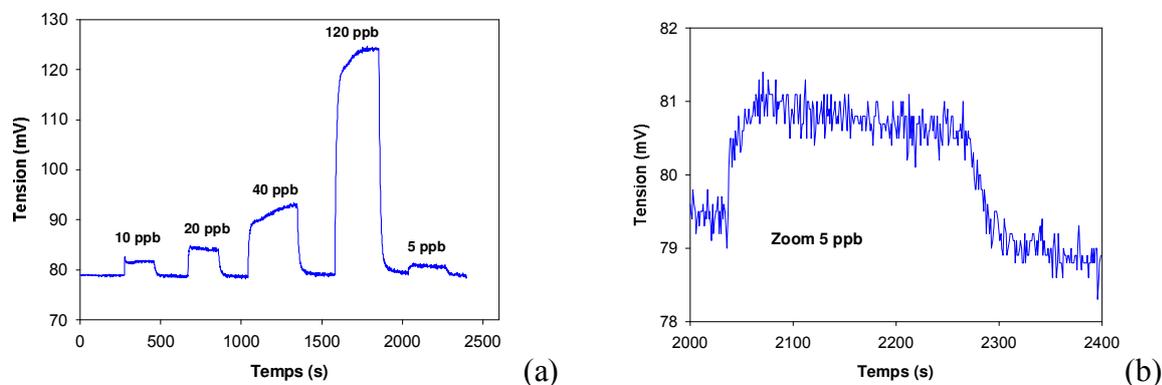


Figure II- 13 Signal obtenu par une conversion analogique simple de différentes concentrations du toluène (a) injectées directement dans le détecteur placé dans une cage de Faraday, un zoom sur la concentration 5 ppb (b).

Les résultats obtenus pour le toluène en utilisant la même méthode pour le traitement de signal et en injectant des concentrations de toluène variant entre 5 et 100 ppb montrent que le bruit a largement diminué de 14,3 mV à 0,7 mV. De plus, la limite de détection calculée est cette fois égale à 5,0 ppb, soit 8 fois plus faible que celle obtenue sans cage de Faraday. En revanche, elle reste toujours 10 fois supérieure à celle annoncée par le fabricant.

Par conséquent, le fait d'utiliser la cage de Faraday pour protéger le détecteur des ondes électromagnétiques a largement abaissé le bruit électronique mais la limite de détection reste néanmoins au-dessus de la valeur requise ce qui laisse supposer que cela est dû à la méthode de traitement de signal employée.

Dans ce contexte, deux nouvelles méthodes de traitement du signal ont été testées en se basant sur le principe de conversion simple tout en gardant le détecteur dans la cage de Faraday. La première méthode se base sur une moyenne de 5 valeurs obtenues à partir de 5 entrées différentes du Labjack alors que la deuxième est une moyenne de 50 mesures obtenues de la même façon que la première (à partir de 5 entrées). Pour chacune de ces méthodes, l'acquisition du signal est effectuée une fois par seconde.

(ii) Moyenne de 5 mesures et de 50 mesures

Le signal issu du détecteur est connecté à 5 entrées analogiques différentes du Labjack. La réponse finale est la moyenne des valeurs ainsi obtenues. Deux méthodes pour évaluer

la moyenne des mesures ont été considérées : une moyenne sur 5 mesures et une sur 50 mesures. Dans les deux cas, une gamme de concentrations en toluène variant entre 5 et 200 ppb a été injectée dans le détecteur placé dans la cage de Faraday et en utilisant toujours le même dispositif de génération (Figure II- 10). Le résultat obtenu avec les deux systèmes de traitement de signal est représenté en Figure II- 14.

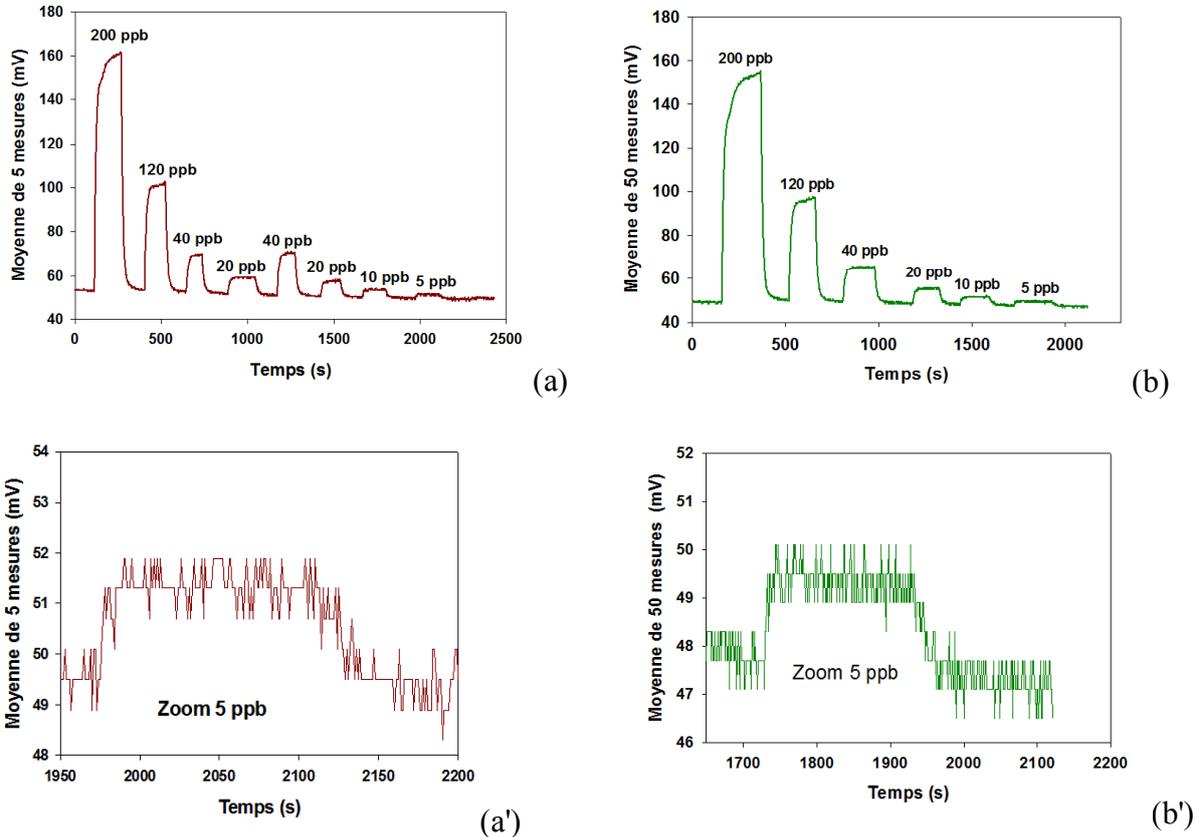


Figure II- 14 Signal de différentes concentrations de toluène injectées dans le détecteur placé dans une cage de Faraday. Deux systèmes de traitement de signal ont été testés : (a, a') moyenne sur 5 mesures, (b, b') moyenne sur 50 mesures ; (a' et b') zoom pour une concentration en toluène de 5 ppb.

Les résultats obtenus montrent que dans le cas de la première méthode (Figure II- 14a), le bruit est égal à 0,62 mV et la limite de détection calculée à partir de la Figure II- 14a' égale à 4,95 ppb. Néanmoins, en utilisant la deuxième méthode (Figure II- 14b), le bruit n'est que de 0,58 mV et la limite de détection égale à 4,21 ppb (Figure II- 14b'). Les résultats montrent que ces deux méthodes permettent d'abaisser le bruit d'un facteur 25 par rapport à la première méthode utilisée pour la plus sensible (une moyenne de 50 mesures), en revanche la limite de détection reste à peu près 9 fois plus élevée que celle annoncée par le constructeur. Ceci semble indiquer que la méthode de conversion analogique simple n'est pas adaptée pour

le traitement du signal dans notre cas. C'est pourquoi une autre méthode a été testée : la conversion de la tension en fréquence.

II.1.5.2.b) La conversion de la tension en fréquence

C'est une méthode de traitement de signal sensiblement différente de la première. Elle consiste à convertir la tension délivrée par le détecteur en un signal carré de fréquence donnée. La conversion est réalisée à l'aide d'un composant spécifique (VFC110AP). Ce signal est ensuite connecté au compteur du Labjack qui va compter le nombre de passage de l'état bas à l'état haut ou plus communément appelé « Front montant » comme illustré en Figure II-15.

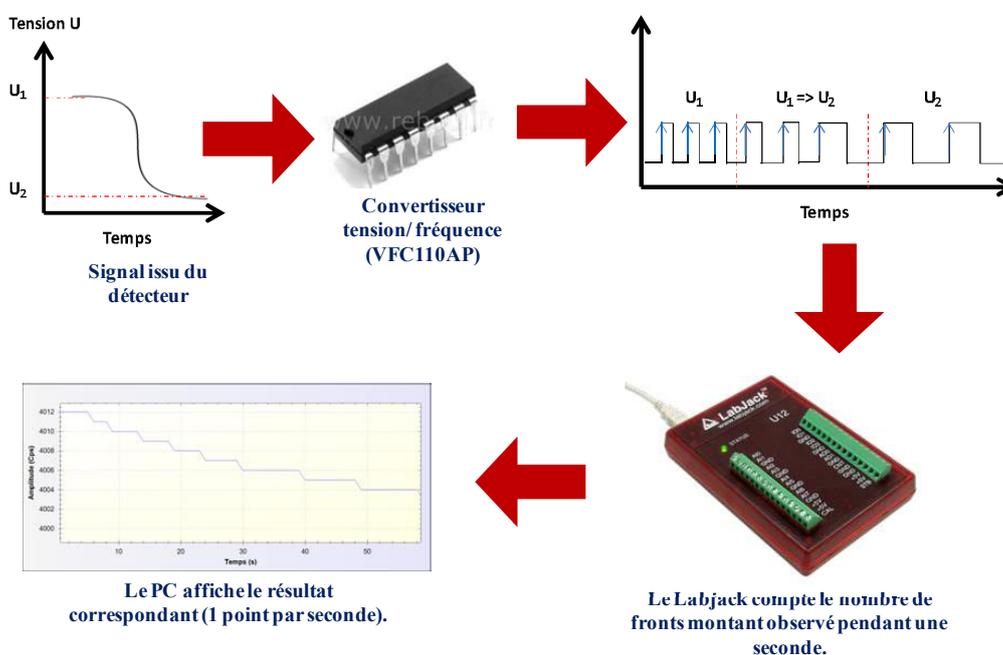


Figure II- 15 Principe de la conversion tension en fréquence.

Identiquement au premier cas, les acquisitions du signal se font chaque seconde. Différentes concentrations de toluène situées dans la gamme 5-120 ppb ont été injectées directement dans le détecteur placé dans la cage de Faraday en utilisant toujours le système de génération décrit en Figure II- 10. Les résultats relatifs à l'utilisation d'un convertisseur tension-fréquence sont présentés en Figure II- 16.

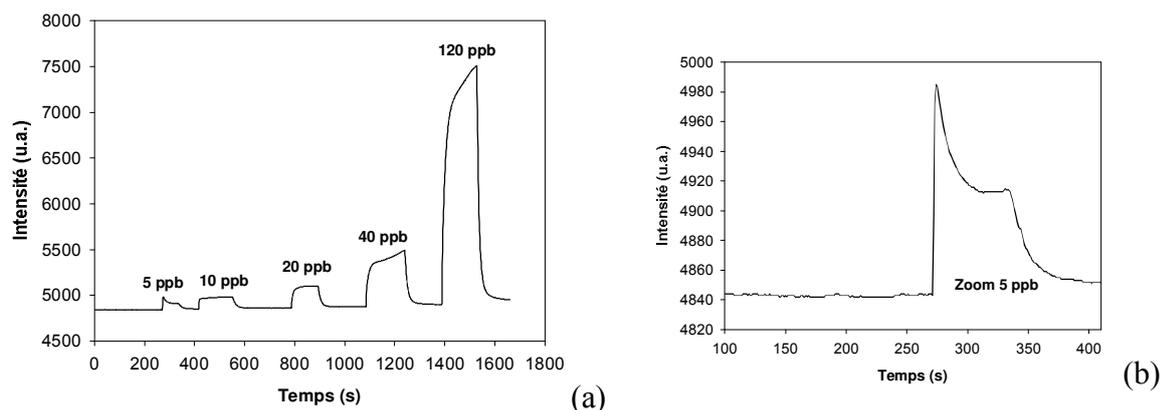


Figure II- 16 Différentes concentrations de toluène détectées par le PID dont le signal correspondant a été traité par la méthode de conversion tension en fréquence(a) ; zoom sur la concentration de 5 ppb (b).

La Figure II- 16 montre que cette méthode permet d'obtenir une ligne de base stable avec un bruit réduit à l'unité (1 u.a.) correspondant à la valeur minimale que le compteur du Labjack arrive à différencier (puisque le nombre de fois de passage de l'état bas à l'état haut est un entier positif). La limite de détection a été calculée en se basant sur la méthode ($S/B=3$), elle est égale à 0,3 ppb. Cette valeur est cohérente avec celle annoncée par le constructeur pour le type de détecteur employé (0,5 ppb pour le toluène) et elle est ainsi 14 fois plus faible que celle trouvée avec la méthode de moyenne sur 50 mesures. Par conséquent, ce système de traitement de signal nous a permis à la fois de réduire le bruit du signal délivré par le détecteur et d'obtenir une ligne de base suffisamment stable permettant par la suite d'exploiter les résultats.

En conclusion, les optimisations apportées au détecteur ont concerné notamment l'amélioration de la qualité du signal. D'une part, le bruit électronique provoqué par l'environnement extérieur a été réduit grâce à l'utilisation d'une enceinte métallique qui fait office de cage de Faraday. D'autre part, l'obtention d'un signal stable dans le temps avec une résolution égale à l'unité a été assurée par un traitement du signal basé sur une conversion de la tension livrée par le détecteur en une fréquence. L'utilisation d'un convertisseur tension-fréquence sera donc conservée dans la suite des études réalisées.

II.1.6. La séparation

L'étape relative à la détection est prépondérante. En effet, elle permet de quantifier les composés visés. Néanmoins, le détecteur choisi pour notre application (le PID) ne peut pas

discriminer le signal des différents BTEX. Cela implique l'ajout nécessaire d'une étape de séparation préalable à la détection.

Dans ce contexte, le choix d'une colonne adaptée pour la séparation des BTEX est particulièrement important. L'étude bibliographique nous a permis de répertorier les types de phase classiquement employés dans l'étude des BTEX dans l'air dans les GC de laboratoire ou bien dans les systèmes transportables. En effet, tous les types de phase peuvent être utilisés dans la détection des BTEX : la phase polaire (PEG), la phase peu polaire (DB- 624) et la phase apolaire (PDMS). Cependant, le fait de privilégier une phase dépend notamment de la force d'interaction avec les composés visés, la température à laquelle la séparation est réalisée et finalement le temps maximal fixé pour une acquisition.

Nos travaux visent à séparer les BTEX à une température constante (située entre 30 et 100°C) en moins de 10 minutes sans le recours à une rampe de température afin de réduire la consommation énergétique du système. Ainsi, une phase de même polarité que les BTEX qui sont plutôt apolaires est à exclure car il serait alors nécessaire d'augmenter la température et/ou le débit d'élution. Les deux autres polarités (polaire et peu polaire) ont été testées. La colonne polaire permet une séparation complète des 6 BTEX en un temps réduit et celle peu polaire a plus d'affinité pour les BTEX et n'offre pas la possibilité de séparer le para- du méta- xylène.

En outre, la nature et le débit du gaz vecteur affecte également la séparation des BTEX sur une colonne donnée. L'azote et l'hydrogène sont les deux gaz vecteurs qui ont été utilisés avec toutes les colonnes testées. En effet, le premier offre l'avantage d'être disponible commercialement dans des conditionnements jetables de quelques dizaines de litre tandis que le second peut être généré à partir d'eau à l'aide d'un générateur.

La Figure II- 17 est une photographie du premier prototype de paillasse mis en place rassemblant tous les éléments décrits précédemment.

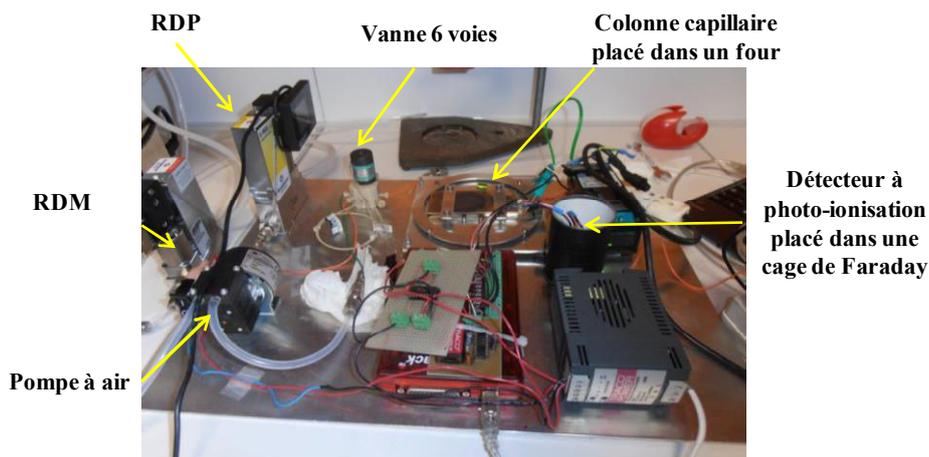


Figure II- 17 Photographie du premier prototype mis en place pour la détection des BTEX dans l'air.

II.1.6.1. Mode de fonctionnement du système

Le système mis en place fonctionne selon deux étapes consécutives dépendant de la position de l'électrovanne 6 voies (Figure II- 18). Dans un premier temps, l'électrovanne n'est pas alimentée (OFF) et l'air ambiant ou le mélange étalon sont échantillonnés par pompage à un débit constant de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (RDM 3) traversant la boucle d'échantillonnage. Pour s'affranchir des potentielles pertes de charge liées au diamètre interne de la boucle d'injection, notez que c'est la sortie de la pompe à gaz qui injecte le mélange dans la boucle. Le volume de la boucle d'échantillonnage est égal à $200 \mu\text{L}$ (Interchim). Simultanément, le gaz vecteur introduit dans le système par un régulateur de pression (RDP) passe en continu dans la colonne et dans le détecteur (Figure II- 18a), une ligne de base stable est ainsi obtenue.

Une fois l'échantillonnage terminé, l'électrovanne est alimentée (ON), provoquant son basculement de la position A à la position B (chapitre I Figure I-13). Dans ce cas, le gaz vecteur passe dans la boucle d'échantillonnage transférant la totalité de l'échantillon vers la colonne où les composés sont séparés puis détectés (PID) (Figure II- 18b).

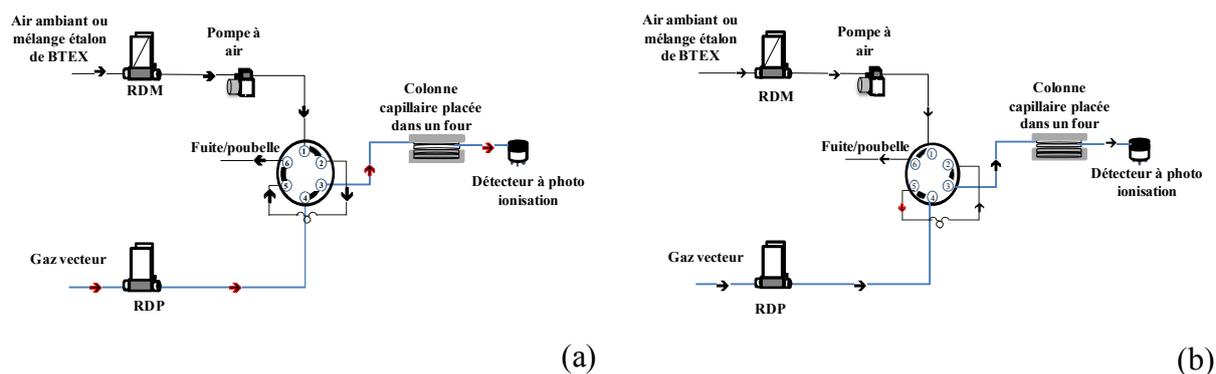


Figure II- 18 Représentation schématique du mode de fonctionnement du système mis en place : (a) mode échantillonnage, (b) mode analyse.

II.1.6.2. Premier dispositif expérimental de génération de BTEX

Le dispositif expérimental pour la génération de BTEX est formé d'un banc de dilution relié au système d'échantillonnage de notre dispositif analytique (Figure II- 19). Le banc de dilution est formé de deux RDM de type Low ΔP FLOW® (Bronkhorst) ayant une gamme dynamique pour les BTEX et l'azote respectivement de 0-20 mL.min⁻¹ (RDM 1) et 0-100 mL.min⁻¹ (RDM 2). Les concentrations sont générées à un débit volumique total qui varie typiquement entre 20 et 60 mL.min⁻¹. Ce système est ensuite connecté directement à l'électrovanne 6 voies de notre dispositif analytique en mode échantillonnage.

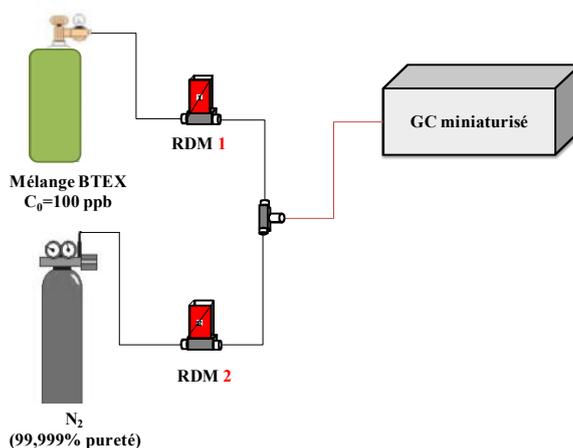


Figure II- 19 Dispositif expérimental pour la génération de différentes concentrations de BTEX connecté directement à la vanne 6voies du dispositif analytique.

La même bouteille d'azote 5,0 (99.999% de pureté) utilisée pour la dilution des BTEX a été employée comme gaz vecteur dans le système. En revanche, l'hydrogène a été généré à partir d'un générateur d'hydrogène à 99,999% de pureté (PEUS instruments, Allemagne). L'eau

milli-Q utilisée dans le générateur a été obtenue avec un purificateur d'eau Milli Q® de chez Merck KGaA (Allemagne).

Il est à noter que dans les différentes conditions de séparation testées, les BTEX sont séparés en fonction de leur point d'ébullition croissant. Ainsi, le benzène (80,1°C) est le premier composé qui apparaît suivi par le toluène (110,6°C), l'éthylbenzène (136,2°C), le para-xylène (138,4°C), le méta xylène (139,1°C) et l'ortho-xylène (144,4°C). Dans le cas de l'utilisation d'une colonne peu polaire, l'éthylbenzène et le m+p xylènes sont alors co-élusés (Figure II- 20). Le temps total d'analyse, qui est un critère de choix utilisé dans la suite du chapitre, correspond au temps nécessaire pour que le dernier composé du BTEX, le o-xylène, soit détecté par le PID.

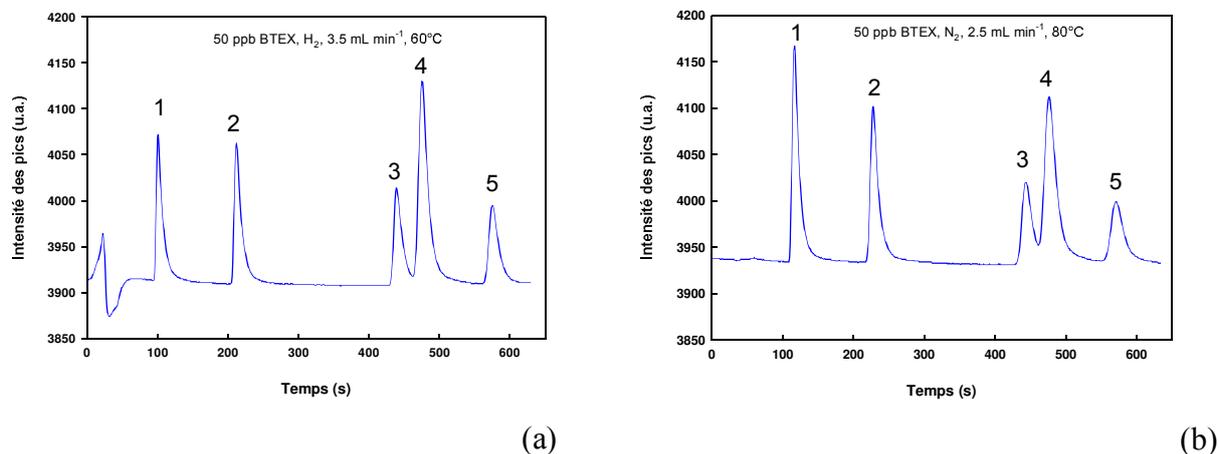


Figure II- 20 Exemple de la séparation de 50 ppb de BTEX sur la colonne RXi-624 avec soit l'hydrogène (a) ou l'azote (b) comme gaz vecteur. (1) benzène, (2) toluène (3) éthylbenzène (4) m+p xylènes (5) o-xylène.

La Figure II- 20a montre la présence d'une perturbation de la ligne de base au début du chromatogramme dans le cas où l'hydrogène est employé comme gaz vecteur. Ce pic provient essentiellement du changement de la composition gazeuse qui arrive au niveau du détecteur PID.

Les BTEX préparés et dilués dans l'azote sont injectés avec l'hydrogène, cette composition mixte de gaz inerte provoque une perturbation au niveau du détecteur qui fonctionne par diffusion. A 70°C, les deux gaz possèdent une viscosité différente : l'azote (2×10^{-5} Pa.s) et

l'hydrogène (1×10^{-5} Pa.s). Ainsi, leurs vitesses de diffusion à travers la membrane et dans le détecteur seront également différentes.

La Figure II- 21 présente les résultats d'un test réalisé afin de mettre en évidence l'origine de cette perturbation. Pour cela, les deux gaz vecteurs utilisés (H_2 et N_2) ont été échantillonnés séparément dans la boucle et injectés dans le système. L'éluion a été réalisée successivement avec les deux gaz vecteurs.

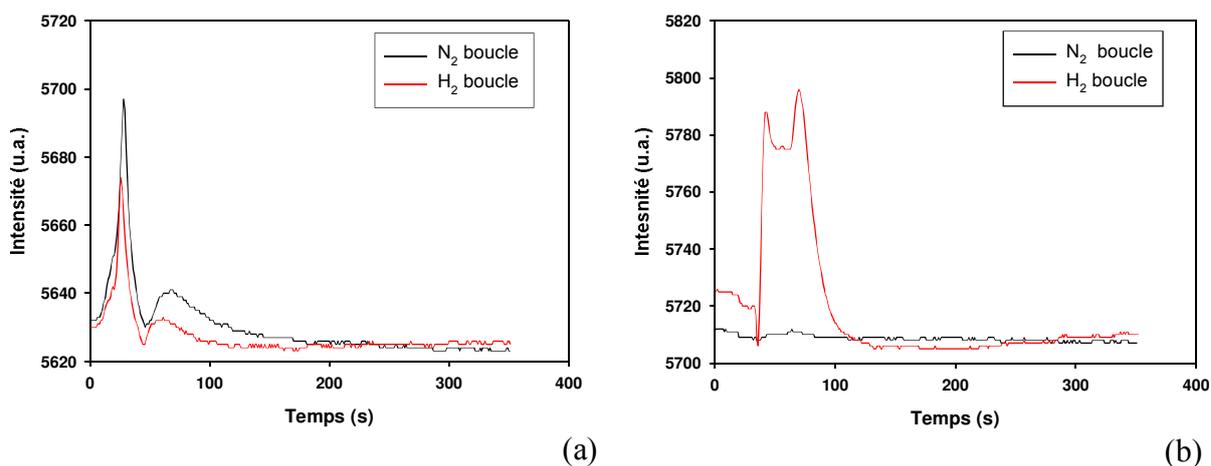


Figure II- 21 Injection uniquement de gaz inerte dans le système à 70°C en changeant le gaz vecteur (a) l'hydrogène est le gaz vecteur (b) l'azote est le gaz vecteur.

On remarque que dans le cas où l'hydrogène est le gaz vecteur, l'injection de l'azote ou de l'hydrogène génère une perturbation dans le détecteur alors que dans le cas de l'azote, cette perturbation est uniquement observée dans le cas où l'hydrogène a été échantillonné dans la boucle puis injecté. Cela explique et corrobore ainsi les observations faites en Figure II- 20a.

II.1.6.3. Colonne polaire : Stabilwax®

La colonne polaire de type Stabilwax® (Restek, France) a été la première colonne testée pour la séparation des BTEX. La phase stationnaire est formée essentiellement du polyéthylène glycol (PEG). Elle mesure 20 m de longueur, 0,18 mm de diamètre interne et a une épaisseur du film égale à 0,18 μ m.

Cette colonne a été enroulée dans le dispositif de chauffage qui est formé d'une plaque d'aluminium ($15 \times 15 \times 2$ cm) chauffée par une résistance chauffante et équipée d'une sonde de température. La régulation de la température est assurée par un contrôleur de température commercial de type Cal 3300 (Farnell). Après conditionnement de la colonne à 120°C pendant 2 h sous gaz vecteur (N_2), 100 ppb de BTEX ont été échantillonnés dans la boucle 200 μ L puis injectés dans le système en utilisant le dispositif expérimental représenté en

Figure II- 19. Le débit total de la génération se situe entre 40 et 60 mL.min⁻¹ selon la concentration. Les conditions d'élution appliquées étaient 1,0 mL.min⁻¹ de gaz vecteur (H₂ ou N₂) à température ambiante (30°C). Les résultats obtenus sont présentés en (Figure II- 22).

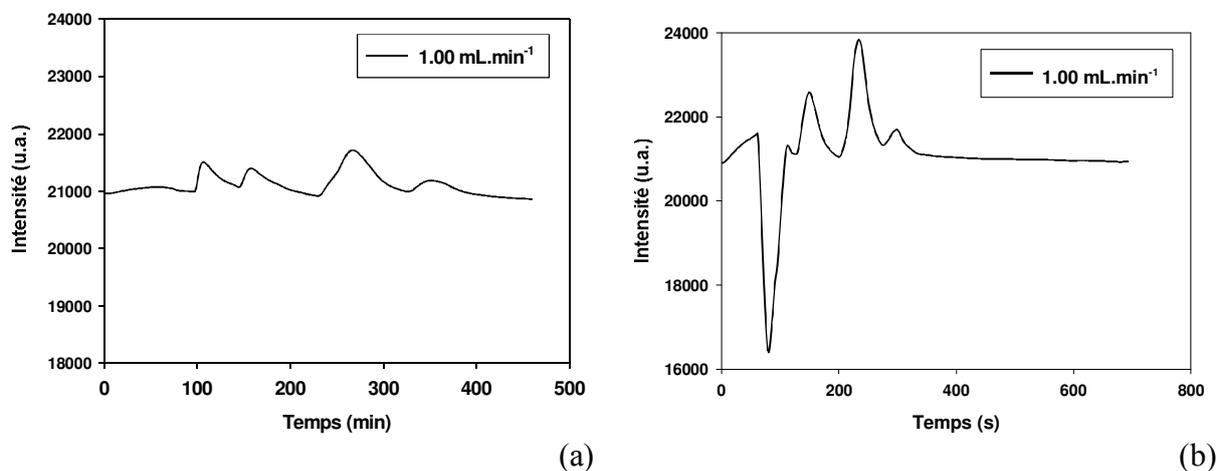


Figure II- 22 Séparation de 100 ppb de BTEX sur une colonne de type Stabilwax® (20m × 0,18 mm DI × 0,18 µm épaisseur du film) à température ambiante (30°C) avec un débit de 1,0 mL.min⁻¹ (a) d'azote et (b) d'hydrogène.

Les résultats obtenus avec cette colonne pour les deux gaz vecteurs montrent que cette dernière n'est pas adaptée pour notre application. En effet, les BTEX ne sont pas suffisamment retenus par la phase stationnaire et cela est probablement dû au rapport de phase β qui est trop élevé (250). En effet, un rapport de phase aussi important implique un temps de séjour réduit dans la phase stationnaire. En outre, la différence de polarité entre les composés et la phase stationnaire favorise davantage leur séjour dans la phase mobile. Par conséquent, pour pouvoir améliorer la rétention des composés sur une colonne capillaire de même phase stationnaire et à la même température de séparation, il faut diminuer le rapport de phase β d'où le choix de la deuxième colonne, la VB-WAX ValcoBond®.

II.1.6.4. Colonne polaire : VB-WAX-ValcoBond®

La VB-WAX ValcoBond® (Interchim) présente la même nature de phase stationnaire que la première colonne testée (100% PEG) mais possède un rapport de phase β égal à 125 plus faible que la première. Elle fait 15 m de longueur, 0,25 mm de diamètre interne et a un film de 0,5 µm d'épaisseur. Les premiers tests réalisés dans les mêmes conditions que précédemment (le débit d'élution pour les deux gaz vecteurs égal à 1,0 mL.min⁻¹ à une température de 30°C) ont montré une augmentation du temps total d'analyse de 400 à plus de 1300 secondes ce qui

indique que les caractéristiques de cette colonne sont meilleures par rapport à la première. Dans le but de réduire le temps total d'analyse à 600 secondes, des tests supplémentaires ont été effectués en changeant dans un premier temps le débit du gaz vecteur à une température constante et puis en faisant varier la température de la colonne à un débit choisi et ceci pour les deux gaz vecteurs, l'hydrogène et l'azote.

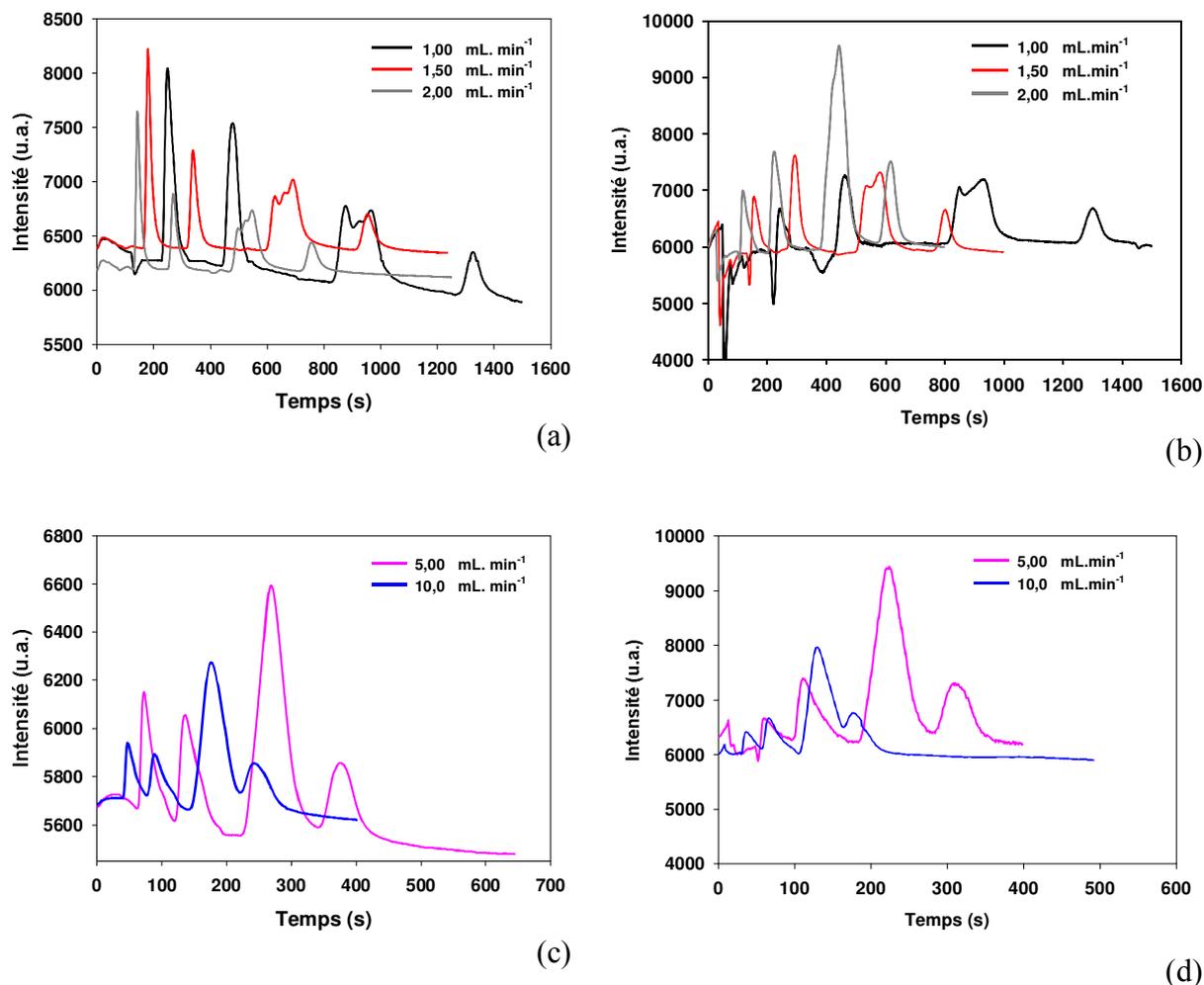


Figure II- 23 Séparation de 100 ppb de BTEX à différents débits de gaz vecteur (a, c) d'azote ou d'hydrogène (b, d) sur la colonne VB-WAX (15 m × 0,25 mm DI × 0,5 μm épaisseur du film) à une température constante de 30°C. Le débit varie entre 1,0 et 10,0 mL.min⁻¹.

Les chromatogrammes représentés en Figure II- 23 montrent que, pour les deux gaz vecteurs testés, l'augmentation du débit réduit progressivement le temps total d'analyse jusqu'à une co-élution totale quand le débit devient supérieur à 5,0 mL.min⁻¹. En outre, une très mauvaise séparation est observée à 5 et 10 mL.min⁻¹ notamment entre les deux composés d'intérêt, le benzène et le toluène (Figure II- 23 c et d). Le débit de 2,0 mL.min⁻¹ permet quant à lui de séparer les BTEX respectivement en 600 et 800 secondes avec l'hydrogène et l'azote, malgré

la mauvaise séparation observée entre l'éthylbenzène et les m+p xylènes dans le cas de l'utilisation de l'hydrogène en tant que gaz vecteur (Figure II- 23b). Ce débit a été choisi pour étudier l'effet de la température sur la qualité de la séparation. Dans ce contexte et pour les deux gaz vecteurs, la température du four a varié entre 30 et 80 °C. Dans tous les cas, 100 ppb de BTEX ont été échantillonnés et injectés dans le système selon le dispositif de génération sans pompe représenté en Figure II- 19.

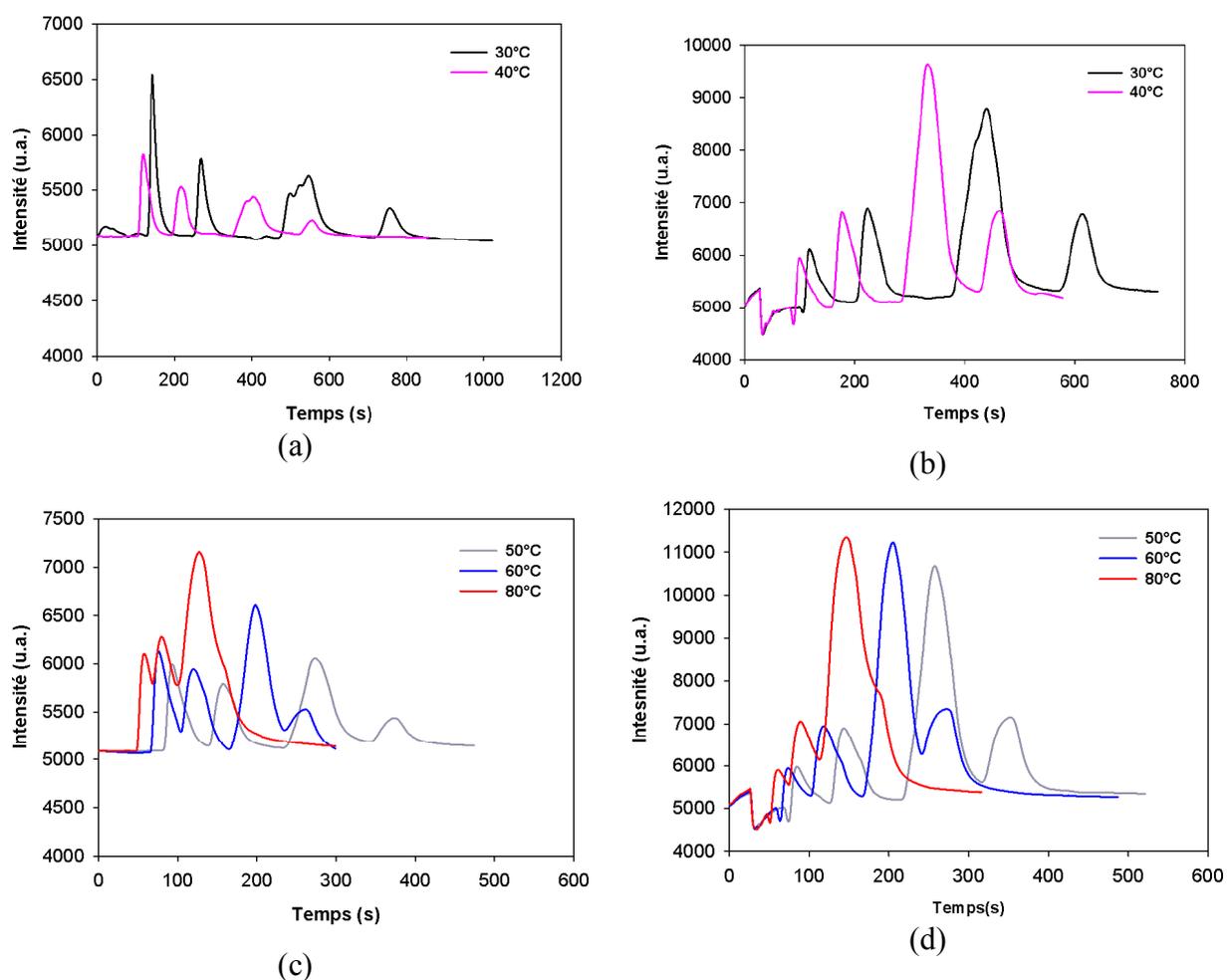


Figure II- 24 Séparation de 100 ppb BTEX sur la VB-WAX Valcobond® avec 2,0 mL.min⁻¹ d'azote (a, c) l'azote ou d'hydrogène (b, d). La température de la colonne varie entre 30 et 80 °C.

Les chromatogrammes obtenus avec 100 ppb de BTEX sont présentés en Figure II- 24. Les pics obtenus montrent que l'augmentation de la température de 30 à 80°C permet de réduire le temps total d'une analyse de 850 à 250 secondes dans le cas d'azote et de 750 à 200 secondes pour l'hydrogène. En effet, l'augmentation de la température défavorise la rétention des composés par la phase stationnaire facilitant ainsi leur entrainement par la phase mobile. Cependant, cette diminution du temps total d'analyse affecte énormément la qualité de la

séparation des pics de BTEX, les composés étant totalement co-élus à 80°C (Figure II- 24 c et d).

En conclusion, avec une colonne polaire une séparation acceptable des BTEX peut être obtenue. Un débit d'élution de 2.0 mL.min⁻¹ et une température égale respectivement à 40 et 50 °C pour l'hydrogène et l'azote peuvent être considérés comme les meilleures conditions de séparation des BTEX en 10 minutes avec cette colonne. En revanche, dans les deux cas, la séparation de l'éthylbenzène de m+p xylène reste non résolue. En outre, les pics obtenus sont larges et une mauvaise discrimination entre l'éthylbenzène et les xylènes est observée. Pour toutes ces raisons, et afin d'améliorer davantage la séparation et la résolution des pics, une colonne de polarité différente a été testée.

II.1.6.5. Colonne peu polaire : RXi-624 Sil-MS®

La troisième colonne testée est une colonne très différente des deux premières colonnes, il s'agit de la RXi-624 Sil MS® (Restek). C'est une colonne peu polaire dont la phase stationnaire est formée de 6% cyanopropylphenyl et 94% diméthylpolysiloxane, de dimensions (20 m de longueur × 0,18 mm DI × 1 µm d'épaisseur de film) et ayant un rapport de phase très faible de l'ordre de 45.

Le premier test, réalisé avec les deux gaz vecteurs à un débit de 2,0 mL.min⁻¹ et à une température de 30°C, a montré que les BTEX sont fortement retenus par cette nouvelle phase puisque le temps total d'analyse dépasse les 40 minutes avec les deux gaz vecteurs (cf. Figure II- 25).

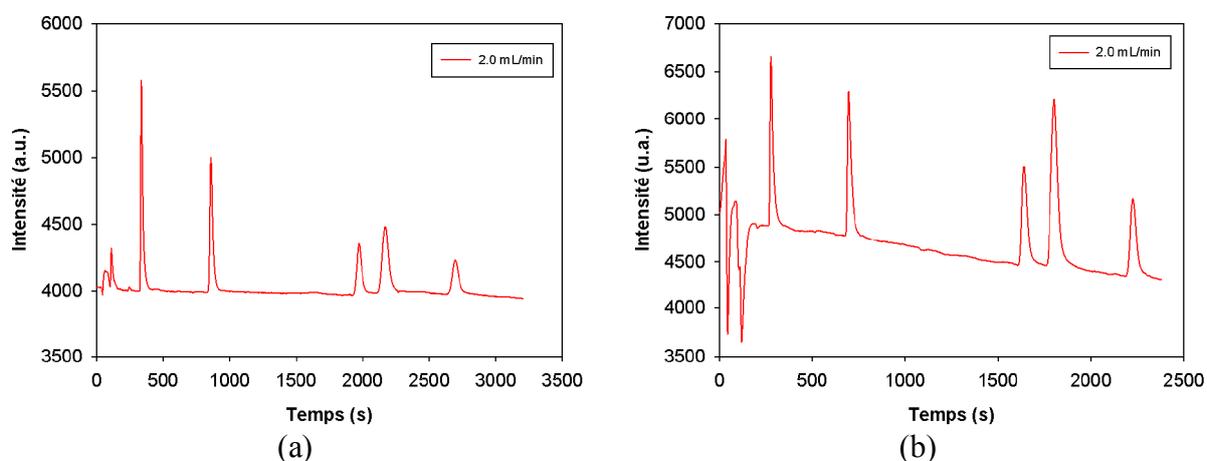


Figure II- 25 Séparation de 100 ppb BTEX sur la Rxi-624 Sil-MS® avec 2.0 mL.min⁻¹ d'azote (a) et d'hydrogène (b) à 30 °C.

Afin de réduire ce temps total d'analyse à moins de 10 min comme attendu, les conditions d'élution doivent être optimisées. Les deux paramètres qui affectent la séparation à savoir le débit du gaz vecteur et la température ont été étudiés pour les deux gaz vecteurs. Les résultats de cette étude ont fait l'objet d'un article publié dans « *Journal Sensors and Actuators: Chemical B* » [16] et seront détaillés dans les paragraphes qui suivent.

II.1.6.5.a) Deuxième dispositif expérimental pour la génération des BTEX

Le deuxième dispositif expérimental pour la génération de BTEX mis en place se base sur le même principe que celui représenté en Figure II- 19 mais présente des changements au niveau de la méthode d'échantillonnage en vue de son amélioration. Il est constitué du même banc de dilution, c'est à dire de deux RDM de type Low ΔP FLOW® (Bronkhorst) ayant une gamme dynamique pour les BTEX et l'azote respectivement de 0-20 mL.min⁻¹ (RDM 1) et 0-100 mL.min⁻¹ (RDM 2) connectés à un système de « *split* » formé d'une fuite et d'un ensemble constitué d'un troisième régulateur de débit massique (RDM 3) et d'une pompe (cf. Figure II- 26). La totalité du gaz échantillonné ainsi est injecté directement par la pompe dans la boucle d'injection dont la sortie est à pression atmosphérique. Le RDM 3 est de type Low ΔP FLOW® de gamme 0-100 mL.min⁻¹ et aura pour rôle de fixer le débit dans la boucle d'échantillonnage à 10 mL.min⁻¹. Les concentrations sont générées à un débit volumique total de 100 mL.min⁻¹ qui est plus élevé que dans la première version. Les erreurs des RDM de types LOW- ΔP FLOW sont évaluées à 0,1% sur la pleine échelle et 0,3% sur la valeur lue. Le but de ce nouveau dispositif de calibration était d'uniformiser la méthode de calibration et celle du prélèvement en air ambiant où celui-ci est échantillonné à l'aide d'une pompe.

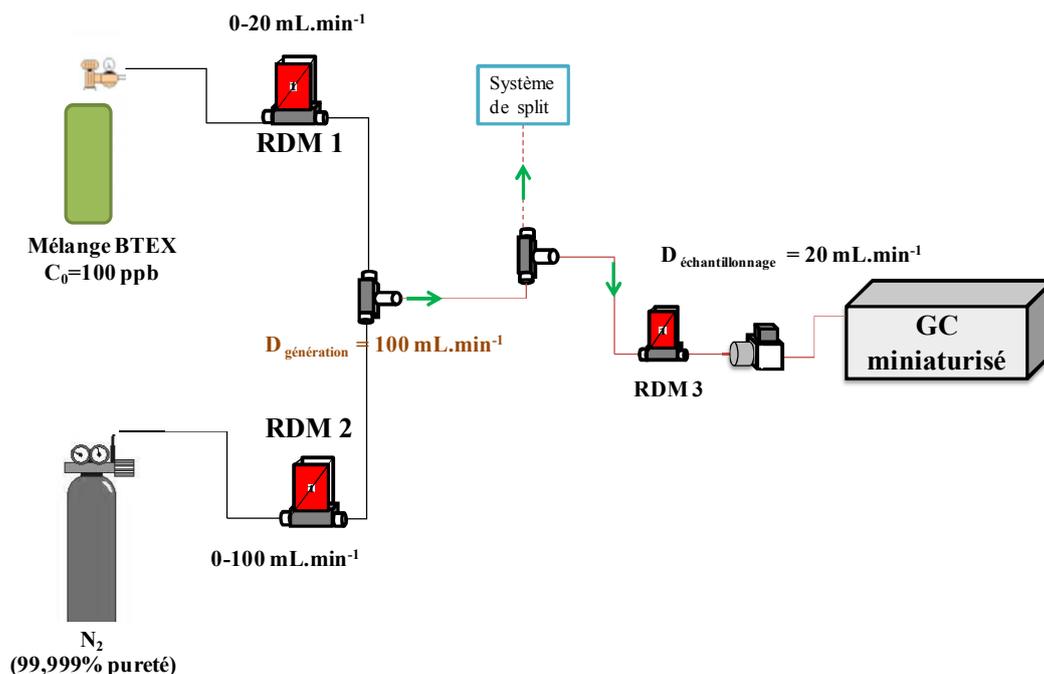


Figure II- 26 Dispositif expérimental pour la génération des BTEX relié à un système de split qui est connecté au système d'échantillonnage du dispositif analytique.

Evaluation d'erreurs sur les concentrations générées

L'incertitude relative sur la concentration finale ($\frac{\Delta C_{finale}}{C_{finale}}$) s'exprime en fonction des erreurs sur les débits générés par les RDM :

$$\frac{\Delta C_{finale}}{C_{finale}} = \frac{\Delta D_{gaz}}{D_{gaz}} + \frac{\Delta D_{total}}{D_{total}} + \frac{\Delta C_{gaz}}{C_{gaz}} \quad (\text{II-8})$$

où

$\frac{\Delta C_{gaz}}{C_{gaz}}$, l'incertitude relative de la bouteille de gaz étalon (erreur sur la concentration) ;

$\frac{\Delta D_{total}}{D_{total}} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta D_i}{\sum_{i=1}^n D_i} = \frac{\Delta D_{azote} + \Delta D_{BTEX}}{D_{azote} + BTEX}$, incertitude relative sur la dilution ;

$\frac{\Delta D_{gaz}}{D_{gaz}} = \frac{0,003 D_{gaz} + 0,001 D_{max}}{D_{gaz}}$, incertitude relative sur la concentration générée pour la bouteille

de gaz considérée.

0,003 = précision sur la mesure du RDM ;

0,001 = précision sur la pleine échelle du RDM ;

D_{max} , valeur maximale de débit délivrable par le RDM.

II.1.6.5.b) Volume de la boucle d'échantillonnage

Le volume de la boucle d'échantillonnage est un paramètre important dans notre méthode analytique. En effet, la quantité injectée dans le système affecte à la fois les intensités des pics et la limite de détection du dispositif analytique. Ainsi, avant de commencer les optimisations du dispositif expérimental, le choix d'un volume de boucle a été effectué. Dans ce contexte, trois volumes de boucles ont été testés 20, 55 et 200 μL afin de choisir celle la plus adaptée pour notre application. Ce test a été réalisé avec la colonne peu polaire, la RXi-624.

En utilisant l'azote comme gaz vecteur à $2,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et à 70°C , la même concentration de BTEX a été injectée dans le système (20 ppb). Les BTEX ont été générés et échantillonnés en utilisant le système représenté en Figure II- 19 (sans pompe) à un débit total de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La Figure II- 27 représente la variation des intensités de chaque composé des BTEX obtenues à différent volumes injectés.

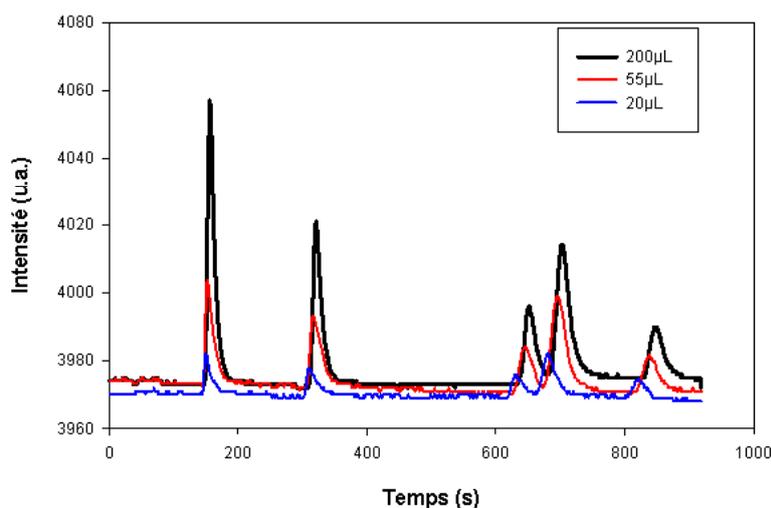


Figure II- 27 Variation des intensités des pics de 20 ppb de BTEX en fonction du volume injecté dans le système 20, 55 et 200 μL élué avec $2.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ N}_2$ à 70°C et avec la RXi-624.

D'après la Figure II- 27, l'augmentation de la quantité injectée induit une augmentation des intensités des pics, par exemple de 10 à 90 u.a. pour le benzène. Ainsi, le choix du volume de la boucle le plus adapté a été basé sur le calcul de la limite de détection obtenu pour le benzène et le toluène. Le but était d'avoir le volume le plus petit qui permet d'obtenir une limite de détection de l'ordre de la ppb pour les deux composés principalement ciblés que sont le benzène et le toluène.

Le Tableau II- 2 répertorie les limites de détection calculées pour chaque boucle d'échantillonnage testée. Cette concentration de 20 ppb a été injectée trois fois et la limite de détection a été estimée en utilisant le rapport signal sur bruit égal à trois (S/B=3).

Les résultats du Tableau II- 2 montrent que la limite de détection est abaissée avec l'augmentation du volume injecté de 20 à 200 μL puisque la quantité de BTEX injectée dans le système augmente. Néanmoins, il est intéressant de remarquer que ceci n'est pas proportionnel au volume injecté en raison de l'élargissement des pics observé quand le volume de l'échantillon augmente. En effet, la LDD du benzène est égale à 0,76 ppb avec 200 μL contre 1,88 ppb avec 55 μL . Une limite de détection proche de 1 ppb pour le benzène et le toluène a été uniquement obtenue avec un volume échantillonné de 200 μL .

Par conséquent, les optimisations ultérieures seront menées avec une boucle d'échantillonnage de 200 μL .

Tableau II- 2 Limites de détection obtenues à partir 20 ppb de BTEX injectées dans le système pour différents volumes d'échantillonnage en utilisant l'azote à 2,0 mL.min⁻¹ à 70°C.

Composés	LD (ppb) avec 20 μL	LD (ppb) avec 50 μL	LD (ppb) avec 200 μL
Benzène	5,00	1,88	0,76
Toluène	6,43	2,81	1,17
Ethylbenzène	8,57	4,19	2,28
m et p-Xylènes	10,00	4,39	2,78
o-Xylène	11,25	5,46	3,21

II.1.6.5.c) Effet du couple débit gaz vecteur et température sur la séparation des BTEX sur la RXi-624

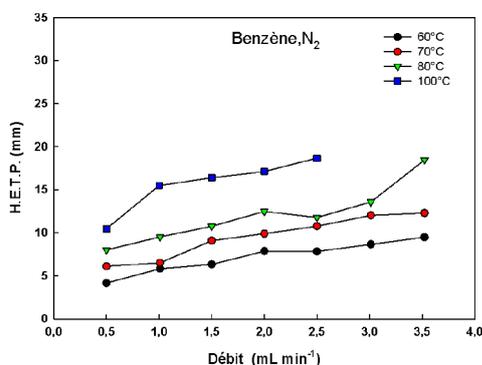
Les deux paramètres qui affectent la séparation de BTEX, à savoir la température et le débit d'élution, ont été étudiés dans le cas de la colonne RXi-624 Sil-MS®. Ces deux paramètres ont été variés afin d'obtenir une séparation satisfaisante des BTEX en moins de 600 secondes (10 minutes) et pour les deux gaz vecteurs choisis N₂ et H₂. Dans ce contexte, pour chaque gaz vecteur, la température de la colonne a été variée entre 60 et 100°C. A chaque température, le débit est changé entre 0,5 et 4,5 mL.min⁻¹.

Etant donné que le gaz vecteur a été introduit dans le système à l'aide du régulateur de pression (RDP), la variation du débit dans le système est reliée à la pression appliquée en tête de colonne comme le montre le schéma descriptif représenté en Figure II- 18.

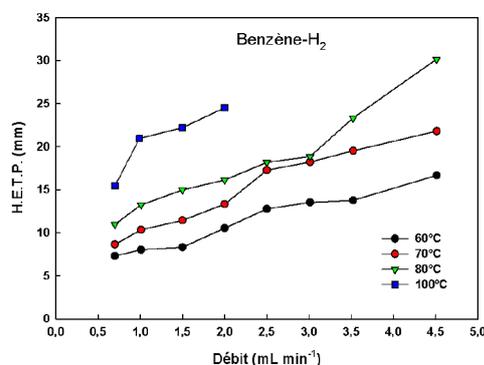
Afin de connaître la valeur du débit qui circule dans le système à chaque pression fixée, un débitmètre ($0-20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a été installé après le détecteur et dont les mesures ont été enregistrées à température ambiante.

Dans le but de déterminer expérimentalement le débit optimal pour la séparation des BTEX sur cette colonne, pour chaque couple (débit/température), le nombre de plateaux (N) et la hauteur équivalente d'un plateau théorique (H.E.T.P.) ont été calculés en utilisant les équations (II-5) et (II-6) présentées au début de ce chapitre. Dans un second temps, pour chaque composé de la famille des BTEX, les valeurs de H.E.T.P. obtenues ont été tracées en fonction des débits volumiques correspondants, ceci pour toutes les températures testées et les deux gaz vecteurs.

Les résultats de la Figure II- 28 montrent qu'indépendamment du composé, de la température et de la nature du gaz vecteur, les valeurs de H.E.T.P. diminuent lorsque le débit du gaz vecteur décroît sans pour autant atteindre une valeur minimale. Ceci indique que la valeur de H.E.T.P. minimale qu'on peut déterminer expérimentalement correspond à la valeur minimale du débit testé et qui est égal respectivement à $0,5$ et $0,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour l'azote et l'hydrogène (Tableau II- 3). D'autre part, un débit inférieur à $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ne peut pas être utilisé ($0,22 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ par exemple) en raison des caractéristiques du détecteur qui nécessitent un débit minimal de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour avoir une ligne de base stable. Néanmoins; dans de telles conditions, à savoir à faible débit, le temps total d'analyse est élevé et varie entre 1 700 et 2 800 secondes (Tableau II- 3).



(a)



(a')

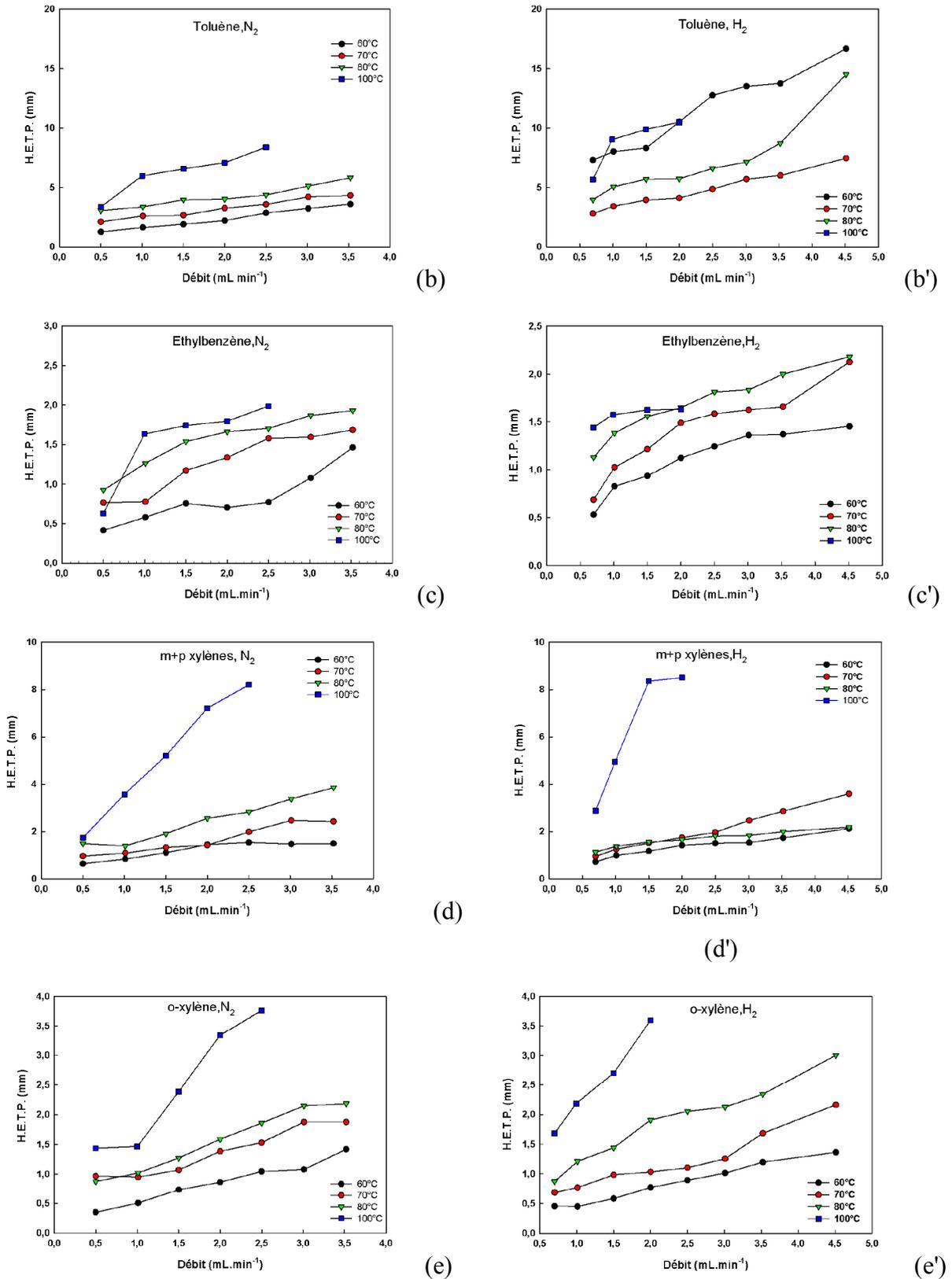


Figure II- 28 Courbes obtenues en traçant les valeurs de H.E.T.P. pour le benzène (a, a'), le toluène (b, b'), l'éthylbenzène (c, c'), le m+p xylène (d, d') et le o-xylène (e, e') en fonction du débit volumique avec comme gaz vecteur l'azote (a, b, c, d et e) et l'hydrogène(a', b',c',d' et e') à différentes températures (60, 70, 80 et 100°C).

II.1.6.5.d) Choix du meilleur couple (débit et température)

Le Tableau II- 3 répertorie les couples (débit / température) testés, la pression en tête de colonne correspondante à chaque débit ainsi que le temps total d'une acquisition simple et ceci pour les deux gaz vecteurs. Le Tableau II- 3 montre que, pour les deux gaz vecteurs, la pression nécessaire en amont pour changer le débit dans la colonne de 0,5 à 4,5 mL.min⁻¹ est d'autant plus importante que la température est élevée. En effet, elle varie respectivement entre 1,96 et 4,73 bars et de 1,73 à 3,88 bars dans le cas de l'azote et d'hydrogène. Cette observation peut s'expliquer par la loi de Poiseuille représentée dans l'équation (II-4) qui, pour une colonne de diamètre donnée ayant une pression en sortie de la colonne constante ($P_0 = P$ atmosphérique), peut s'écrire selon l'équation (II-9) suivante.

$$\left[\left(\frac{P_i}{P_0} \right)^2 - 1 \right] = v_0 \times \frac{64 \eta L}{d_c^2 P_0} \Rightarrow v_0 = \frac{P^2}{C \eta} - 1 \quad (\text{II-9})$$

$$C = \frac{d_c^2 P_0}{64 L}$$

où:

C est une constante pour une colonne capillaire et un gaz vecteur donnés ;

P est le ratio P_i sur P_0 .

Cette équation permet d'expliquer les deux observations. D'une part, elle montre pourquoi la pression à appliquer en tête de la colonne quand la température est constante (viscosité constante) est d'autant plus importante que le débit souhaité en sortie de la colonne est important. D'autre part, afin de pouvoir obtenir un débit identique en sortie de la colonne à une température plus élevée, une pression plus importante doit être appliquée en tête de la colonne puisque la viscosité du gaz augmente avec la température (cf. Figure II- 29).

Finalement, la différence de pression en tête de colonne entre les deux gaz testés dans les mêmes conditions de température et pour le même débit s'explique par la variation de la viscosité du gaz. En effet, afin d'obtenir le même débit à la même température, une pression plus élevée doit être appliquée dans le cas d'azote. Ce dernier est plus visqueux que l'hydrogène comme le montre leurs viscosités dynamiques respectives à température ambiante : $1,832 \times 10^{-5}$ (N₂) et $0,895 \times 10^{-5}$ (H₂) Pa.s (Figure II- 29).

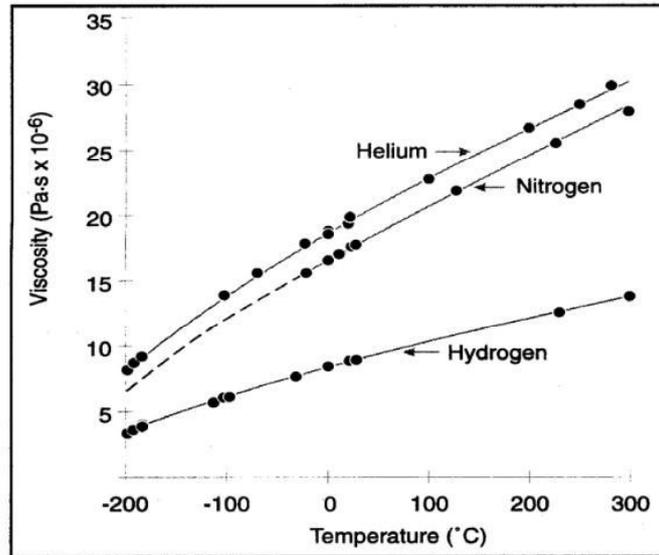


Figure II- 29 Variation de la viscosité des gaz vecteurs (He, N₂ et H₂) en fonction de la température d'après [10].

Il est à noter que la pression maximale qu'on peut appliquer dans le cas de l'utilisation d'hydrogène est 4,60 bars, cette valeur correspondant à la pression maximale à laquelle l'hydrogène est généré.

Tableau II- 3 Pressions en tête de colonne et temps total d'analyse pour différents débits de gaz vecteur et températures.

Azote				Hydrogène			
Température (°C)	Débit (mL.min ⁻¹)	Pression (bar)	Temps d'analyse ¹ (secondes)	Température (°C)	Débit (mL.min ⁻¹)	Pression (bar)	Temps d'analyse ¹ (secondes)
60	0,50	1,96	2800	60	0,70	1,73	1700
	1,00	2,58	1700		1,00	1,98	1400
	1,50	3,05	1400		1,50	2,32	1000
	2,00	3,51	1150		2,00	2,61	900
	2,50	3,90	1000		2,50	2,87	800
	3,00	4,25	950		3,00	3,14	660 ²
	3,52	4,58	850		3,52	3,37	600 ²
	4,50	--	--		4,50	3,80	500
70	0,50	--	--	70	0,70	1,77	1300
	1,00	2,61	1400		1,00	2,02	1050
	1,50	3,11	1100		1,51	2,35	850
	2,00	3,55	900		2,02	2,65	700
	2,50	3,95	950		2,61	2,95	650 ²
	3,00	4,30	750		3,01	3,18	550 ²
	3,52	4,63	660 ²		3,50	3,42	500
	4,50	--	--		4,5	3,84	400
80	0,50	--	--	80	0,70	1,79	1050
	1,00	2,65	1050		1,00	2,04	860
	1,50	3,16	850		1,51	2,38	650 ²
	2,00	3,61	700		2,01	2,68	550 ²
	2,49	4,01	650 ²		2,52	2,97	500
	3,01	4,39	550 ²		3,00	3,23	450
	3,52	4,73	500		3,52	3,46	400
	4,50	--	--		4,50	3,88	350
100	0,50	2,04	1100	100	0,70	1,82	750
	1,01	2,70	730		0,99	2,06	560 ²
	1,5,	3,25	570 ²		1,50	2,43	440
	2,00	3,61	500		2,00	2,77	390
	2,5	4,13	400		2,50	--	--

¹ Le temps total d'analyse correspond au temps nécessaire pour que le dernier composé du mélange de BTEX, à savoir le *o*-xylène, soit détecté par le PID.

² Les valeurs en rouge correspondent au temps total d'analyse situé dans la fenêtre 550-660 secondes.

Puisque l'analyse des courbes de H.E.T.P. en fonction du débit volumique a montré qu'il n'existait pas de débit optimal, le choix du couple optimal (débit/ température) a été basé essentiellement sur le temps total d'analyse que l'on a imposé volontairement en tant que

critère de sélection. Les conditions seront acceptables si le temps total d'analyse est situé aux alentours de 600 secondes dans une fenêtre de 550 à 660 secondes. Dans le Tableau II- 3, les temps totaux d'analyse situés entre 550 et 660 secondes sont indiqués en rouge. On note que dans le cas d'azote à 60°C, il n'existe aucune condition permettant d'avoir une séparation en moins de 660 secondes. En effet, et selon le constructeur, la pression maximale qu'on pourrait appliquer à l'entrée de l'électrovanne 6 voies est de 5 bars ce qui explique pourquoi un débit supérieur à 3,5 mL.min⁻¹ (Pression appliquée = 4,6 bars) ne peut pas être obtenu dans le cas d'utilisation de l'azote comme gaz vecteur à 60°C.

Néanmoins, pour les autres conditions, il y a au moins un couple (débit/ température) qui permet de séparer les BTEX dans la fenêtre de temps choisie. Il faut noter également qu'une température supérieure à 100°C (120°C par exemple) n'est pas adaptée à cause de la co-élution observée entre l'éthyl benzène et les m- et p-xylènes même à un faible débit (1,0 mL.min⁻¹) comme observée en Figure II- 30.

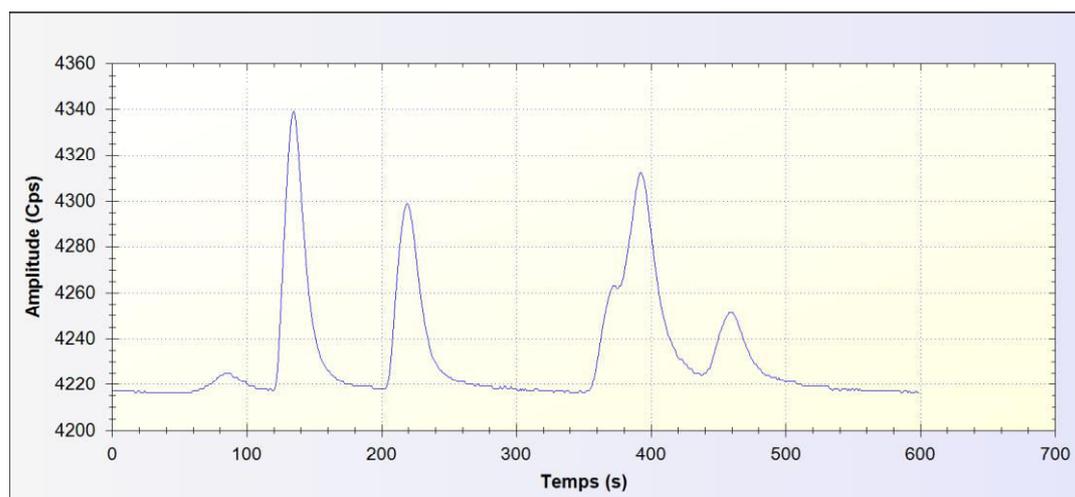
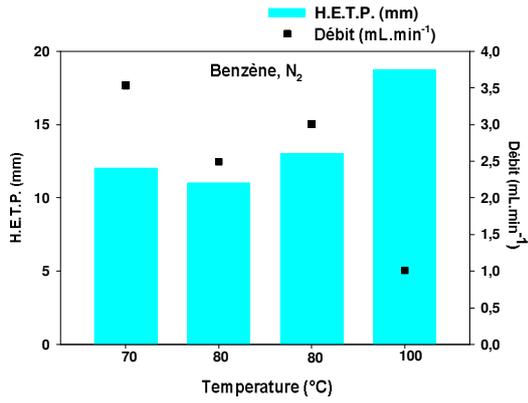
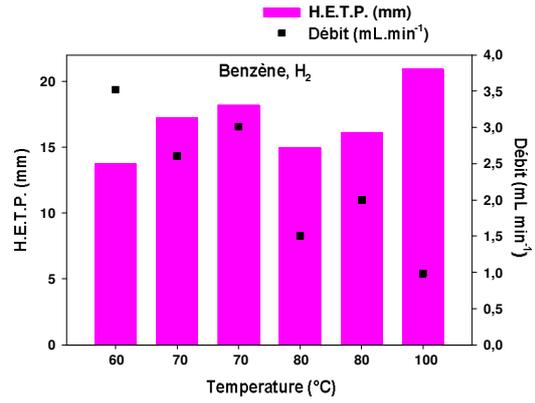


Figure II- 30 Séparation des BTEX avec l'azote à un débit de 1.0 mL.min⁻¹ et à 120°C (chromatogramme obtenu avec le logiciel développé au laboratoire).

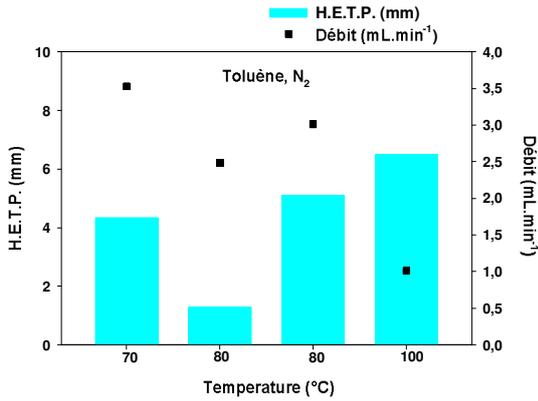
Ainsi, la sélection des conditions optimales parmi celles étudiées a été réalisée en traçant la H.E.T.P. et le débit volumique correspondant en fonction de la température pour les deux gaz vecteurs. La Figure II- 31 représente les résultats obtenus pour le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, les m+p xylènes et l'o-xylène.



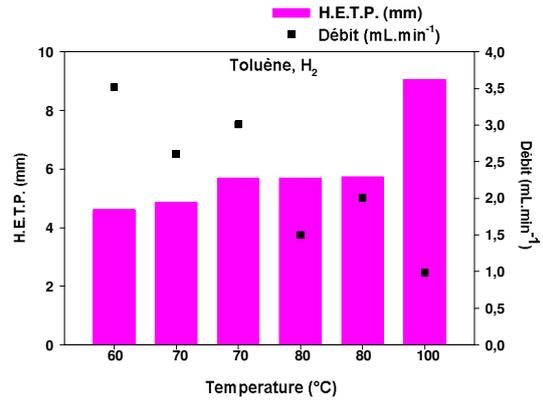
(a)



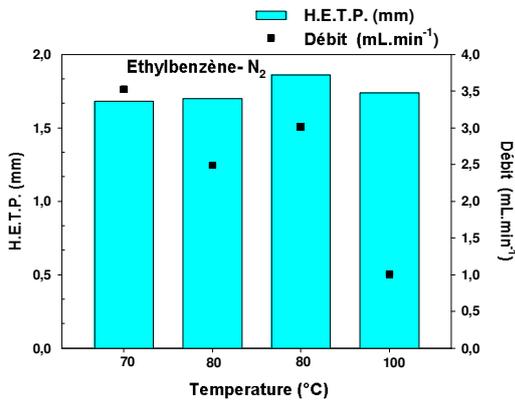
(a')



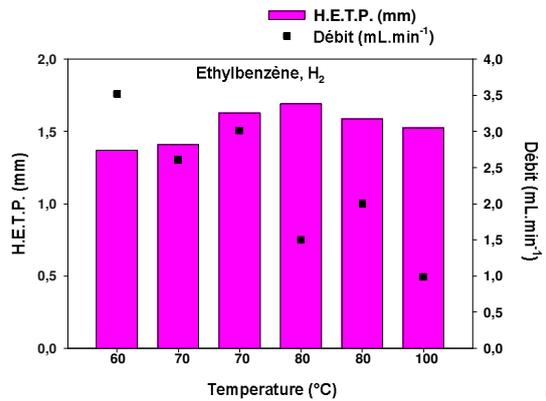
(b)



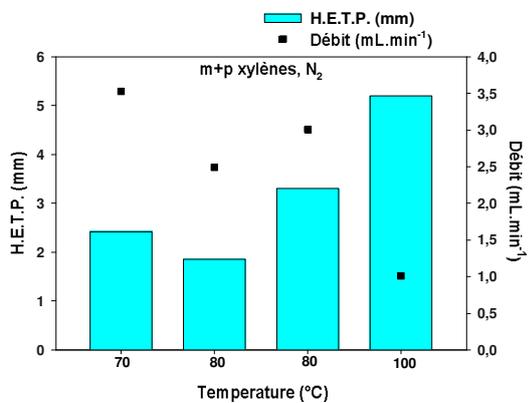
(b')



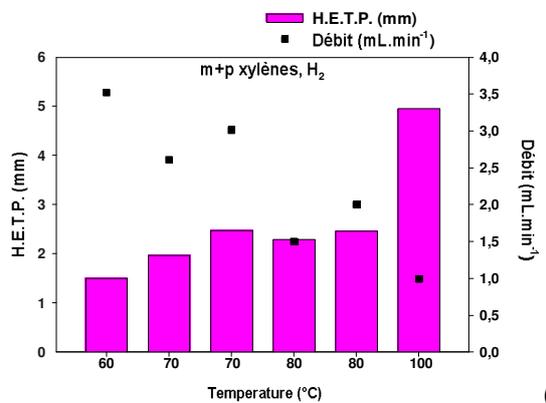
(c)



(c')



(d)



(d')

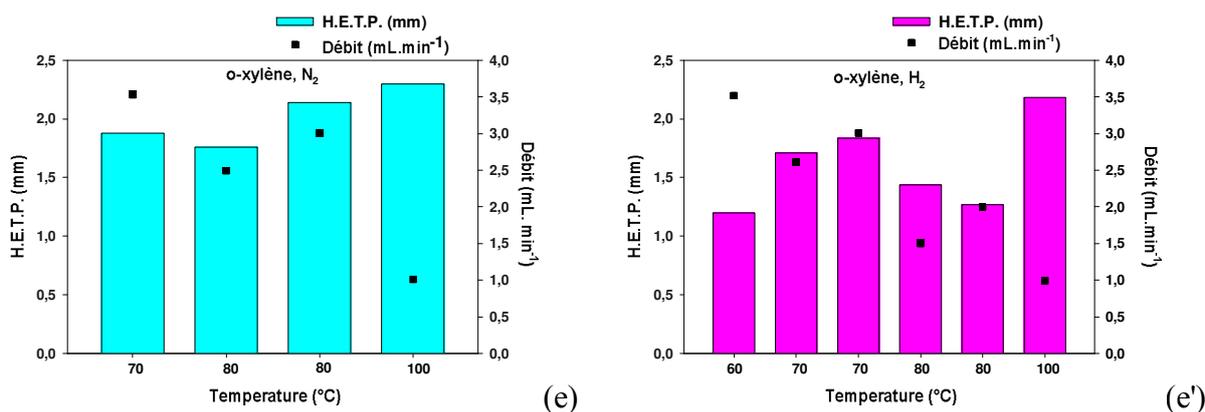


Figure II- 31 Débits du gaz vecteur et leurs H.E.T.P. correspondantes en fonction de la température permettant la séparation du benzène (a et a'), du toluène (b et b'), de l'éthylbenzène (c et c'), des m+p-xylènes (d et d') et de l'o-xylène (e et e') en moins de 10 minutes avec l'azote (a, b, c, d et e) et l'hydrogène (a', b', c', d'et e').

Les résultats présentés en Figure II- 31 montrent qu'une température élevée comme par exemple 100°C n'est pas optimale dans notre cas puisque que la valeur de la H.E.T.P. obtenue est la plus élevée parmi l'ensemble de celles sélectionnées. Cette même observation a été obtenue avec les deux gaz vecteurs utilisés (N₂ et H₂). D'autre part, pour l'azote la valeur de la H.E.T.P. est minimale pour un débit de 2,5 mL.min⁻¹ et une température de 80°C comme observée dans la Figure II- 31 (a, b, c, d et e) indiquant des conditions optimales pour avoir une séparation des BTEX en 10 minutes. En revanche, pour l'hydrogène on remarque que la faible valeur de H.E.T.P. est obtenue à 60°C pour un débit de 3,5 mL.min⁻¹ (Figure II- 31 a', b', c', d' et e') définissant par la suite les conditions optimales d'élution des BTEX en moins de 10 minutes avec l'hydrogène.

II.1.7. Validation de la méthode analytique au laboratoire

Une fois que les conditions d'élution ont été définies, les performances analytiques du dispositif ont été déterminées au laboratoire. Des tests de répétabilité et de reproductibilité ont été ainsi menés et les limites de détection correspondantes ont été estimées par calculs.

II.1.7.1. Répétabilité

La répétabilité d'un système est, par définition, la fidélité entre les résultats des mesures du même échantillon, les mesures ayant été effectuées dans les mêmes conditions de mesure pendant une courte période de temps [17]. Elle s'exprime quantitativement sous la forme d'un

pourcentage à l'aide des caractéristiques de dispersion des résultats [18] ou Déviation Relative Standard (RSD) selon l'équation suivante:

$$RSD = \frac{\sigma}{\bar{\chi}} \times 100 \quad (\text{II-10})$$

où σ est l'écart-type sur les mesures et $\bar{\chi}$ est la moyenne des mesures.

La répétabilité du système a été évaluée selon la méthode suivante: trois concentrations 5, 20 et 50 ppb ont été choisies pour réaliser le test. Chaque concentration a été injectée 20 fois consécutivement dans le système au cours de la même journée et par le même opérateur en utilisant les conditions optimales déterminées précédemment. Les concentrations ont été générées en utilisant le même dispositif expérimental représenté en Figure II- 26 à un débit total de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Seuls $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ont été injectés grâce au système d'échantillonnage du dispositif analytique formé d'une pompe et d'un RDM (le RDM 3 en Figure II-26).

La Figure II- 32 représente la réponse du détecteur pour la séparation des BTEX aux concentrations choisies et pour les deux gaz vecteurs utilisés.

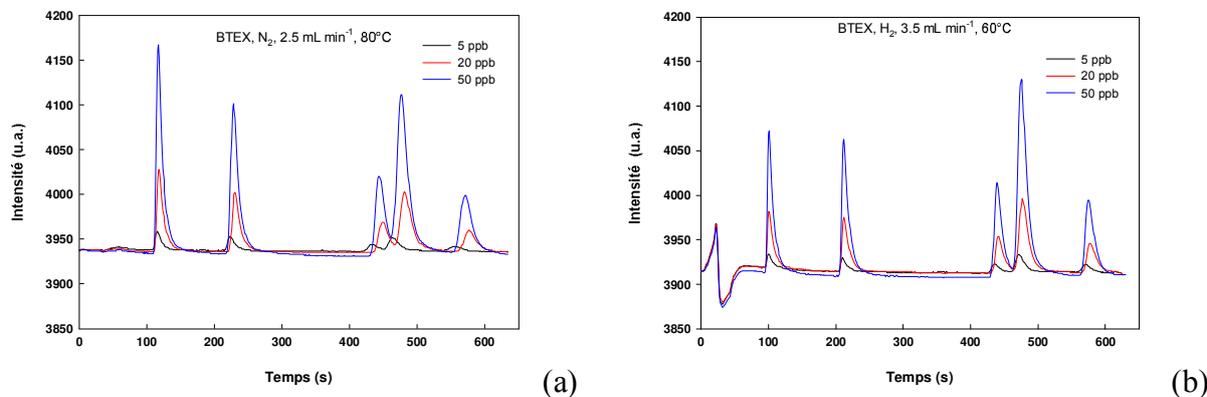


Figure II- 32 Exemples des chromatogrammes de 5, 20 et 50 ppb de BTEX séparés sur la colonne capillaire RXi-624® en utilisant l'azote (a) et l'hydrogène (b) dans les conditions optimales définies.

Le temps de rétention et l'aire de chaque composé de BTEX ont été déterminés pour les 20 injections, à différentes concentrations pour chacun des deux gaz vecteurs, et ceci dans les conditions optimales précédemment déterminées. Les résultats obtenus respectivement pour le temps de rétention et l'aire du pic sont présentés respectivement en Figure II- 33 et en Figure II- 34 pour les trois concentrations testées.

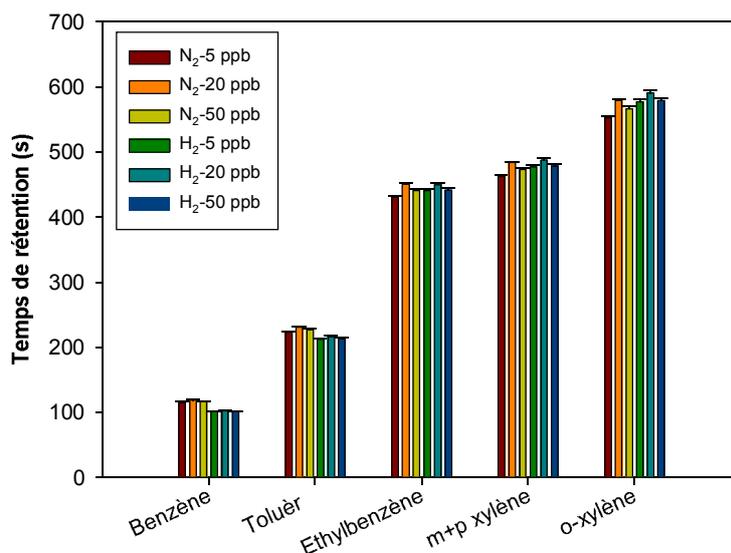


Figure II- 33 La moyenne des temps de rétention calculée pour tous les BTEX avec les deux gaz vecteurs. Les barres d'erreurs en bleu représentent les écart-types calculés à partir des 20 réplicats.

Les histogrammes de la Figure II- 33 représentent les valeurs moyennes des temps de rétention des BTEX et les écart-types correspondants calculés à partir des 20 injections effectuées à différentes concentrations et avec les deux gaz vecteurs. Sur l'ensemble de ces 20 réplicats et pour tous les BTEX, les valeurs moyennes du temps de rétention étaient constantes avec un écart-type négligeable, dans la mesure où la valeur de la RSD variait entre 0,33 et 0,77 % (Tableau II- 4).

Tableau II- 4 RSD (%) du temps de rétention de chaque BTEX, pour les trois concentrations étudiées et avec les deux gaz vecteurs utilisés dans les conditions optimales définies (2,5 mL.min⁻¹ d'azote à 80°C et 3,5 mL.min⁻¹ d'hydrogène à 60°C).

Composés	5 ppb BTEX		20 ppb BTEX		50 ppb BTEX	
	(%) N ₂	(%) H ₂	(%) N ₂	(%) H ₂	(%) N ₂	(%) H ₂
Benzène	0,76	0,56	0,33	0,57	0,42	0,59
Toluène	0,59	0,56	0,35	0,52	0,64	0,58
Ethylbenzène	0,47	0,61	0,40	0,64	0,57	0,69
m+p-xylènes	0,53	0,57	0,43	0,63	0,58	0,67
o-xylène	0,42	0,66	0,40	0,56	0,76	0,62

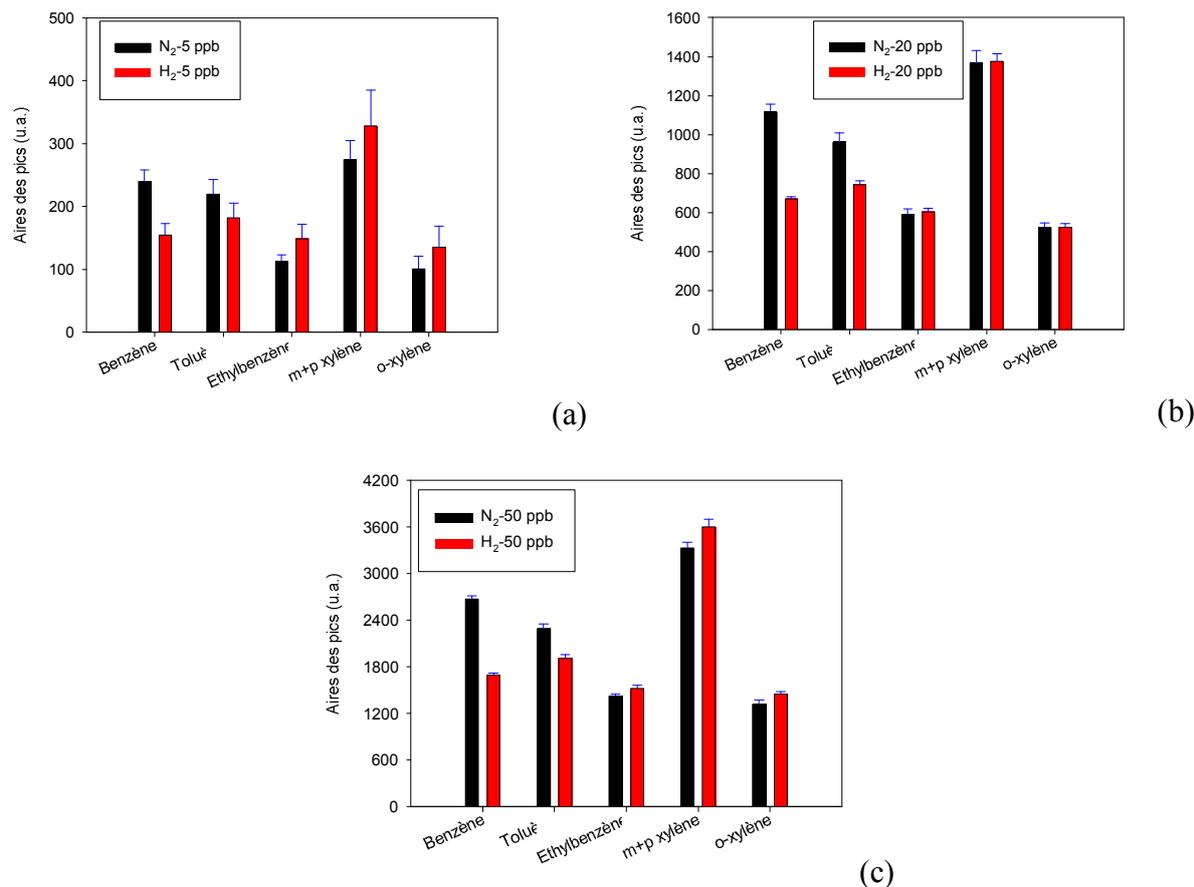


Figure II- 34 Aires des pics (a, b et c) résultantes de la moyenne obtenue à partir des 20 réplicats pour chacune des concentrations, à savoir 5 ppb (a), 20 ppb (b) et 50 ppb (c) avec les deux gaz vecteurs (■) azote et (■) hydrogène. Les barres d'erreurs en bleu foncé correspondent aux écart-types calculés à 2,5 mL.min⁻¹ d'azote à 80°C et 3,5 mL.min⁻¹ d'hydrogène à 60°C.

Les histogrammes de la Figure II- 34 représentent les valeurs moyennes des aires des pics calculées à partir des 20 injections pour chaque composé ainsi que les écart-types correspondants et ceci pour les deux gaz vecteurs utilisées dans les conditions optimales prédéterminées. On remarque que les valeurs moyennes des aires du benzène et du toluène obtenues avec l'azote sont plus élevées que celles obtenues avec l'hydrogène et ceci pour toutes les concentrations testées (Figure II- 34 a, b et c). En revanche, les aires moyennes de l'éthylbenzène, des m+p xylènes et de l'o-xylène sont légèrement plus grandes avec l'hydrogène (Figure II- 34 a, b et c).

Cette différence observée entre les valeurs moyennes des aires du benzène et du toluène par rapport à l'éthylbenzène et aux xylènes quand le gaz vecteur change est due à la ligne de base qui est perturbée lorsque l'hydrogène est utilisé en tant que gaz vecteur (voir Figure II- 21).

Cette perturbation de la ligne de base est observée sous forme d'un pic positif/négatif au début de chaque chromatogramme (Figure II- 32 a) et qui nécessite un certain temps avant un retour à la ligne de base. L'effet de cette fluctuation de la ligne de base devient plus prononcé lorsque les concentrations diminuent expliquant les valeurs élevées de la RSD obtenues pour 5 ppb avec l'hydrogène et qui se situent entre 8 (benzène) et 16% (autres BTEX) (Tableau II- 5). En outre et pour les deux gaz vecteurs, ces valeurs élevées de la RSD, pour les faibles concentrations peuvent être liées en partie aux performances du détecteur, ce dernier étant moins précis puisqu'on s'approche de sa limite de détection. De plus, les pics sont mal identifiés à de faibles concentrations, cela provient notamment des limitations dues au Labjack qui implique une résolution temporelle d'une seconde.

Tableau II- 5 RSD (%) des aires des pics de chaque BTEX, pour les trois concentrations étudiées et avec les deux gaz vecteurs utilisés dans les conditions optimales définies 2,5 mL.min⁻¹ d'azote à 80°C et 3,5 mL.min⁻¹ d'hydrogène à 60°C.

Composés	5 ppb BTEX		20 ppb BTEX		50 ppb BTEX	
	(%) N ₂	(%) H ₂	(%) N ₂	(%) H ₂	(%) N ₂	(%) H ₂
Benzène	7,59	8,17	3,71	1,77	1,60	1,65
Toluène	10,56	16,18	5,16	2,62	2,68	2,49
Ethylbenzène	8,94	16,35	4,61	2,93	1,88	2,58
m+p xylènes	10,99	15,20	4,64	3,11	2,34	2,85
o-xylène	20,47	15,26	4,87	3,13	3,82	2,35

Le Tableau II- 5 répertorie les valeurs de la RSD calculées pour les surfaces de chaque pic obtenues à différentes concentrations et avec les deux gaz vecteurs.

En effet, outre la faible résolution du signal du compteur du Labjack (12 bits, soit 4096 points discriminés), un pic chromatographique est décrit par un nombre de points défini par la résolution temporelle du logiciel. Cette résolution est liée à la fois à la rapidité du compteur du Labjack et au logiciel utilisé pour traiter et exploiter les résultats. Dans notre cas, le compteur du Labjack présente une résolution temporelle maximale de 100 ms (1 point chaque 100 ms). Néanmoins, cette résolution génère un bruit élevé. Afin de réduire le bruit électronique, une résolution de la seconde a été choisie comme un compromis qui nous a permis d'obtenir un bruit électronique égale à l'unité (1Hz après la conversion de la tension en fréquence). Cependant, le nombre de points qui décrit un pic est ainsi limité ce qui pose des problèmes lorsque la taille des pics devient petite expliquant pourquoi dans le cas d'une

concentration de 5 ppb, les valeurs de la RSD sont élevées. En outre, la méthode d'intégration appliquée (SIMPSONS) pour le calcul de l'aire du pic est à son tour moins sensible pour les faibles concentrations puisque la forme du pic n'est pas clairement définie.

II.1.7.2. Calibration et limite de détection

Une fois que la stabilité et la répétabilité du système ont été déterminées, une calibration du dispositif analytique a été effectuée dans la gamme 0-50 ppb. Cinq concentrations gazeuses (2, 5, 10, 20, et 50) ont été générées selon le dispositif expérimental avec pompe représenté en Figure II- 26. Chaque concentration a été injectée trois fois dans le système en utilisant les conditions optimales de chaque gaz vecteur. Pour chaque composé de la famille des BTEX, la courbe d'étalonnage a été établie en traçant la moyenne des aires des trois injections en fonction de la concentration gazeuse correspondante (Figure II- 35a et b).

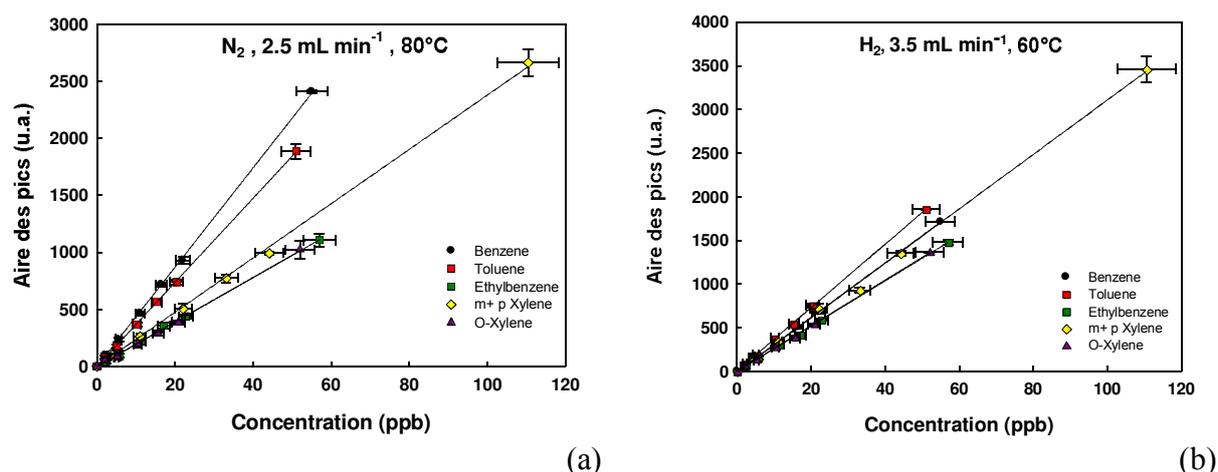


Figure II- 35 Courbes d'étalonnage obtenues dans les conditions optimales définies, à savoir 2,5 mL.min⁻¹ d'azote à 80°C (a) et 3,5 mL.min⁻¹ d'hydrogène à 60°C (b). Les barres d'erreurs verticales correspondent à l'écart-type des aires calculées pour les trois injections alors que celles horizontales représentent l'incertitude des concentrations gazeuses de BTEX générées en tenant en compte l'incertitude initiale de la bouteille de BTEX et la précision des RDM utilisés pour la dilution et l'échantillonnage.

Les temps de rétention et les équations de la courbe d'étalonnage ainsi que les coefficients de corrélation sont répertoriés dans le Tableau II- 6. Les courbes d'étalonnage obtenues sont parfaitement linéaires dans le domaine des concentrations injectées 0 - 50 ppb avec un coefficient de corrélation élevé qui varie entre 0,9955 et 0,9999. Les pentes obtenues pour l'éthylbenzène et les xylènes avec l'hydrogène sont légèrement plus élevées que celles obtenues avec l'azote.

En revanche, la pente de benzène est plus importante avec l'azote alors que celle du toluène est presque similaire. Les limites de détection pour l'ensemble des composés ont été calculées en considérant un rapport signal sur bruit égal à 3.

Tableau II- 6 Equations des droites d'étalonnage, coefficients de corrélation et limites de détection des différents BTEX en utilisant l'azote et l'hydrogène comme gaz vecteur dans les conditions optimales précédemment déterminées.

Composés	2,5 mL min ⁻¹ azote à 80°C					3,5 mL min ⁻¹ d'hydrogène à 60°C				
	t _r (s)	Equation de calibration	R ²	LDD* (ppb)	LDD** (pg)	t _r (s)	Equation de calibration	R ²	LDD* (ppb)	LDD** (pg)
Benzène	117	Y=47,84 x	0,9997	0,72	0,47	100	Y=34,14 x	0,9999	2,00	1,41
Toluène	228	Y=37,08 x	0,9995	1,00	0,89	211	Y=37,15 x	0,9998	0,87	0,77
Ethylbenzène	445	Y=22,32 x	0,9955	1,80	1,54	440	Y=29,68 x	0,9995	1,28	0,76
m and p- xylène	477	Y=25,13 x	0,9985	2,11	2,03	476	Y=34,29 x	0,9985	1,63	1,57
O-xylène	572	Y=19,44 x	0,9974	2,25	2,03	575	Y=27,19 x	0,9994	1,38	1,25

*LDD (ppb) : limite de détection calculée à partir de 5 ppb en considérant un rapport signal sur bruit égal à 3 ;

**LDD (pg) : calculée à partir de 5 ppb qui est convertie en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ puis multipliée par le volume injecté de 200 μL .

La limite de détection varie respectivement entre 0,72 pour le benzène et 2,25 ppb pour l'o-xylène quand le gaz vecteur est l'azote. En revanche, si on considère l'azote, elle est respectivement égale à 0,87 ppb et 2,00 ppb pour le benzène et le toluène.

Cette différence de limites de détection observée pour le benzène entre les deux gaz vecteurs provient essentiellement de la perturbation de la ligne de base obtenue au début du chromatogramme (Figure II- 36a). En effet, dans les chromatogrammes de 2 et 5 ppb de BTEX représentés en Figure II- 36 (a et b), on remarque que l'instabilité de la ligne de base obtenue lors de l'élution des BTEX par l'hydrogène affecte la forme du pic du benzène qui, par conséquent, rend son intégration difficile. Cette fluctuation est responsable de la limite de détection plus élevée pour le benzène avec l'hydrogène comme gaz vecteur.

D'autre part, comme illustré en (Figure II- 36 b), l'o-xylène n'est pas détecté à 2 ppb avec l'azote à cause du rapport signal sur bruit 2,66; contrairement au cas de l'hydrogène où il est facilement détectable avec un ratio signal sur bruit égal à 4,3 à concentration équivalente. En outre, à l'exception du benzène où la limite de détection est 64% plus faible avec l'azote qu'avec l'hydrogène, les limites de détection du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes sont respectivement 13, 22 et 38 % plus faibles avec l'hydrogène indiquant que l'hydrogène

présente un léger avantage pour la séparation des BTEX en 10 minutes en termes de limite de détection.

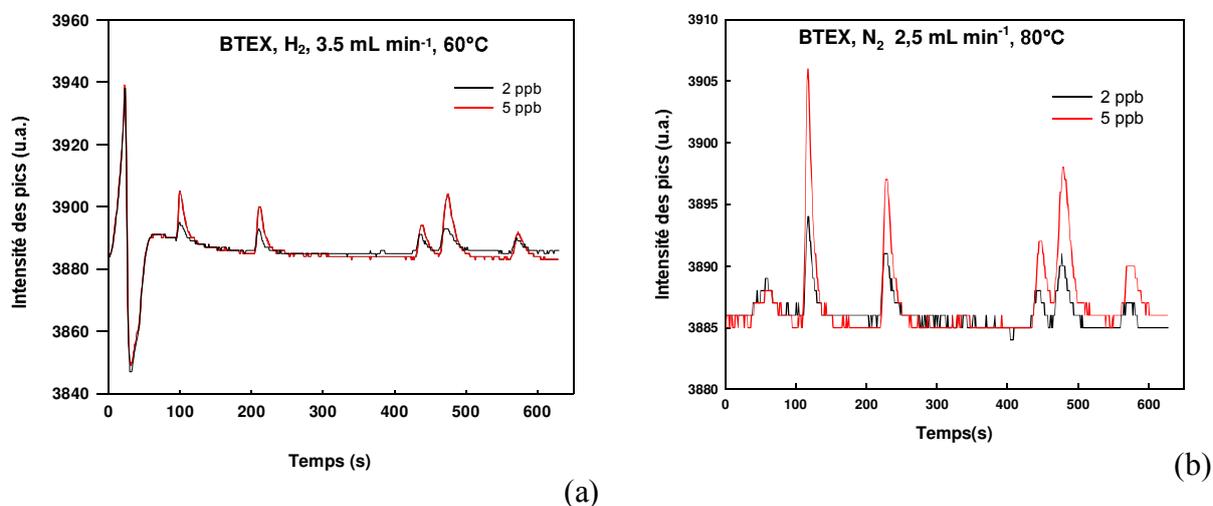


Figure II- 36 Chromatogrammes de 2,0 et 5,0 ppb pour les BTEX obtenus avec l'hydrogène (a) et l'azote (b).

II.1.7.3. Reproductibilité

La reproductibilité est la fidélité des résultats des mesures du même échantillon, les mesures ayant été effectuées en faisant varier les conditions de mesures [17]. Une concentration de 20 ppb de BTEX a été injectée en triplicatas en utilisant la même méthode analytique développée pour l'azote, avec le même opérateur sur quatre jours différents. Le résultat de cette étude est représenté en Figure II- 37. La RSD déterminée à partir de l'ensemble des mesures est égale respectivement à 3,9; 4,9; 2,7; 3,9 et 2,9 % pour le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le m+p xylène et l'o-xylène. De même que la répétabilité, cette valeur inférieure à 5% démontre une bonne reproductibilité de la méthode analytique développée. Néanmoins, une meilleure répétabilité et reproductibilité pour l'ensemble des composés peuvent être obtenues en améliorant à la fois la méthode d'intégration et la résolution temporelle de l'acquisition permettant de mieux définir les pics.

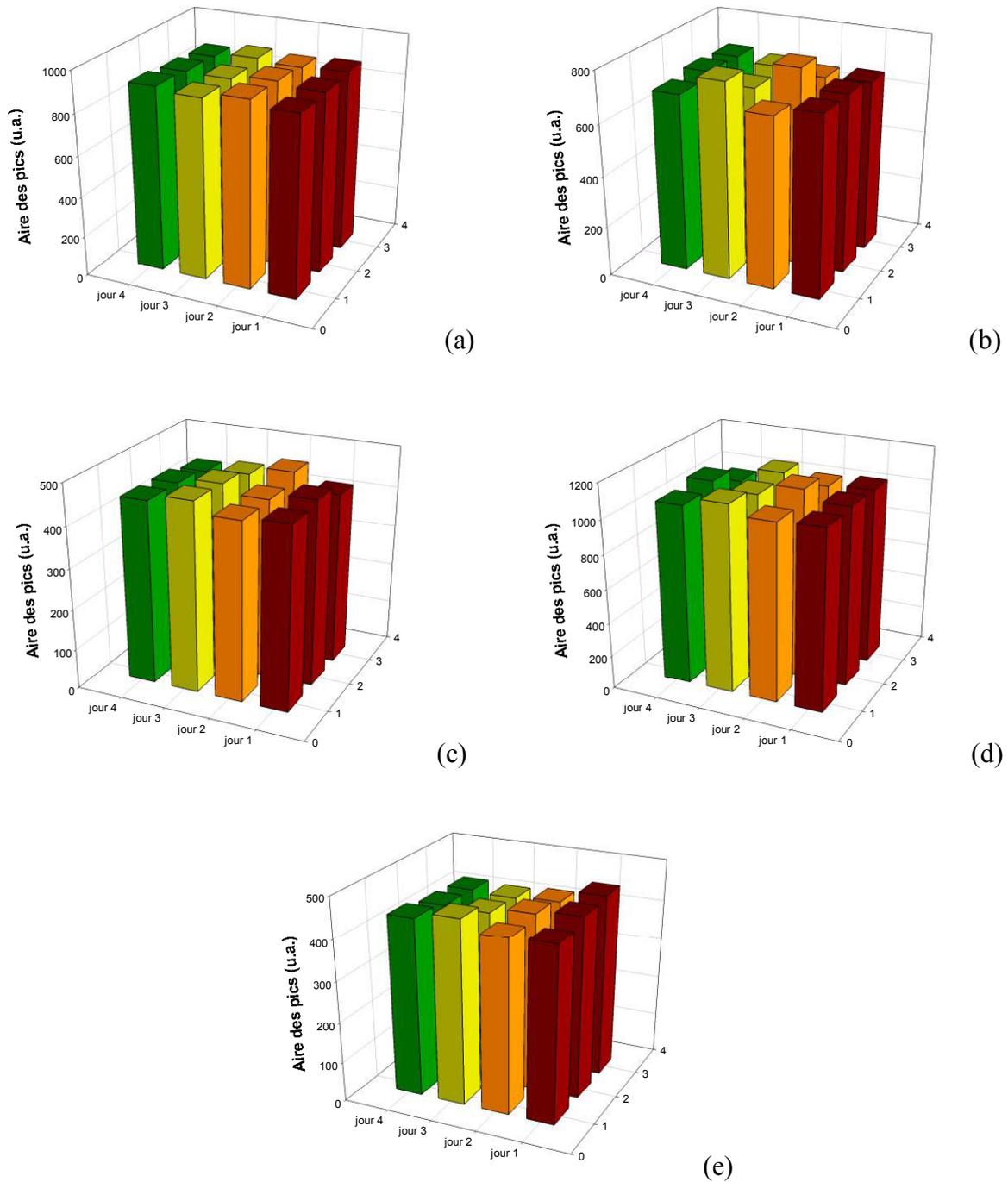


Figure II- 37 Reproductibilité de 4 séries de mesures (comportant chacune 3 mesures) de BTEX gazeux à une concentration de 20 ppb pour un débit d'élution d'azote égale à 2,5 mL.min⁻¹ à 80°C. (a) benzène, (b) toluène, (c) éthylbenzène (d) m+p xylène et (e) o-xylène.

II.1.7.4. Comparaison avec la littérature

Le Tableau II- 7 résume les caractéristiques et les performances analytiques de quelques systèmes commerciaux ainsi que celles de certains GC miniaturisés développés au laboratoire. Tout d'abord, la consommation gazeuse de notre système est limitée à 3,5 mL.min⁻¹ avec un détecteur à photo ionisation qui est 6 fois moins importantes que celle du GC-PID miniaturisé développé par Jian *et al.* [3] et dont la consommation totale en gaz vecteur est égale à 21 mL.min⁻¹. En outre, la limite de détection en ppb obtenue pour le benzène avec notre système qui ne comprend aucune étape de préconcentration, est 30 à 5000 fois plus faible que celles obtenues avec les GC/TCD développés dans des laboratoires et qui présentent une consommation gazeuse identique (2 à 3 mL.min⁻¹).

Concernant le GC/MOX [19], sa limite de détection de 0,1 ppb a été obtenue suite à une préconcentration de 2,75 L d'air pendant 55 minutes à 50 mL.min⁻¹ permettant d'améliorer la sensibilité de cet instrument (10 fois meilleure que la nôtre si LDD exprimée en ppb) au détriment de sa résolution temporelle qui atteint près d'une heure.

Pour les analyseurs commerciaux hormis le GC 8900, les faibles limites de détection obtenues pour le benzène et qui se situaient entre 0,01 et 0,05 ppb sont fortement dépendantes de l'étape de préconcentration et plus précisément du volume préconcentré.

Ainsi, afin de mieux évaluer la limite de détection de notre dispositif par rapport aux divers systèmes répertoriés (uniquement par rapport à ceux ayant le volume d'échantillonnage connu), on a procédé au calcul de la limite de détection massique qui consiste à convertir dans un premier temps la limite de détection du ppb en µg.m⁻³ selon l'équation (II-11) puis multiplier la valeur ainsi obtenue par le volume échantillonné.

$$C (\mu\text{g.m}^{-3}) = \frac{C (\text{ppb}) \times \text{Masse molaire (g.mol}^{-1})}{V_m (\text{L})} \quad (\text{II-11})$$

où V_m est le volume molaire = 24,45 L à 25°C et 1 atm.

Les limites de détection massique ainsi obtenues pour l'ensemble des systèmes répertoriés dans le Tableau II- 7 montrent que notre limite de détection de 0,65 pg est : 1) 3 à 140 000 fois plus faible que celles des instruments commercialisés à l'exception du GC/PID 8900 commercial, 2) 100 à 140 000 fois plus faible que les instruments développés au laboratoire. En outre, notre dispositif miniaturisé est 2 à 5 fois plus léger et a une consommation en gaz

pur 10 à 20 fois plus faible que celles des analyseurs commerciaux pour un cycle d'analyse comparable de 10 minutes.

II.1.8. Conclusions

En conclusion, le développement analytique effectué nous a conduits à mettre en place une nouvelle méthode analytique qui a mené au développement d'un système miniaturisé dédié à la détection et la quantification des BTEX dans l'air en 10 minutes. En outre, notre GC miniaturisé n'a pas besoin d'un gaz additionnel pour le détecteur ni d'une rampe de température pour la séparation des BTEX.

Plusieurs paramètres ont été étudiés et évalués notamment le débit et la nature du gaz vecteur ainsi que la température du four. Le choix des meilleures conditions d'analyse a été basé sur le calcul du H.E.T.P. de chaque couple (débit du gaz vecteur/température) et pour chaque gaz vecteur testé. Les limites de détection calculées dans les conditions ainsi déterminées se situent dans le domaine de la ppb ce qui répond aux objectifs initiaux visant à mettre en place une méthode rapide, fiable et peu consommatrice de temps et de gaz vecteur afin d'analyser les BTEX en air intérieur.

Le système est autonome, très portable car le poids final est à peu près de 4 kg, la consommation gazeuse étant quant à elle inférieure à $4.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. L'exploitation du signal lors des expériences d'optimisation a été assurée grâce à un logiciel développé au laboratoire qui permet le contrôle des différents composants électriques, l'acquisition des données et leurs sauvegardes. Le dispositif final offre en outre la possibilité d'utiliser deux gaz vecteurs différents.

Néanmoins, l'air échantillonné peut parfois contenir de nombreux COV dont certains pourraient avoir des temps de rétention semblables aux BTEX et de fait interférer avec nos mesures. C'est pourquoi, de nouveaux tests ont été entrepris de manière à réduire le risque d'interférences.

Tableau II- 7 Revue non exhaustive sur les performances analytiques, le poids et les dimensions des analyseurs commerciaux et de quelques G C développées au laboratoire équipées des différents types de détecteurs

	Poids (kg)	Dimensions longueur × largeur × hauteur (cm)	LDD du benzène (ppb)	LDD du benzène (pg)	Consommation du gaz vecteur (mL.min ⁻¹)	Temps d'une acquisition (minutes)	Condition d'échantillonnage et volume d'injection	Références
GC du laboratoire	n.s	32 × 32 × 10	28-52 selon le type de polymère	91128,33	4- (air ambiant purifié)	4	Vanne 6voies+ Préconcentrateur Piège plusieurs lits d'adsorbants (1L)	[20]
	n.s	n.s	0,1	895,01	15- (air ambiant purifié)	60	2 vannes 3 voies + Préconcentrateur (2,75 L)	[19]
	n.d.	n.s.	10000	21675,52	8- (air ambiant purifié)	4	Echantillonnage direct	[21]
	n.d.	n.s	5000	8136,45	2- (Hydrogène)	3	Vanne 6 voies à boucle d'échantillonnage (500 µL)	[2]
	3	30 × 17 × 8	0,02	65,09	21- (air ambiant purifié)	15	Préconcentrateur À plusieurs lits d'adsorbants (1L)	[3]
	1,8	30 × 15 × 10	30	--	3- (Hélium)	4	Préconcentrateur Un seul type d'adsorbant volume n.s.	[22]
	3	38 × 30 × 15	<1	0,65	2,5-3,5 (N₂ or H₂)	10	Vanne 6 voies à boucle d'échantillonnage (200µL) sans étape de préconcentration	Ce travail
	13,6	44 × 38 × 24	0,05	0,04	21 (N ₂ , 6,0)	12	Vanne 10 voies à boucle d'échantillonnage (300 µL)	[4]
	20	48 × 60 × 22	0,01	7,81	54 (N ₂ , 5,0)	15	Préconcentrateur à un seul lit d'adsorbant (20-240 mL)	[23]
	13	48 × 60 × 13	0,01	1,72	15 (N ₂ , 5,0)	15	Préconcentrateur à un seul lit d'adsorbant (50 mL)	[24]
Analyseur commercial	19	44 × 39 × 22	0,03	9,76	6 (N ₂ , 5,0)	15	Vanne 10 voies avec un Préconcentrateur (volume d'échantillonnage 100 mL).	[25]
	6,6	33 × 27 × 13	50	--	1150 (air ambiant purifié)	7	n.s.	[26]

II.2. Tests complémentaires et améliorations

De nombreux tests ont été réalisés afin d'améliorer les performances analytiques de la méthode mise en place. Dans un premier temps, a été testé un nouveau détecteur qui appartient à la même famille des détecteurs miniaturisés proposés par Baseline-Mocon ayant une gamme 0,5-2000 ppb en équivalent isobutylène. Ensuite et afin de réduire le nombre de polluants qui peuvent être détectés par le PID et de fait potentiellement interférer avec les mesures des BTEX, deux lampes d'énergie d'ionisation différentes 10 et 9,6 eV ont été testées. En effet, selon l'énergie d'ionisation des BTEX donnée dans le chapitre I et qui varie en 8,45 et 9,24 eV selon les BTEX, ces lampes pourraient convenir.

Finalement, une nouvelle colonne et un nouveau détecteur ont été testés dans le but de réduire les largeurs des pics qui constituent un « point faible » de notre système analytique développé. C'est pourquoi, nous avons recherché à mieux comprendre les raisons de la largeur des pics en changeant deux composants analytiques potentiellement à l'origine à savoir, la colonne capillaire (en conservant la même phase stationnaire et le même rapport de phase) et le détecteur PID dans lequel les molécules diffusent naturellement. Il faut noter que l'ensemble des tests ont été réalisés uniquement avec l'azote et dans les mêmes conditions optimales précédemment définies.

II.2.1. Nouveau détecteur de type « *eVx blue* »

Au courant de l'été 2015, la société américaine Baseline-Mocon a dévoilé une nouvelle famille de détecteurs PID, les « *eVx* » qui appartiennent à la catégorie des détecteurs miniaturisés [27]. Selon Baseline, ces nouveaux détecteurs sont plus performants que leurs précédents, les « mini-PID *plus* », auquel appartient le détecteur utilisé pour le développement analytique précédent. Les améliorations ont concerné notamment la carte électronique et la sensibilité du détecteur à l'humidité. De plus, une gamme plus large est proposée. Ainsi, un détecteur très sensible dénommé « PID *eVx blue* » est particulièrement intéressant. Sa gamme de détection est située entre 0,5 et 2000 ppb en équivalent isobutylène (0,25 - 1000 ppb en benzène). Ce détecteur est théoriquement deux fois plus sensible pour le benzène que celui que l'on a déjà testé avec notre système.

Pour cela quelques tests ont été réalisés avec ce nouveau détecteur qui initialement a été équipé d'une lampe ayant une énergie d'ionisation de 10,6 eV [27]. Après avoir stabilisé la ligne de base du détecteur sous gaz vecteur pendant quelques jours dans les conditions

optimales, une calibration a été réalisée dans la gamme 0 - 100 ppb (Figure II- 38) en utilisant les mêmes conditions optimales définies précédemment pour l'azote (2,5 mL.min⁻¹ à 80°C).

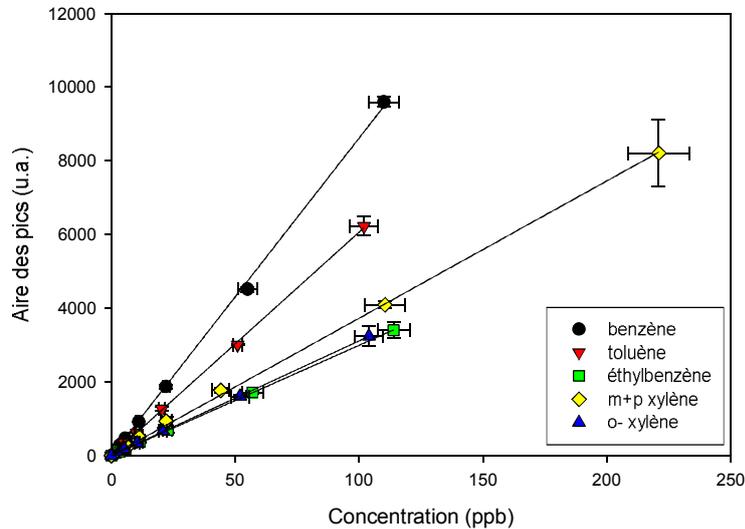


Figure II- 38 Calibration dans les conditions optimales d'azote (2,5 mL.min⁻¹ à 80°C) avec le nouveau détecteur PID « eVx blue ».

Les droites d'étalonnage obtenues dans la gamme d'injection montrent qu'elles sont également parfaitement linéaires avec un coefficient de corrélation élevé qui varie entre 0,9968 et 0,9991 pour l'ensemble des BTEX. Les limites de détection ont été calculées en considérant un ratio signal sur bruit égal à 3 et sont présentées dans le Tableau II- 8.

Tableau II- 8 Equations des droites d'étalonnage, coefficients de corrélation et limites de détection de BTEX en utilisant l'azote en tant que gaz vecteur dans les conditions optimales précédemment déterminées avec le nouveau détecteur PID « eVx blue » dont l'énergie d'ionisation de la lampe est égale à 10,6 eV.

Composés	Equation de calibration	R ²	LDD (ppb)*	LDD (pg)**
Benzène	Y = 86,18 x	0,9991	0,5	0,35
Toluène	Y = 60,65 x	0,9996	1,0	0,89
Ethylbenzène	Y = 29,94 x	0,9999	1,8	1,54
m +p - xylène	Y = 37,33 x	0,9968	2,3	2,15
O-xylène	Y = 31,14 x	0,9998	2,3	2,03

*LDD (ppb) : limite de détection calculée à partir de 5 ppb en considérant un rapport signal sur bruit égal à 3 ;

**LDD (pg): calculée à partir de 5 ppb qui est convertie en µg.m⁻³ puis multipliée par le volume injecté de 200 µL.

Les résultats de la calibration effectuée dans les mêmes conditions optimales que celles précédemment déterminées pour l'azote montrent que les limites de détection calculées pour les BTEX sont quasi-constante pour l'ensemble des composés avec un léger avantage pour le benzène avec le nouveau détecteur (0,5 ppb contre 0,72 ppb avec l'ancien détecteur) (cf. Tableau II- 2). Ainsi, par comparaison avec le « *PID tech plus –White* », le nouveau détecteur présente un léger avantage pour les BTEX en employant les mêmes conditions d'élution. Par conséquent, le nouveau détecteur a été conservé pour la suite des tests réalisés dans cette partie.

II.2.2. Différentes lampes d'ionisation à 9,6 et 10,0 eV

Les performances analytiques d'un détecteur à photoionisation pour l'analyse des COV sont liées directement à l'énergie d'ionisation de la lampe placée dans le détecteur. En effet, un COV est détectable si et seulement si sa propre énergie d'ionisation est plus faible que celle fournie par la lampe. Ainsi, une lampe ayant une énergie d'ionisation de 10,6 eV peut détecter jusqu'à 324 COV différents contre 256 COV pour une lampe à 10 eV et 197 COV pour une lampe de 9,6 eV.

Un exemple des interférents possibles avec les BTEX sur une colonne capillaire de même phase stationnaire ayant le même rapport de phase ($\beta = 45$) est représenté en Figure II- 39 d'après GL Science [28].

Chromatogramme ionique total d'un mélange étalon selon la méthode EPA

Colonne : Agilent J&W DB-624UI, réf. 121-1324UI
20 m x 0,18 mm de d.i., 1,0 µm

Conditions

Échantillonneur : échantillonneur d'espace de tête dynamique (Teledyne Tekmar Atomx)

Préchauffage : 245 °C

Temp. de désorption : 250 °C pendant 4 minutes

P&T ligne de transfert : 125 °C

Piège : Vocarb 3000

Gaz vecteur : hélium, débit constant, 0,7 ml/min

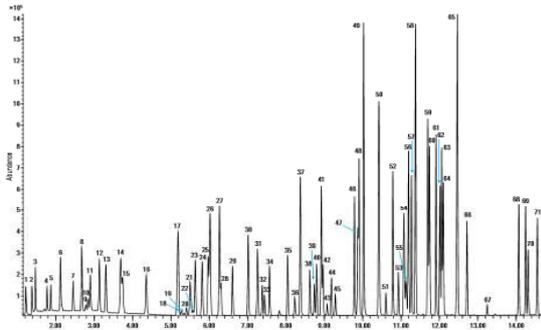
Injection : rapport de division 150:1 à 200 °C

Insert : simple rétreint 1 mm Ultra Inert, réf. 5190-4047

Four : 35 °C palier 4 minutes, 15 °C/min jusqu'à 240 °C palier 0,33 minutes

Détecteur : MSD, ligne de transfert à 250 °C, balayage de 35 à 360 uma

Échantillon : 5 ml d'échantillon EPA 524.2 COV, 1 ppb de chaque composé



- 1 Dichlorométhane
- 2 Chlorométhane
- 3 Chlorure de vinyle
- 4 Bromométhane
- 5 Chloroéthane
- 6 Trichlorofluorométhane
- 7 Diéthyléther
- 8 1,1-dichloroéthène
- 9 Acétone
- 10 Iodométhane
- 11 Difluure de carbone
- 12 Chlorure d'allyle
- 13 Chlorure de méthylène
- 14 Acrylnitrile trans-1,2 dichloroéthane
- 15 Méthyl-tertiobutyléther (MTBE)
- 16 1,2-dichloroéthane
- 17 2,2-dichloropropane
- 18 2-butanone (MFC)
- 19 Propionitrile
- 20 Acrylate de méthyle
- 21 Bromochlorométhane
- 22 THF
- 23 Chloroforme
- 24 1,1,1-trichloroéthane
- 25 1-Chlorobutane
- 26 Tétrachlorure de carbone, 1,1-dichloro-1-propène

- 27 Benzène
- 28 1,2-dichloroéthane
- 29 Fluorobenzène
- 30 Trichloréthène
- 31 1,2-dichloropropane
- 32 Dibromométhane
- 33 Méthacrylate de méthyle
- 34 Bromodichlorométhane
- 35 Cis-1,3-Dichloropropane
- 36 1,1-Dichloropropane
- 37 Toluène
- 38 Trans-1,3-dichloropropène
- 39 Méthacrylate d'éthyle
- 40 1,1,2-trichloroéthane
- 41 Tétrachloréthène
- 42 1,3-dichloropropane
- 43 2-hexanone
- 44 Dibromochlorométhane
- 45 1,2-dibromoéthane
- 46 Chlorobenzène
- 47 1,1,1,2-tétrachloroéthane
- 48 Ethylbenzène
- 49 m+p-xylène
- 50 o-xylène, styrène
- 51 Bromoforme
- 52 Isopropylbenzène
- 53 Bromofluorobenzène
- 54 Bromobenzène
- 55 1,2,3-trichloropropane
- 56 N-propylbenzène
- 57 2-chlorotoluène
- 58 1,3,5-triméthylbenzène
- 59 Tertio-butylbenzène
- 60 1,2,4-triméthylbenzène
- 61 Secundo-butylbenzène
- 62 1,3-dichlorobenzène
- 63 p-isopropyltoluène
- 64 1,4-dichlorobenzène
- 65 1,4-dichlorobenzène-d4, 1,2-dichlorobenzène, N-butylbenzène
- 66 hexachloroéthane
- 67 1,2-dibromo-3-chloropropane (DBCP)
- 68 1,2,4-trichlorobenzène
- 69 Hexachlorobutadiène
- 70 Naphthalène
- 71 1,2,3-trichlorobenzène

Numéro composé	PI* (eV)	Numéro composé	PI* (eV)	Numéro composé	PI* (eV)	Numéro composé	PI* (eV)
23	9,54	34	9,86	45	9,32	56	9,70
Tetrahydrofuran		2,2,4-triméthylpentane		pyridine		chlorobenzène	
24	11,37	35	--	46	--	57	8,76
Chloroforme		zéthyltétrahydrofuran		2-éthoxyéthanol		éthylbenzène	
25	11,00	36	9,30	47	8,82	58	8,56
1,1,1-trichloroéthane		Méthyl isopropyl ketone		toluène		m-xylène	
26	9,80	37	10,08	48	--	59	8,45
cyclohexane		n-heptane		éthylène glycol		p-xylène	
27	--	38	10,04	49	9,97	60	8,56
2,2-diméthoxypropane		1-butanol		isobutylacétate		o-xylène	
28	11,47	39	9,47	50	9,99	61	--
Carbon tetrachloride		trichloroéthylène		formamide		diméthylsulfoxyde	
29	--	40	9,85	51	10,25	62	8,60
2-méthylpropan-1-ol		méthylcyclohexane		1-pentanol		N,N-diméthylacétamide	
30	9,70	41	9,13	52	9,98	63	8,75
1,2-diméthoxyéthane		1,4-dioxane		propionaldéhyde		cumène	
31	11,12	42	10,04	53	9,34	64	8,22
1,2-dichloroéthane		N-propylacétate		2-hexanone		anisole	
32	9,25	43	--	54	10,01		
benzène		éthoxyéthanol		N-butylacétate			
33	9,99	44	--	55	9,18		
isopropylacétate		4-méthyl-2-pentanone		N,N-diméthylformamide			

Figure II- 39 Exemple d'une séparation d'un mélange des COV sur une colonne de type RXi-624 (30 m de longueur, 0,53 mm DI et 3µm épaisseur de film) ayant le même rapport de phase que celle installée dans notre dispositif analytique. Le potentiel d'ionisation (PI) des molécules pouvant interférer avec les BTEX est donné dans le tableau au-dessous du chromatogramme [28].

Le mélange injecté sur cette colonne RXi-624 (30 m de longueur, 0,53 mm DI et 3 µm épaisseur de film) comprend 67 composés organiques volatils différents. Nous nous sommes focalisés sur les COV qui peuvent potentiellement interférer avec les BTEX et donc sur ceux dont le temps rétention est relativement proche des BTEX. Cela concerne les COV sortant entre le composé 21 (le benzène porte le numéro 32) et le composé 64 puisque les composés qui sortent après sont bien séparés (65 au 67).

Les potentiels d'ionisation des différents composés analysés montrent qu'à l'exception des quatre composés qui présentent un potentiel d'ionisation supérieur à 11 eV (24, 25, 28 et 31) et ceux qui ne présentent aucun potentiel d'ionisation (qui sont au nombre de 8), tous les autres composés de ce mélange (33 composés) peuvent potentiellement interférer avec les

BTEX lorsqu'ils sont injectés et séparés sur une colonne RXi-624 de plus faible longueur que celle utilisée dans notre GC miniaturisé. Ceci est d'autant plus vrai si leur concentration est élevée (air échantillonné en milieu industriel par exemple) ce qui conduirait à l'élargissement des pics.

Dans le but de réduire le nombre d'interférents possibles, deux lampes de 10 et 9,6 eV peuvent remplacer la lampe 10,6 eV car l'énergie d'ionisation des BTEX est inférieure à 9,6 eV. En effet, une lampe d'énergie moins importante permet de réduire le nombre des molécules ionisées. Dans l'exemple ainsi présenté en Figure II- 39, le nombre des composés ionisés serait réduit à 22 et 14, respectivement pour une lampe de 10 et 9,6 eV.

Dans ce contexte, les deux lampes de 10 et 9,6 eV dont les caractéristiques sont représentées dans le Tableau II- 9, ont été testées avec le détecteur « *eVx blue* ».

L'énergie d'ionisation de ces deux lampes est adaptée pour la détection des BTEX puisque que leurs potentiels d'ionisation se situent entre 8,45 et 9,24 eV (Chapitre I Tableau I-1). La même concentration des BTEX (100 ppb) a été générée par le dispositif représenté en Figure II- 26 et injectée dans le GC miniaturisé. Les conditions d'élution sont toujours constantes (le gaz vecteur est l'azote à 2,5 mL.min⁻¹ et à 80°C). Les résultats correspondants sont représentés en Figure II- 40.

Tableau II- 9 Lampes testées avec le « *eVx blue* » avec les gammes de détection correspondantes selon le fournisseur Baseline-Mocon [27].

Energie d'ionisation (eV)	Gamme de détection en équivalent isobutylène (min-max)	Gamme de détection en équivalent benzène (min-max)
9,6	250 ppb-1000 ppm	125 ppb-500 ppm
10,0	15 ppb-60 ppm	7,5 ppb-30 ppm
10,6	0,5 ppb-2 ppm	0,25 ppb-1 ppm

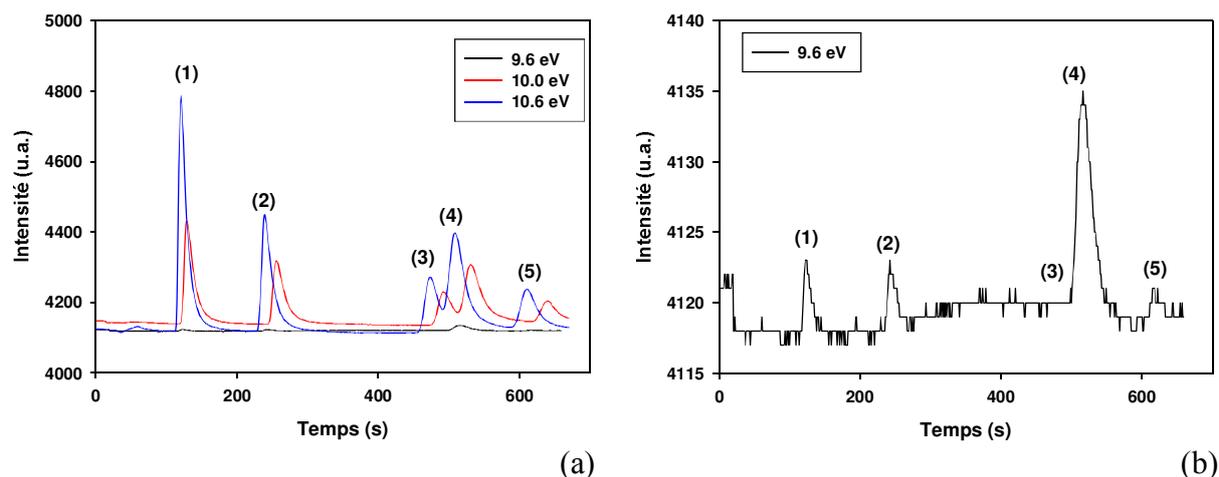


Figure II- 40 100 ppb de BTEX injectés dans le GC miniaturisé équipé de différentes lampes (9,6, 10 et 10,6 eV) (a) et zoom pour le cas de la lampe de 9,6 eV (b). (1) benzène (2) toluène, (3) éthylbenzène (4) m+p xylènes et (5) o-xylène.

Les résultats de cette étude montrent que les deux lampes 9,6 et 10 eV sont capables de détecter les BTEX (Figure II- 40a et b). Néanmoins, elles ne confèrent pas la même sensibilité au dispositif analytique, qui est meilleure avec la lampe à 10,6 eV. La Figure II- 40b représente ainsi le chromatogramme obtenu pour un mélange de 100 ppb de BTEX avec la lampe 9,6 eV, cas où les intensités des pics sont très faibles comparées à celles obtenues avec les lampes de 10 et 10,6 eV. Dans ce cas, l'éthylbenzène n'est pas détecté et l'ortho-xylène est à peine visible. En outre, les limites de détection estimées avec cette lampe sont égales à 60 ppb pour le benzène et le toluène, 30 ppb pour les xylènes co-élués et 100 ppb pour l'ortho-xylène. Par conséquent, une lampe à 9,6 eV ne peut pas être utilisée pour notre application puisque sa limite de détection est 60 fois plus élevée que celle visée par la réglementation du benzène en air intérieur dans les établissements recevant du public [29].

Concernant la lampe 10 eV, le résultat de l'injection de 100 ppb représenté en Figure II- 40a montre que cette lampe permet de détecter aisément toutes les espèces même si les intensités des pics sont sensiblement plus faibles que celles obtenues avec la lampe 10,6 eV testées dans les mêmes conditions d'analyse. Au regard de ces résultats encourageants, une étude plus approfondie a été menée.

II.2.3. Calibration avec la lampe 10,0 eV

Dans le but d'explorer davantage la configuration avec une lampe de 10,0 eV, une calibration a été effectuée dans la gamme 0- 50 ppb de BTEX tout en utilisant le même dispositif expérimental pour la génération des BTEX représenté en Figure II- 26. Chaque concentration

a été injectée trois fois dans le système en utilisant les conditions optimales précédemment définies pour l'azote (2,5 mL.min⁻¹ à 80 °C). Pour chaque composé de la famille des BTEX, la courbe d'étalonnage a été établie en traçant la moyenne des aires des trois injections en fonction de la concentration gazeuse correspondante. Le résultat de cette étude est représenté en Figure II- 41.

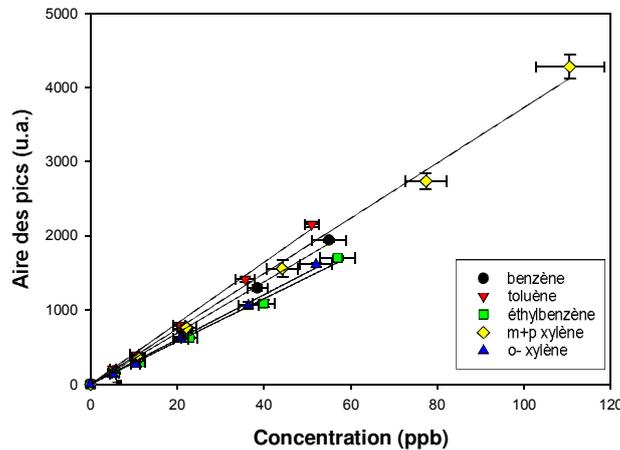


Figure II- 41 Courbes d'étalonnages des BTEX obtenus à 2,5 mL.min⁻¹ d'azote à 80°C avec une lampe de 10 eV. Les barres d'erreurs verticales correspondent aux écarts-types des aires calculées pour les trois injections, celles horizontales représentent les incertitudes sur les concentrations gazeuses de BTEX générées en tenant en compte de l'incertitude initiale de la bouteille de BTEX et de la précision des RDM utilisés pour la dilution et l'échantillonnage.

La Figure II- 41 montre que les courbes d'étalonnage obtenues avec la lampe 10,0 eV pour l'ensemble des BTEX sont parfaitement linéaires dans la gamme des concentrations injectées avec des coefficients de corrélation élevés variant entre 0,9954 et 0,9981 (Tableau II- 10).

Tableau II- 10 Equations des droites d'étalonnage, coefficients de corrélation et limites de détection de BTEX en utilisant l'azote comme gaz vecteur dans les conditions optimales précédemment déterminées avec le nouveau détecteur eVx Blue équipé d'une lampe de 10,0 eV.

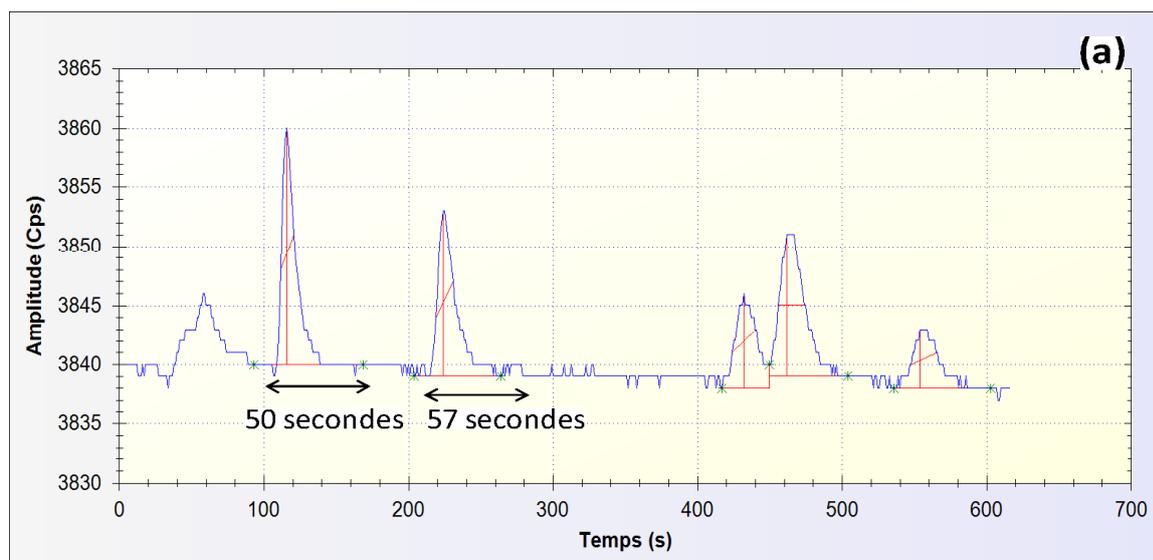
Composés	Equation de calibration	R ²	LDD (ppb)	LDD (pg)
Benzène	y = 37,93 x	0,9981	1,1	0,75
Toluène	y = 41,91 x	0,9973	1,1	1,02
Ethylbenzène	y = 32,84 x	0,9956	1,5	1,28
m +p - xylène	y = 41,22 x	0,9954	1,9	2,05
O-xylène	y = 31,38 x	0,9969	2,5	2,25

Les limites de détection calculées à partir de 5 ppb en se basant sur le rapport signal sur bruit, sont de l'ordre de la ppb pour le benzène et le toluène (cf. Tableau II- 10). La comparaison entre les résultats des deux lampes montrent que la lampe de 10,6 eV reste cependant la plus sensible avec une limite de détection de 0,5 ppb pour le benzène contre près de 1 ppb pour la lampe 10,0 eV. Néanmoins, la lampe 10,0 eV offre la possibilité de limiter le nombre de COV détectés réduisant de fait les interférents possibles avec les BTEX notamment des alcanes (à partir de C7), des chlorobenzènes, des cycloalcanes (notamment le cyclohexane et le méthylcyclohexane), des aldéhydes (propionaldéhyde) et certains alcools (tels que le butanol et le pentanol) (voir Energie d'ionisation des COV en Figure II- 39). Au regard de cet avantage, le PID « *eVx blue* » équipé d'une lampe 10,0 eV a été utilisé pour la suite de l'étude.

II.2.4. Nouvelle colonne RXi-624

Les conditions analytiques définies avec les deux gaz vecteurs nous permettent de séparer les BTEX en 10 minutes tout en consommant un très faible débit de gaz vecteur. Néanmoins, les largeurs des pics obtenus restent importantes et varient entre 50 et 90 secondes selon la concentration (Figure II- 42).

Cet élargissement de pic peut être dû à deux paramètres : le débit d'élution lors de la séparation et la diffusion des molécules dans la chambre d'ionisation lors de la détection puisque le détecteur utilisé fonctionne par diffusion (cf. paragraphe II.1.3.2).



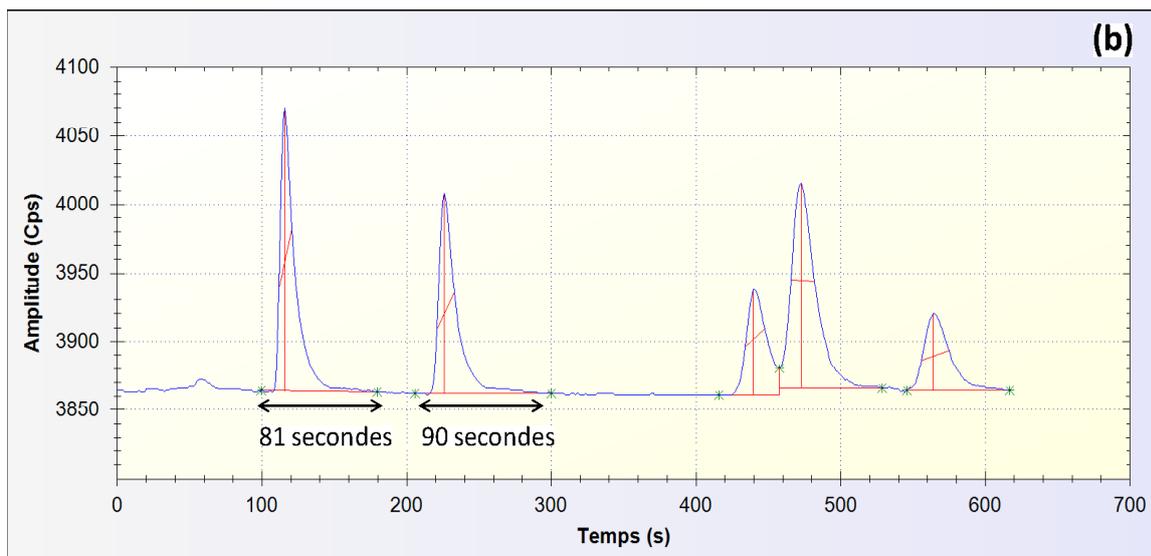


Figure II- 42 Largeurs des pics obtenus avec l'azote en tant que gaz vecteur dans les conditions optimales ($2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à 80°C) détectés par le détecteur « *eVx Blue* » équipé d'une lampe $10,0 \text{ eV}$ pour 5 ppb (a) et 50 ppb (b) de BTEX.

Concernant le premier paramètre, le débit avec lequel la séparation est effectuée peut présenter un impact sur la largeur des pics. En effet, plus le débit est important, plus les composés seront élués rapidement, améliorant donc la forme des pics en diminuant notamment leurs largeurs. Néanmoins, dans notre cas, ce paramètre a été optimisé en fonction de la hauteur équivalente d'un plateau théorique. En outre et selon le fournisseur, le débit d'azote actuel et qui est égal à $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ utilisé avec la Rxi-624 de $0,18 \text{ mm}$ de diamètre interne est $6,25$ fois plus important que le débit optimal de cette colonne qui vaut $0,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (selon les travaux de Golay). Néanmoins, un tel faible débit ne peut pas être utilisé avec notre détecteur puisqu'il nécessite un débit minimal de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour avoir une ligne de base stable. Afin de conserver le débit d'azote égal à $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ qui est un débit acceptable pour le fonctionnement du détecteur, une seconde colonne de même phase stationnaire et davantage adaptée au débit déjà optimisé ($2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a été suggérée par le fournisseur. C'est également une colonne Rxi-624 ayant le même rapport de phase β mais cette fois son diamètre interne est de $0,53 \text{ mm}$, l'épaisseur de film fait $3 \mu\text{m}$ et sa longueur est de 30 mètres .

Dans le but de comparer la largeur des pics obtenus avec chaque colonne, des tests ont été effectués en fonction de la température en gardant le débit d'élution de l'azote fixe à $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Six températures dans la gamme $80\text{-}105^\circ\text{C}$ avec un pas de 5°C ont été testées. Dans chaque cas, 50 ppb de BTEX ont été injectés et détectés par le PID « *eVx blue* » équipé

de la lampe 10,0 eV. Pour simplifier la comparaison entre les deux colonnes, seul le pic du benzène a été pris en compte.

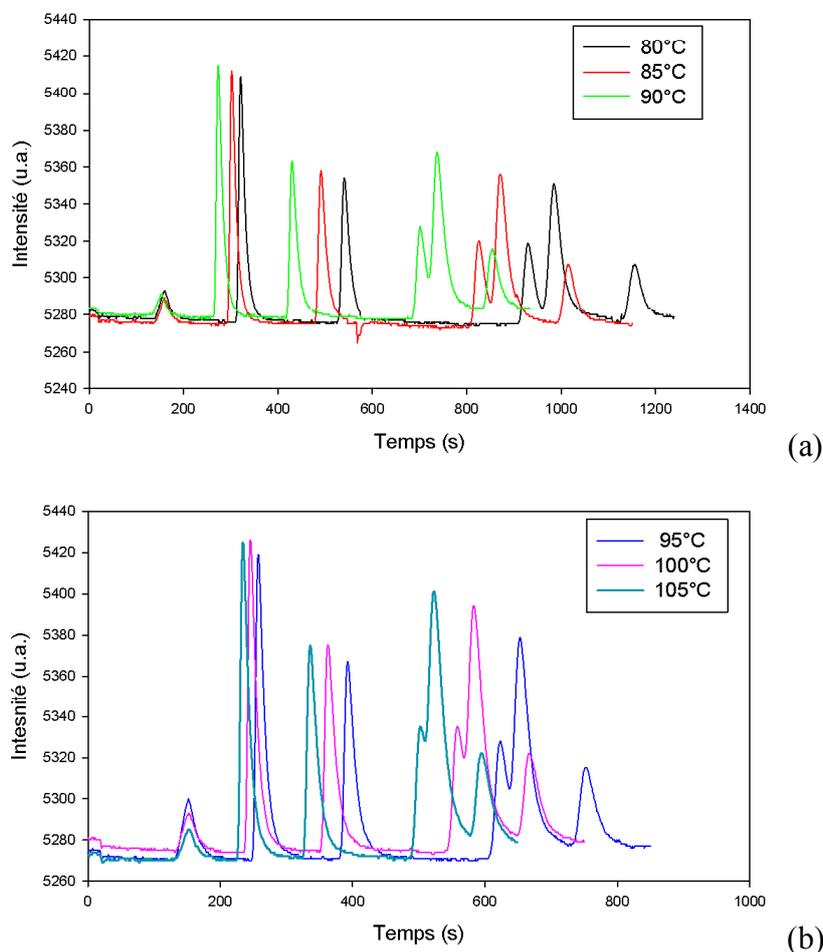


Figure II- 43 Séparation d'un mélange de 50 ppb de BTEX sur la nouvelle colonne Rxi 624 (30m × 0,53 mm DI × 3µm épaisseur du film) avec le détecteur « *eVx Blue* » 10,0 eV avec l'azote en tant que gaz vecteur à 2,5 mL.min⁻¹ en fonction de différentes températures 80, 85 et 90°C (a) et 95, 100 et 105°C (b).

Les résultats obtenus dans la Figure II- 43a et b montrent que le temps d'analyse diminue avec l'augmentation de la température de la colonne; un résultat similaire à celui obtenu pour la Rxi-624 de 0,18 mm de diamètre interne. Le Tableau II- 11 répertorie les largeurs et intensités du pic du benzène mesurées dans les différents cas testés ainsi que le temps total d'une analyse simple.

Tableau II- 11 Largeur du pic du benzène, intensité et temps total d'analyse obtenus à différentes températures avec la nouvelle colonne Rxi-624.

Température (°C)	Largeur de pic du benzène (secondes)	Intensité de pic du benzène (u.a.)	Temps total d'analyse (secondes)
80	87	133	1250
85	74	137	1120
90	84	136	950
95	75	149	850
100	74	152	750
105	81	155	650

La largeur du pic du benzène mesurée varie entre 74 et 87 secondes dans la gamme de température investiguée. En outre, l'intensité du pic du benzène augmente de 133 à 155 u.a. lorsque la température augmente du 80 à 105°C. Les résultats ainsi présentés indiquent que l'augmentation de la température permet à la fois d'abaisser le temps total d'analyse de 1250 à 650 secondes avec une co-élution plus prononcée à 105°C et d'augmenter l'intensité des pics. En revanche, la largeur du pic reste élevée et est du même ordre de grandeur que celle mesurée dans le cas de la première colonne (81 secondes pour le benzène à 50 ppb). L'ensemble de ces résultats montre que l'élargissement de pic mesuré est indépendant du débit d'élution utilisé puisque l'utilisation du débit optimal défini par le fournisseur n'a pas amélioré la forme des pics notamment au niveau de la largeur et a donné des résultats similaires à ceux obtenus avec la première colonne où le débit déterminé expérimentalement est 6,25 supérieur au débit optimal (0,4 mL.min⁻¹). Ce résultat permet d'indiquer que le débit d'élution appliqué sur la première colonne de type Rxi-624 n'est pas le paramètre responsable de cet élargissement.

La seconde raison potentiellement responsable des largeurs importantes des pics, est le détecteur et plus précisément son mode de fonctionnement qui est basé sur le principe de la diffusion. Dans ce contexte, un autre détecteur « PID-AH » de gamme 5 ppb -50 ppm en équivalent isobutylène équipé d'une lampe 10,6 eV (le modèle le plus sensible proposé par Alphasense, Angleterre) a été testé. Ce nouveau mini-détecteur PID présente exactement le même mode de fonctionnement (par diffusion) que celui du PID « *eVx Blue* », de poids similaire (8 g) et le mode d'acquisition du signal est identique également. En revanche, la principale différence entre les deux modèles le « *eVx Blue* ou le *PID white* » et le « PID-AH » est au niveau de la conception de la chambre d'ionisation. En effet, dans ce nouveau détecteur

la chambre d'ionisation, les électrodes ainsi que les filtres sont tous intégrés dans le capot au-dessus de la lampe (Figure II- 44a) rendant ainsi la cellule d'ionisation bien définie avec un volume mort limité au contraire du PID « *eVx Blue* », qui a la chambre d'ionisation, les filtres et le capot séparé (cf. Figure II- 44b) ce qui crée potentiellement un volume mort. Ce volume mort augmente de fait le temps de séjour des molécules dans la chambre d'ionisation induisant par la suite un élargissement des pics.

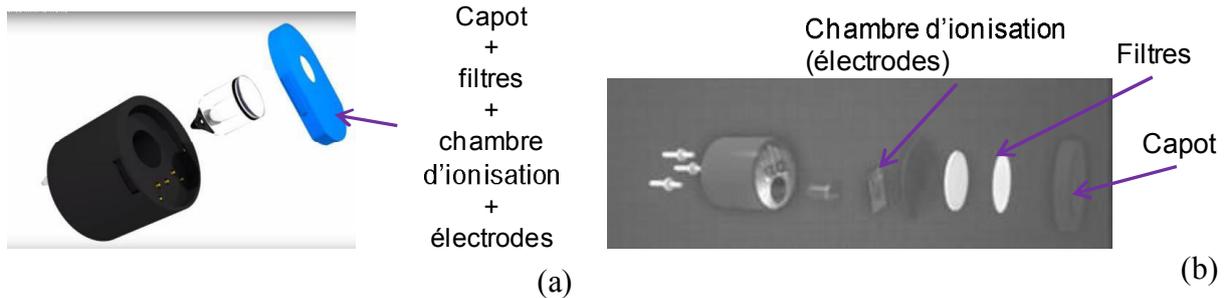


Figure II- 44 Conception différente de la chambre d'ionisation entre les deux mini-PID (a) PID-AH et (b) PID « eVx Blue ».

Un seul test a été effectué avec ce nouveau détecteur (reçu tardivement en décembre 2015) en injectant 100 ppb de BTEX dans les mêmes conditions précédemment définies avec l'azote. Le résultat présenté en Figure II- 45 révèle un bruit de signal 2 à 3 fois plus important par rapport à celui obtenu avec l'ancien détecteur (Figure II- 45b). De plus, les pics obtenus sont moins intenses conformément à sensibilité annoncée de ce PID (5 ppb minimum). Néanmoins, la largeur des pics est plus petite, celle du benzène se limitant à environ 30 secondes (cf. Figure II- 45c) suggérant que ce modèle pourrait améliorer la qualité des pics (forme et finesse). Aussi, des tests ultérieurs devront être effectués afin de mieux comparer les résultats et de réduire le bruit.

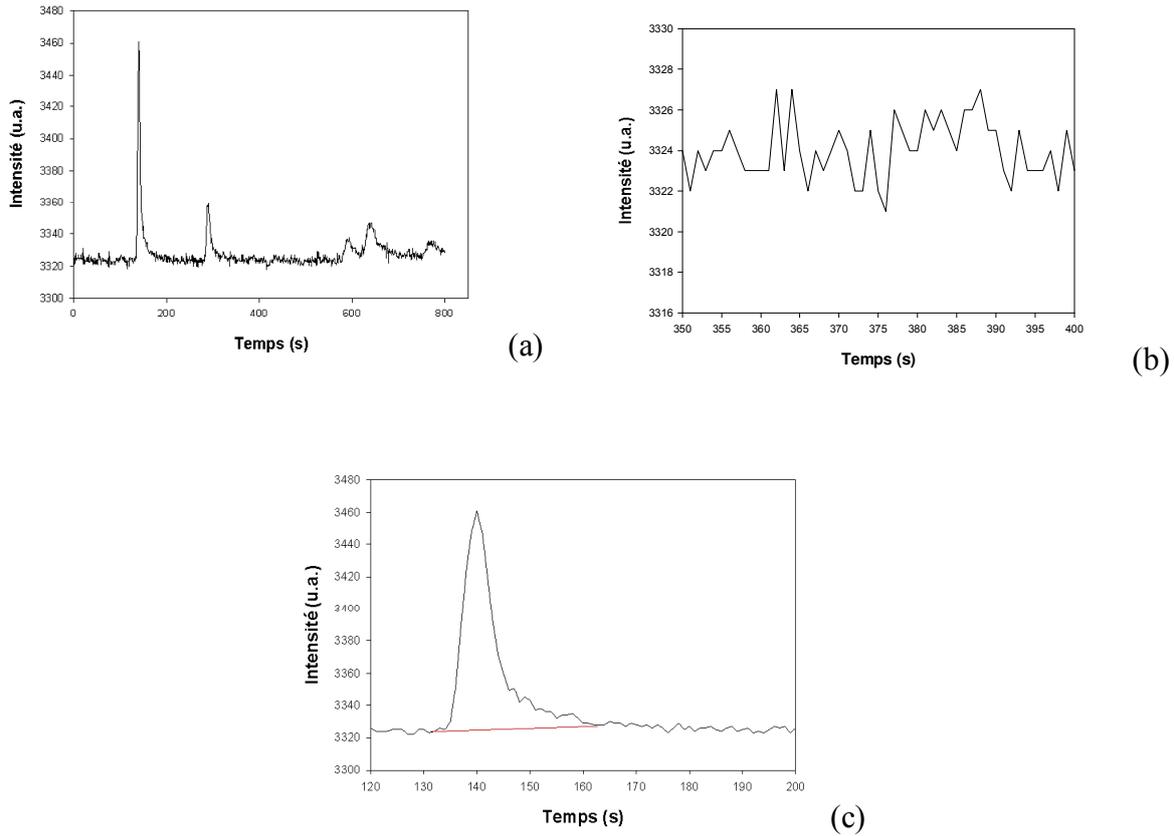


Figure II- 45 100 ppb de BTEX injecté dans le GC miniaturisé équipé du nouveau détecteur, le "PID-AH" (5-50 000 ppb, Alphasense) (a) le résultat de l'injection (b) un zoom sur le bruit obtenu et (c) zoom sur le pic du benzène.

II.2.5. Conclusions

Les tests ainsi présentés nous ont conduits à modifier certaines caractéristiques de l'ensemble analytique, modifiant ainsi les performances analytiques résultantes. En effet, le nouveau détecteur « *eVx blu* » présente un léger avantage par rapport à son prédécesseur en termes de limite de détection pour la même lampe. Une fois équipé d'une lampe de 10,0 eV qui présente l'avantage de réduire les interférents susceptibles d'être détectés, ce détecteur nous a permis d'obtenir une limite de détection de l'ordre de la ppb pour le benzène et le toluène ce qui est satisfaisant.

Concernant la largeur élevée des pics, les résultats obtenus avec la nouvelle colonne RXi-624, qui selon le fournisseur semblait plus adaptée au regard de notre débit d'utilisation choisi, ne présentent en fait aucune amélioration significative par rapport à la première colonne de même phase et même β déjà testée. Ceci tend à montrer que le détecteur PID fonctionnant par diffusion est le responsable principal de cet élargissement.

II.3. Méthode analytique avec préconcentration de l'échantillon

Cette partie est dédiée **aux tous premiers résultats du développement** concernant l'ajout d'une étape de préconcentration au système précédent afin d'améliorer sa sensibilité et donc d'abaisser sa limite de détection. Dans ce contexte, un préconcentrateur microfluidique a été conçu. Avant de présenter la conception du préconcentrateur, une étude bibliographique est présentée sur l'étape d'enrichissement, les performances d'un préconcentrateur et les principales caractéristiques d'un adsorbant. En outre, des exemples de préconcentrateurs microfluidiques seront décrits. La deuxième partie est consacrée à la présentation du cahier des charges du préconcentrateur fixant ainsi les exigences et les objectifs visés. Ensuite, seront présentés une vue générale de l'ensemble du dispositif analytique après l'ajout du préconcentrateur et le nouveau mode du fonctionnement du système miniaturisé. Finalement, une présentation des deux versions de préconcentrateurs fabriqués par un prestataire de service est donnée ainsi que les principaux résultats obtenus avec la première version et les difficultés rencontrées. Concernant la deuxième version, les améliorations apportées par rapport à la première version seront discutées sans présenter toutefois de résultats expérimentaux puisqu'aucun test n'a pas pu être réalisé à la date de rédaction de cette thèse en raison d'une livraison tardive de la nouvelle version.

II.3.1. L'enrichissement : définition et performances

L'enrichissement ou la préconcentration est une étape ajoutée à un système analytique afin d'accroître ses performances analytiques (sensibilité et parfois sélectivité). La concentration des analytes (qui sont des COV dans notre cas) s'effectue principalement par adsorption sur un support solide. La préconcentration peut se dérouler en une ou deux étapes c.-à-d. avec ou sans re-focalisation de l'échantillon. Le piégeage des molécules sur le support solide met en jeu des phénomènes d'adsorption (physisorption, chimisorption). Les composés adsorbés pour l'analyse sont restitués au moyen d'une extraction thermique. Dans le cas de la re-focalisation avant injection, les produits désorbés sont à nouveau piégés à froid sur une faible quantité de matériau adsorbant, c'est le cas de l'analyse des COV par l'ATD-GC/FID ou MS dont l'objectif principal est d'injecter avec un faible volume la totalité des composés préalablement accumulés afin d'améliorer la résolution chromatographique (Chapitre I paragraphe I.5.1.2.a Figure I- 17) En revanche, dans le cas d'absence de re-focalisation, l'étape de préconcentration est réalisée à travers un préconcentrateur qui est équipé d'un élément chauffant.

Le préconcentrateur est un dispositif contenant un matériau permettant l'adsorption et la désorption des espèces gazeuses. Le matériau adsorbant est déposé sur une surface active adjacente à l'élément chauffant. Il adsorbe de préférence sélectivement les espèces cibles pendant une certaine période nécessaire à les concentrer. Ensuite, l'adsorbant est chauffé rapidement afin de libérer les molécules piégées avec une concentration relativement importante vers la colonne de séparation et/ou le détecteur.

Les performances d'un module de préconcentration sont déterminées par rapport à l'efficacité d'adsorption et de désorption qui dépendent elles-mêmes de plusieurs paramètres qui vont déterminer le profil d'une espèce gazeuse (intensité et finesse du pic):

- Les propriétés physico-chimiques des composés étudiés ;
- La nature et les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant telles que sa texture (porosité, surface spécifique, granulométrie) et son affinité avec les molécules cibles ;
- La température et l'humidité relative du milieu ;
- Les conditions de prélèvement (débit et durée, concentrations des composés) ;
- Les conditions de désorption (débit de désorption, la vitesse de montée en température).

II.3.1.1. Facteur de préconcentration

Dans un dispositif analytique, l'étape de préconcentration aura pour but d'augmenter la concentration des molécules d'un gaz donné et diminuer celles des interférents le cas échéant. Cette augmentation est assurée par une adsorption pendant un temps suffisamment long dit « temps d'intégration » suivi d'une étape très rapide de quelques secondes de désorption par élévation brutale de la température ce qui contribue à générer un pulse de gaz à forte concentration donc facilement détectable [30]. Afin de caractériser cette étape, il existe un critère particulier qui permet de comparer les différents systèmes de préconcentration existants, il s'agit du facteur de préconcentration (FP). Néanmoins, il n'existe pas une définition unique de ce paramètre mais en général, ce facteur est défini par le rapport entre la concentration C_2 qui représente la concentration maximale obtenue après la préconcentration et C_1 qui représente celle sans l'étape d'enrichissement selon l'équation II-12.

$$FP = \frac{C_2}{C_1} \quad \text{(II-12)}$$

D'autres définitions comparent le volume du système et le volume de désorption [31] d'autres encore définissent ce facteur comme le rapport entre l'aire des pics chromatographiques avec et sans préconcentrateur [32].

Par ailleurs, on peut définir un facteur de préconcentration « théorique » qui serait le rapport entre le volume de gaz injecté lors de la phase d'adsorption et le volume utile de préconcentrateur. Il s'agit d'un maximum théorique qui peut être atteint avec un volume de détection tendant vers zéro.

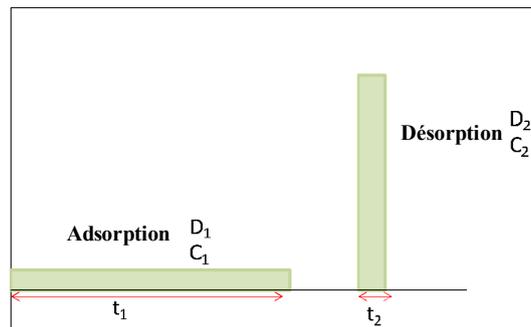


Figure II- 46 Diagramme schématisé d'un cycle de préconcentration [27].

Il est également possible de définir un facteur de préconcentration « pratique » qui est le rapport entre le maximum en concentration du pic de désorption et la concentration du gaz injecté [30]. Ainsi, si on schématise très grossièrement l'adsorption et la désorption suivant la Figure II- 46, la conservation de la masse nous permet d'écrire le facteur de préconcentration selon l'équation II-13.

$$C_1 \times t_1 \times D_1 = C_2 \times t_2 \times D_2$$

$$FP = \frac{C_2}{C_1} = \frac{t_1 D_1}{t_2 D_2} \quad \text{(II-13)}$$

où D_1 et D_2 sont les débits respectivement lors de la phase d'adsorption et de désorption, t_1 et t_2 les durées de l'étape d'adsorption et de désorption et C_1 et C_2 respectivement les concentrations lors de l'étape d'adsorption et de désorption.

Cette expression du facteur de préconcentration prouve l'intérêt d'avoir entre autre :

- un débit d'adsorption D_1 élevé ;
- un débit de désorption D_2 faible ;
- un temps d'intégration t_1 le plus long possible ;
- une durée de désorption t_2 la plus courte et donc un chauffage rapide.

En se basant sur les intérêts évoqués ci-dessus, les pistes d'améliorations d'un préconcentrateur peuvent concerner :

- une diminution de la masse (thermique) du composant afin de chauffer plus rapidement ;
- un choix d'un adsorbant avec une importante capacité d'adsorption et une surface spécifique importante ;
- un volume de gaz adsorbé plus important à l'aide d'un débit important (tout en limitant les pertes de charge) ;
- et des volumes morts faibles afin de ne pas diluer la concentration de l'échantillon analysé.

II.3.1.2. Profil et rendement de préconcentration

Le profil de préconcentration est le signal brut fourni par le détecteur placé derrière le module de préconcentration (Figure II- 47).

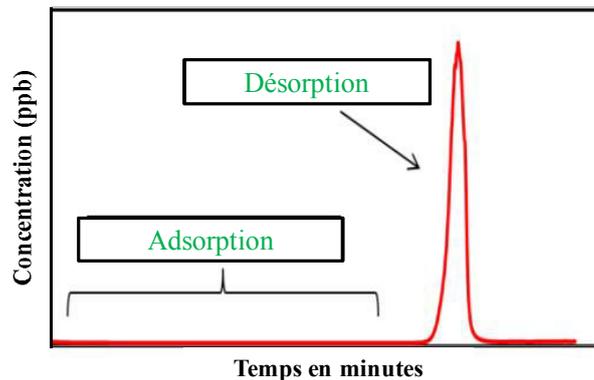


Figure II- 47 Profil de l'amplitude de préconcentration lors d'un cycle.

Au cours de l'étape d'adsorption et dans le cas idéal, aucune concentration n'est détectée puisque la totalité des molécules sont piégées sur le matériau adsorbant présent dans le préconcentrateur. En général, cette étape dure un certain temps permettant l'accumulation d'une quantité suffisante de molécules gazeuses. Après la désorption, un pic de concentration pouvant atteindre une amplitude de plusieurs centaines de ppb à plusieurs dizaines de ppm suite à une montée rapide en température est généré. C'est au cours de cette étape que l'on peut évaluer l'efficacité de la préconcentration. Dans notre cas, le profil de concentration sera obtenu à l'aide du détecteur à photo ionisation. De façon plus précise que l'équation (II-13), on peut écrire le bilan matière selon l'équation (II-14).

$$C_1 t_1 D_1 = D_2 \int_{t_1}^{t_2} C dt \quad (\text{II-14})$$

Cette quantité de matière (Q) correspond à l'aire sous la courbe du pic de désorption et peut être comparée d'un cycle à un autre. Le rendement de la préconcentration est alors être défini comme le rapport des quantités de matière R selon l'équation (II-15).

$$R = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{D_2 \int_{t_1}^{t_2} C dt}{C_1 t_1 D_1} \quad (\text{II-15})$$

Dans le cas où il y a une parfaite étanchéité dans le dispositif analytique et que le système d'adsorption est parfaitement réversible, le rendement est alors égal à 1.

Puisque l'accumulation des composés s'effectue sur une faible quantité d'un matériau adsorbant, le temps au bout duquel cette opération est achevée est généralement très important. Or, dans le cas où le temps d'accumulation est trop long, les polluants gazeux peuvent alors traverser le lit d'adsorbant pendant la phase de préconcentration et leur concentration après le préconcentrateur n'est donc plus nulle. Ce phénomène correspond au "perçage", des courbes de perçages pouvant être établies pour des conditions expérimentales déterminées. Ces dernières dépendent des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant et du polluant gazeux à piéger, de l'étape limitant le mécanisme de fixation sur le solide, de la masse de l'adsorbant et de la vitesse du mélange gazeux à travers le lit d'adsorbant [30].

II.3.2. Adsorbants compatibles avec la thermo désorption

II.3.2.1. Caractéristiques générales d'un adsorbant

De nombreux facteurs sont à considérer lors du choix d'un adsorbant : sa capacité d'adsorption pour les molécules ciblées (surface spécifique élevée et porosité adaptée), une faible température de désorption d'une part pour éviter une dégradation thermique de l'échantillon et d'autre part réduire au maximum la consommation d'énergie, une désorption complète avec une cinétique rapide pour l'analyse et une bonne stabilité thermique. Une fois l'adsorbant sélectionné, il peut être utilisé seul ou associé à d'autres adsorbants afin d'élargir l'éventail de polluants piégés.

II.3.2.2. Nature des adsorbants disponibles

Une large gamme de matériaux adsorbants est commercialement disponible et ces derniers peuvent être classés en quatre familles dont les principales caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau II- 12.

Les **adsorbants minéraux** sont des adsorbants dont les plus connus sont la famille des Chromosorb[®] G, P et W, des terres de diatomées. On retrouve également les supports à base de silice (Florisil, Chromosil, et) ou les tamis moléculaires (alumino-silicates métalliques de synthèse tels que les zéolithes) et les composés mésoporeux à base de silice tels que le SBA-15 et le SBA-16.

Les **produits dérivés du carbone** sont hydrophobes, non poreux et non spécifiques. Les Carbograph[®] type 1 et 2 sont des noirs de carbone graphitisés marqués par leur surface spécifique respective de 90 et 12 m².g⁻¹. Dans la même famille, les Carbotrap[®] (20/40 mesh) et Carbopack[®] (60/80 mesh) se caractérisent par leurs surfaces spécifiques respectives de 100 m².g⁻¹ pour la série B et 10 m².g⁻¹ pour la série C.

Les **tamis moléculaires carbonés** (Carbosieve[®], Carboxen[®], Anasorb[®]CMS ou Ambersorb[®]) sont microporeux et caractérisés par leurs grandes surfaces spécifiques (800 à 1200 m².g⁻¹) et leurs stabilités thermiques allant jusqu'à 400°C. L'adsorption des composés est non spécifique et surtout adaptée au piégeage des composés très volatils.

Les **polymères poreux** : parmi les différentes familles on peut citer les résines Amberlite[®] XAD, les Tenax[®] TA et GR sont des polymères d'oxyde 2,6-diphényle (le GR contient en plus du carbone graphitisé), les Chromosorb[®] série 100 sont des copolymères à base de styrène et de divinylbenzène, et les PoraPak[®] sont des copolymères à base d'éthylvinylbenzène et de divinylbenzène. Ces matériaux possèdent un caractère très hydrophobe et sont relativement inertes. Outre la thermodésorption, les COV peuvent être extraits des Tenax et des résines XAD par l'emploi de solvants spécifiques tels que le CS₂ [33].

Tableau II- 12 Caractéristiques des principaux adsorbants disponibles [34–37]

Matériau adsorbant	Nom commercial	Propriétés	Applications
Carbone graphite	Carbopack Carbotrap	Non poreux, hydrophobes, particules de tailles variables, capacité d'adsorption importante, bonne stabilité thermique (> 400°C)	Substances organiques, adaptés à une large gamme des polluants types COV
	Nanopoudre de carbone	Surface spécifique : 100 m ² .g ⁻¹	Adsorption spécifique dépendant de la forme et de la taille des pores
Poudre de carbone	Carboxen	Surface spécifique : 400-500 m ² .g ⁻¹	Molécules de petites tailles avec une humidité importante
	Carbosieve III	Surface spécifique : 820 m ² .g ⁻¹ Taille des pores : 1,5-4 mm	Capacité d'adsorption importante
Carbone activé	Nanopoudre de carbone activé	Surface spécifique : 1100 m ² .g ⁻¹ Stabilité thermique Moins hydrophobes Molécules polaires	Point ébullition élevé Capacité d'adsorption élevée
Polymère poreux et résine synthétique	Tenax TA	Oxyde polymérisé Stable jusqu'à 350°C Surface spécifique de 35 m ² .g ⁻¹ Faible affinité polaire (H ₂ O) Hydrophobe	Composés volatils et semi-volatils Non-polaires C ₂ -C ₅ dans l'air
	Tenax GR	Composé de 30% de graphite	Volume de perçage important C ₂ -C ₅ dans l'air
Composés mésoporeux	SBA-15	Surface spécifique 600-900 m ² .g ⁻¹ , composés à base de silice hautement ordonnée (hexagonale), stable et hydrophobe	Composés volatils, BTEX
	SBA-16	Surface spécifique 700 m ² .g ⁻¹ , composés à base de silice hautement ordonnée (cubique), stable et hydrophobe	Composés volatils, BTEX

II.3.3. Les préconcentrateurs existants

Le développement des préconcentrateurs est en plein essor depuis plusieurs années. En effet, la demande importante de systèmes analytiques portables et le besoin d'avoir des réponses en temps réel rendent la miniaturisation des systèmes analytiques indispensable dans divers domaines dont notamment celui de l'analyse de la pollution de l'air. Dans le but d'augmenter les limites de détection des systèmes analytiques portables afin de détecter les BTEX à l'état de traces, les préconcentrateurs microfluidiques semblent être une solution particulièrement prometteuse mais qui cachent certaines difficultés. Dans ce contexte, les préconcentrateurs

peuvent être classés en préconcentrateurs planaires ou tridimensionnels. La forme, le matériau utilisé pour fabriquer le préconcentrateur ainsi que les conditions appliquées lors de l'adsorption et la désorption définissent le facteur de préconcentration d'un système d'enrichissement donné. Le Tableau II-13 répertorie ainsi les propriétés de quelques préconcentrateurs détaillés dans la littérature.

II.3.3.1. Préconcentrateurs planaires

Blanco *et al.* (2008) ont développé un préconcentrateur pour la détection du benzène représenté en Figure II- 48. Le système planaire est formé d'alumine et l'élément chauffant est une résistance en platine. L'adsorbant a été saupoudré sur la surface du matériau. Divers types de carbone activé ont été testés en tant qu'adsorbant dans des conditions d'adsorption et de désorption variables (temps d'adsorption 5-90 minutes et débit de désorption 100 et 400 mL.min⁻¹). Un facteur de préconcentration de 600 a été calculé pour 0,3 mg d'un adsorbant à carbone activé suite à une adsorption pendant 60 minutes et une thermodésorption de 30 secondes à 200 °C et 200 mL.min⁻¹ [38].

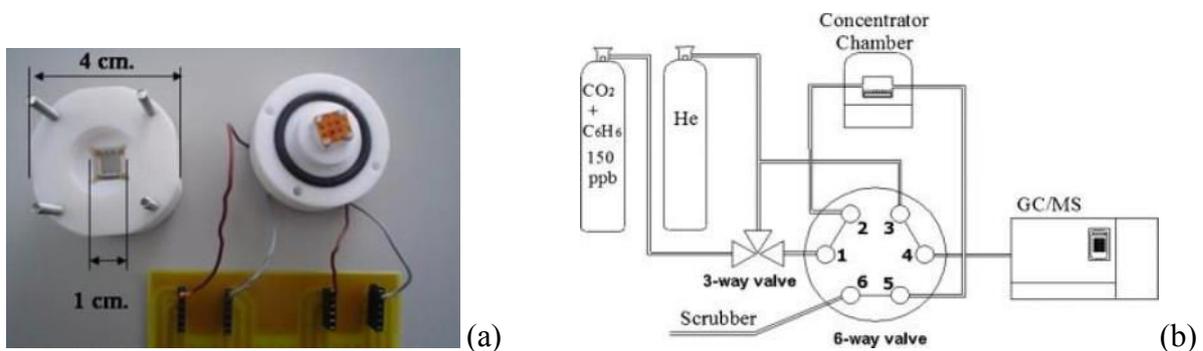


Figure II- 48 Photographies du préconcentrateur développé par Blanco *et al.* [38] (a), chambre dans laquelle est placé le préconcentrateur pour réaliser les tests d'adsorption et de désorption du benzène (b).

Lahlou et al. (2011) ont présenté un préconcentrateur formé d'une membrane planaire dont l'élément chauffant est une résistance en platine déposée par pulvérisation cathodique à la surface du substrat (Figure II- 49). Un adsorbant, de type carbone activé, a été pulvérisé à la surface du substrat [39].

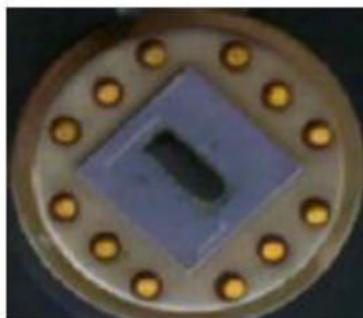


Figure II- 49 photographies du préconcentrateur planaire formé d'une couche d'adsorbant et du microhotplate pour le chauffage [39].

II.3.3.2. Préconcentrateurs tridimensionnels

Les préconcentrateurs tridimensionnels sont quant à eux formés de microcanaux obtenus par gravure selon la technique de gravure ionique réactive profonde (DRIE) dans lesquels l'adsorbant est placé, au contraire des préconcentrateurs planaires où l'adsorbant est alors présent sous forme d'une fine couche à la surface du substrat. L'avantage de ce type de préconcentrateur réside dans la quantité importante d'adsorbant ajoutée dans le préconcentrateur. Le silicium est le matériau le plus employé dans la fabrication de ce type de préconcentrateur du fait qu'il autorise plusieurs designs possibles de microcanaux (forme et dimensions). Les principaux préconcentrateurs tridimensionnels et leurs performances sont regroupés dans le Tableau II-13.

Alamin Dow et al. (2010) ont présenté un préconcentrateur tridimensionnel formé de 16 microcanaux symétriques de 3 mm de longueur, 270 μm de largeur et de 540 μm de profondeur, comme visible en (Figure II- 51). A l'intérieur de ces microcanaux, se trouvent de microfiltres pour bloquer l'adsorbant. Ainsi, 5,8 mg de Carboxen 1000 (adsorbant) a été utilisé pour préconcentrer l'éthylène [40].

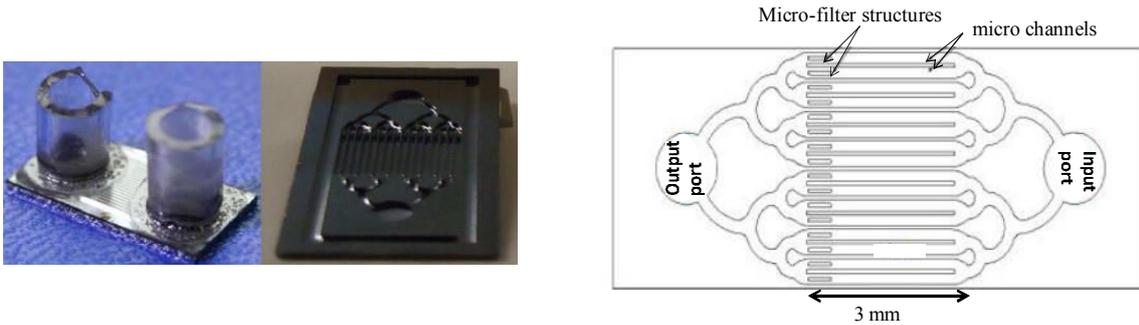


Figure II- 50 photographies et schéma du préconcentrateur fabriqué par Alamin Dow *et al.* [40].

Cependant, il est difficile d'obtenir un dépôt uniforme sur de telles structures à cause de la forme des microcanaux qui induit généralement une hétérogénéité de remplissage de l'adsorbant dans les microcanaux provoquées par la difficulté de circulation de la solution utilisée pour déposer l'adsorbant.

Un autre design de préconcentrateur a été conçu par Gràcia *et al.* (2008) [41] Le micro-préconcentrateur ainsi proposé est en spirale (Figure II- 51). A l'inverse des autres géométries de préconcentrateurs, la forme en spirale facilite l'adsorption du gaz au moment de l'échantillonnage et évite la présence d'angles morts.

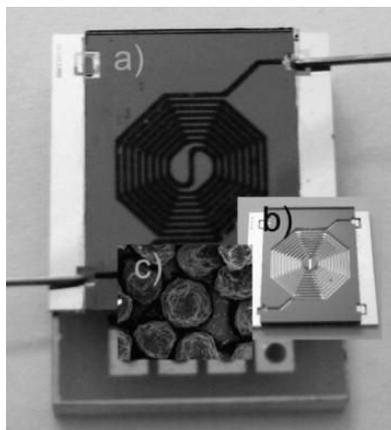


Figure II- 51 Préconcentrateur spiral proposé par Gràcia *et al.*, préconcentrateur rempli avec l'adsorbant (a), photographies du préconcentrateur à vide (b) et de l'adsorbant (c) [41]

Les travaux de Camara *et al.* (2011) sur le développement de préconcentrateurs à base de silicium a conduit à la fabrication de trois modèles différents : neutre, parallèle et zigzag ou chicane (Figure II- 52). En utilisant des nanotubes de carbone en tant qu'adsorbant dans les différents modèles et en appliquant les conditions d'adsorption et de désorption répertoriées

dans le Tableau II-13, un facteur de préconcentration de 36 a été obtenu pour le benzène contenant des plots formant des chicanes [42].

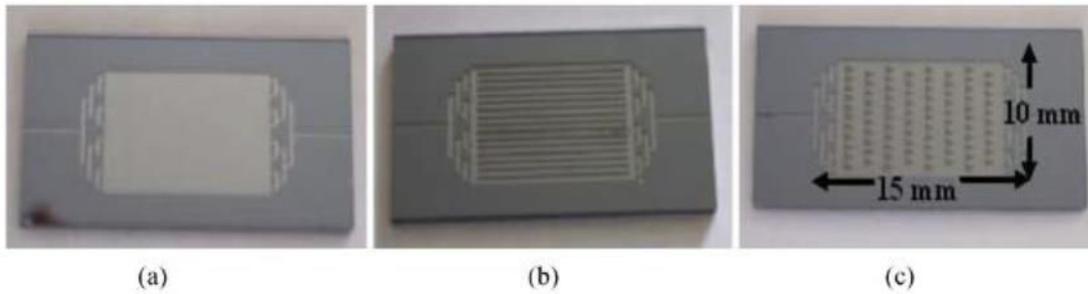


Figure II- 52 Trois modèles de préconcentrateurs fabriqués par Camara *et al.* neutre (a), parallèle (b) et chicane(c) [42].

Finalement, les travaux de Joblin *et al.* ont abouti à la mise au point d'un micro-préconcentrateur à base de silicium dédié à la détection des contaminants fongiques (cf. Figure II- 53). Le préconcentrateur gravé par DRIE est formé de 20 sillons espacés de 50 μm de longueur 60 mm, 200 μm de profondeur et de largeur 500 μm . Le blocage de l'adsorbant utilisé (le Tenax) a été assuré à l'aide d'une grille formée de 56 piliers. L'introduction de l'adsorbant est réalisé par voie liquide (tenax dissout dans l'éthanol) à l'aide d'un système de pousse seringue pour la solution de Tenax dissout dans l'éthanol.

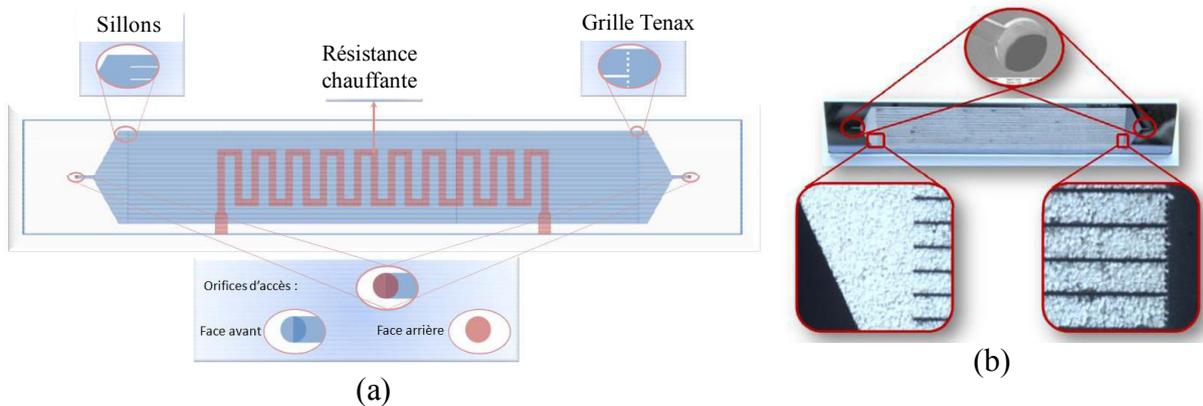


Figure II- 53 Photographies du préconcentrateur pour la détection des contaminants fongiques dans l'air (a) préconcentrateur avec l'élément chauffant et la grille pour bloquer l'adsorbant (b) le préconcentrateur rempli d'adsorbant. [43].

II.3.3.3. Conclusion

L'ensemble des préconcentrateurs ainsi présentés sont élaborés par gravure sur silicium. Dans tous les cas, l'adsorbant a été introduit dans le préconcentrateur par voie fluïdique suite à la dissolution de l'adsorbant dans un solvant afin de s'assurer que la totalité des microcanaux soient remplis d'adsorbant. Néanmoins, ce type de remplissage est lent et nécessite de réaliser plusieurs étapes avant que le système soit prêt à l'utilisation (séchage, caractérisation par image MEB etc.). De plus, le système est à usage unique puisque l'assemblage du préconcentrateur (pour le rendre utilisable) se fait par une soudure anodique avec le verre qui est un processus irréversible auquel s'ajoute la fragilité de la puce en silicium rendant le changement d'adsorbant un processus compliqué. Enfin, le volume total préconcentré varie entre 0,8 et 12 L et dépend à la fois de la nature et de la quantité d'adsorbant introduite dans le préconcentrateur pour atteindre des limites de détection dans les sub-ppb.

Tableau II- 13 Quelques préconcentrateurs décrits dans la littérature fabriqués par la technique DRIE.

Forme préconcentrateur	Références	Type de matériaux du préconcentrateur	Quantité adsorbant	Conditions d'analyse	Volume préconcentré	Composés détectés	FP*	LDD** (ppb)
Planaire	Blanco et al. (2008) [38]	Alumine	0,3 mg carbone activé + Carbo-pack X	Adsorption 150 ppb benzène pendant 60 min à 200 mL.min ⁻¹ désorption à 200 mL.min ⁻¹ à 200°C pendant 15 s	12 L	Benzène	240	0,625
	Lahlou et al. (2011) [39]	Alumine	0,3 mg carbone activé	Adsorption 150 ppb benzène pendant 10 min à 100 mL.min ⁻¹ Désorption à 20 mL.min ⁻¹ à 175°C pendant 10 s	1L	Benzène et 1,3 butadiène	300	0,50
	Alamin Dow et al. (2009) [40]	Silicium	5,8 mg Carboxen 1000	Adsorption 100 ppb éthylène pendant 10 min à 165 mL.min ⁻¹ Désorption 40 mL.min ⁻¹ à 300°C pendant 37 s	1,65 L	éthylène	250	0,40
Tridimensionnel	Gràcia et al. (2008) [41]	silicium	0,4 mg Crabopack X	Adsorption 150 ppb benzene pendant 25 min à 35 mL.min ⁻¹ Désorption 35 mL.min ⁻¹ à 200°C pendant 5 s	0,875 L	benzène	311	0,48
	Camara et al. (2011) [42]	Silicium/ Silicium poreux	0,6 à 3,7 mg Nanotube de carbone selon le modèle	Adsorption 250 ppb benzène pendant 5 min à 167 mL.min ⁻¹ Désorption 34 mL.min ⁻¹ à 160°C pendant 40 s	0,835 L	benzène	36	6,9
	Joblin et al. (2011) [43]	Silicium	292 mg de Tenax dans 0,15 cm ³	Adsorption des contaminants fongiques pendant 30 min à 6,2 mL.min ⁻¹ Désorption à 140°C pendant 30 min	0,186 L	Traceurs fongiques	n.s.	n.s.

*FP: facteur de préconcentration ; **LDD: déterminée en divisant le facteur de préconcentration par la concentration initiale ; n.s. non spécifié par les auteurs .

II.3.4. Schéma de principe du dispositif impliquant un préconcentrateur

Le système miniaturisé à mettre en œuvre impliquant une étape de préconcentration est formé de trois modules principaux comme représenté en Figure II-54.

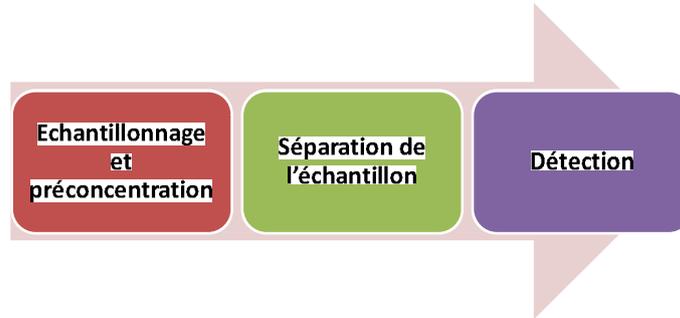


Figure II- 54 Schéma de principe du système miniaturisé impliquant un module de préconcentration

Le premier module est dédié à l'échantillonnage auquel est ajouté le module de préconcentration de l'échantillon. Le deuxième concerne la séparation du mélange gazeux échantillonné et le dernier est consacré à la détection qui va permettre de quantifier les composés ainsi séparés.

II.3.5. Objectifs

Le module de préconcentration à ajouter au système analytique développé précédemment doit présenter de nombreuses caractéristiques afin de l'intégrer facilement. L'objectif est donc de développer et de réaliser un dispositif microfluidique de préconcentration pour les BTEX. Sa fonction sera de concentrer, avant leur quantification, les BTEX contenus dans un échantillon d'air dont le volume et le débit sont connus. Un schéma de principe du fonctionnement de ce système est représenté Figure II- 55.

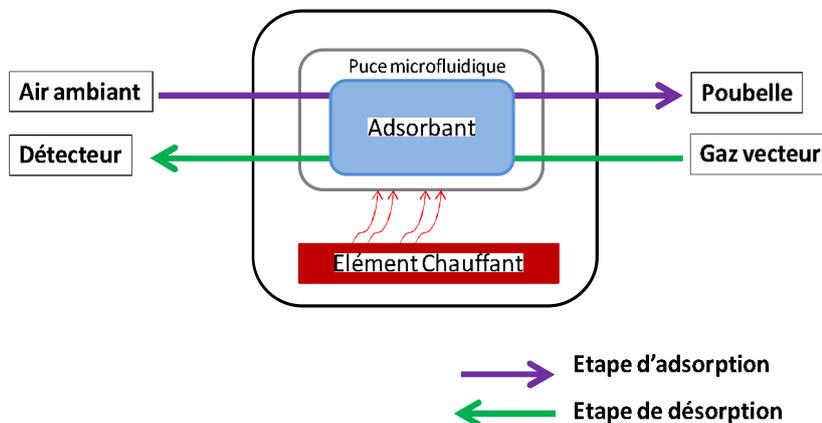


Figure II- 55 Schéma descriptif du module de préconcentration

II.3.6. Conception d'un préconcentrateur microfluidique

II.3.6.1. Composants principaux

Les composants principaux de ce système sont les suivants :

- Une puce microfluidique contenant un adsorbant spécifique aux BTEX
- Un élément chauffant puissant et rapide
- Un boîtier étanche à l'air muni de connectiques microfluidiques

A noter que le rôle de l'adsorbant situé dans la puce micro fluidique (poudre ayant une granulométrie donnée) est de piéger les BTEX à température ambiante lors du passage de l'échantillon gazeux.

Pour atteindre notre objectif, nous avons souhaité que la puce microfluidique soit réalisée en un matériau ayant une bonne conductivité thermique (métal, silicium) dans laquelle sera gravé un design de microcanaux particulier permettant d'accueillir une certaine quantité d'adsorbant. C'est également au niveau de ces microcanaux que l'air devra circuler. Ce design doit être étudié de façon à veiller à la continuité des écoulements fluidiques et à l'efficacité de l'adsorption des BTEX contenus dans l'échantillon d'air.

II.3.6.2. Spécificités du préconcentrateur

II.3.6.2.a) La puce microfluidique

- Pour des raisons de poids, d'encombrement et afin d'en faciliter le chauffage, les dimensions de la puce ne doivent pas dépasser $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 2\text{ mm}$ ($l \times L \times h$).
- La puce doit être capable de supporter les débits du gaz vecteur (H_2 ou N_2) et de l'échantillon (air) qui peuvent atteindre $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.
- L'adsorbant souhaité est un adsorbant de granulométrie 60/80 mesh qui correspond à une taille d'un grain qui varie respectivement entre 250 et $177\text{ }\mu\text{m}$. Cela implique que la profondeur des microcanaux ne doit pas dépasser $300\text{ }\mu\text{m}$ afin d'obtenir une monocouche d'adsorbant.
- Concernant la masse d'adsorbant, d'après la revue de la littérature sur les masses d'adsorbants utilisées dans les préconcentrateurs, la puce microfluidique doit être capable d'accueillir entre 2 et 4 mg d'adsorbant.
- Cela implique un volume disponible d'environ 6 à $12\text{ }\mu\text{L}$ au sein de la puce microfluidique pour accueillir l'adsorbant. Ce volume correspond à une surface comprise

respectivement entre 20 et 40 mm² en supposant que la profondeur des microcanaux soit de 300 µm et que les grains de l'adsorbant doivent constituer une couche uniforme (toujours dans un souci d'optimisation de l'efficacité du préconcentrateur).

- Enfin, celle-ci doit pouvoir résister à des chocs thermiques importants (chauffage rapide et intense jusqu'à 200 °C en moins de quelques secondes).

II.3.6.2.b) L'élément chauffant

Afin de répondre à nos besoins en terme de maintenance, le chauffage de la puce doit être électrique et indépendant physiquement de la puce microfluidique.

- Sa commande doit être de type **TOUT** ou **RIEN**.
- Celui-ci doit être placé au plus proche de la surface à chauffer (adsorbant).
- L'élément chauffant doit en effet être capable d'élever la température de l'adsorbant jusqu'à 200°C minimum en quelques secondes (5-20 secondes) et de façon homogène.
- Une sonde de température doit également pouvoir être placée au contact de la puce afin de suivre la variation de la température lors de son chauffage et son refroidissement.
- Idéalement, en termes de consommation électrique, cet élément de chauffe ne doit pas dépasser les 10 W pour que son alimentation puisse être assurée par une batterie de 12V sans trop compromettre l'autonomie du micro analyseur de BTEX dans sa globalité.

II.3.6.2.c) Le boîtier ou le capot

La puce remplie d'adsorbant et l'élément chauffant doivent former un système qui est isolé du milieu extérieur. Nous devons donc prévoir un boîtier permettant d'accueillir ces deux éléments et sur lequel il doit être possible de connecter les capillaires d'entrée et de sortie pour l'échantillon d'air et le gaz vecteur (il doit également offrir une certaine protection mécanique à la puce qui est l'élément le plus fragile du préconcentrateur). Aucune fuite d'air ou d'adsorbant ne doit être possible, et ce durant toutes les phases de fonctionnement, une fois que le boîtier est fermé. Cette isolation ne doit pas affecter le chauffage et le refroidissement de la puce :

- temps de chauffe (jusqu'à 200°C minimum) en quelques secondes ;
- temps de refroidissement (jusqu'à température ambiante) inférieur au temps de séparation des BTEX par micro chromatographie, soit 8 min.

Enfin, il est à noter que nous souhaitons remplir la puce microfluidique d'adsorbant avant sa mise en place dans le boîtier. Il n'est donc pas nécessaire de prévoir un mécanisme de remplissage particulier *via* les microcanaux.

II.3.6.3. Mode de fonctionnement du préconcentrateur

Le fonctionnement du futur préconcentrateur repose sur un cycle comprenant trois étapes.

La première étape concerne l'adsorption des composés. L'échantillon d'air à analyser traverse la puce microfluidique à un débit connu. Lors de leur passage, l'intégralité des BTEX présents dans l'échantillon sont alors piégés sur l'adsorbant.

La seconde étape consiste en un chauffage rapide et intense de la puce microfluidique pour désorber ces BTEX. Un gaz vecteur (N_2) les transfère alors vers le système de détection. Afin d'optimiser l'efficacité de cette préconcentration, les étapes d'adsorption et de désorption doivent s'effectuer en sens contraire car il est attendu que les polluants gazeux soient adsorbés préférentiellement sur les premiers sites d'adsorption rencontrés.

Enfin, étant donné que la fréquence des analyses doit être au minimum égale à une toutes les 10 minutes, la conception du micro système doit également prendre en compte le temps de refroidissement de la puce (3^{ème} étape), qui doit être prête avant le début de la prochaine analyse. En effet, cette étape de refroidissement de la puce doit être achevée avant la fin de l'élution de l'analyse précédente de façon à anticiper le prochain échantillonnage (adsorption) pendant la phase d'élution.

II.3.7. Vue générale du système en intégrant le module de préconcentration

Le système mis en place impliquant l'ajout d'un module de préconcentration est représenté en Figure II- 56. Les principaux composants constitutifs du système sont deux électrovannes 6 voies, un préconcentrateur microfluidique, la colonne capillaire placée dans son module de chauffage et un mini-détecteur à photo ionisation placé dans sa cage de Faraday.

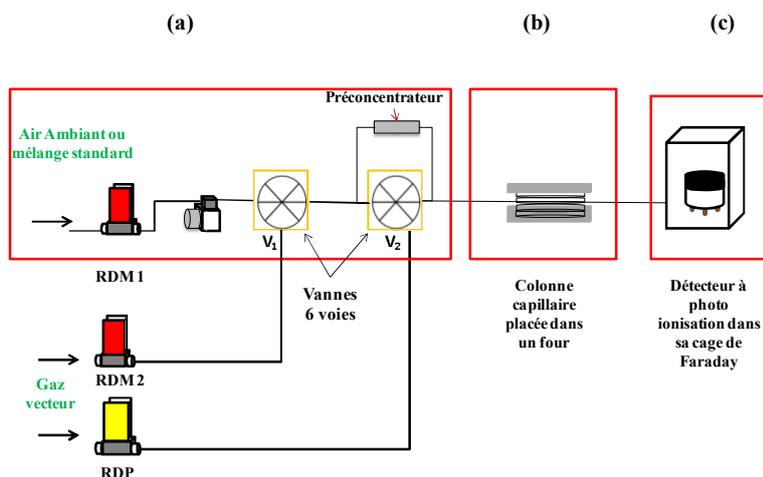


Figure II- 56 Schéma descriptif du système miniaturisé impliquant une étape de préconcentration : échantillonnage et préconcentration (a), séparation sur une colonne capillaire placée dans un four (b) et détection par le mini-PID (c).

Similaire au premier système, l'échantillonnage est réalisé dans une boucle d'échantillonnage reliée à la première vanne 6 voies (V_1). Il est assuré grâce à un régulateur de débit massique (RDM 1) et une mini-pompe à air. Le volume échantillonné est de l'ordre de plusieurs mL (typiquement entre 5 et 20 mL), ce qui est sensiblement supérieur aux 200 μ L du dispositif sans préconcentrateur.

Le deuxième régulateur de débit massique (RDM 2) ajouté dans le système a pour rôle de transférer l'échantillon de la boucle d'échantillonnage vers le préconcentrateur qui est connecté à la 2^{ème} vanne 6 voies (V_2). Le gaz vecteur qui est introduit dans le système grâce un régulateur de pression (RDP) va quant à lui transférer les BTEX préconcentrés vers la colonne analytique pour la séparation et la détection. Le gaz vecteur utilisé dans ce cas est l'azote et les conditions d'éluion seront dans un premier temps celles déterminées précédemment.

Le choix de réaliser la préconcentration en deux étapes repose sur le fait que le volume à préconcentrer est très faible et limité à quelques mL, un volume suffisant pour abaisser la limite de détection au moins d'un facteur 10 dans notre cas. Afin de surmonter les erreurs sur le volume échantillonné engendrées par le système classique d'échantillonnage formé d'un débitmètre et d'une pompe et dans le but d'assurer une très bonne reproductibilité lors de l'étape d'enrichissement, la préconcentration sera réalisée par **un transfert** d'un volume constant d'échantillon (volume de la boucle installé sur la vanne 1) vers le préconcentrateur microfluidique à l'aide d'un régulateur de débit massique (RDM 2).

Cette nouvelle méthode de préconcentration formée de deux étapes devrait permettre d'assurer une très bonne reproductibilité lors des phases d'échantillonnage et de préconcentration.

II.3.8. Choix des composants et mode de fonctionnement du système

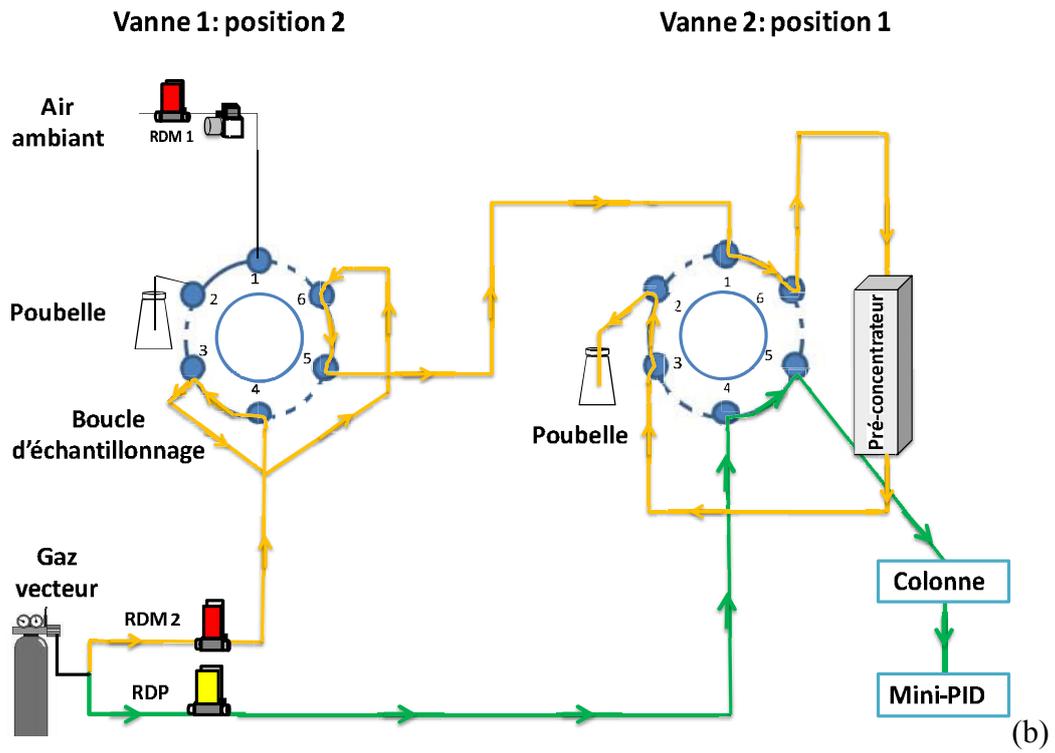
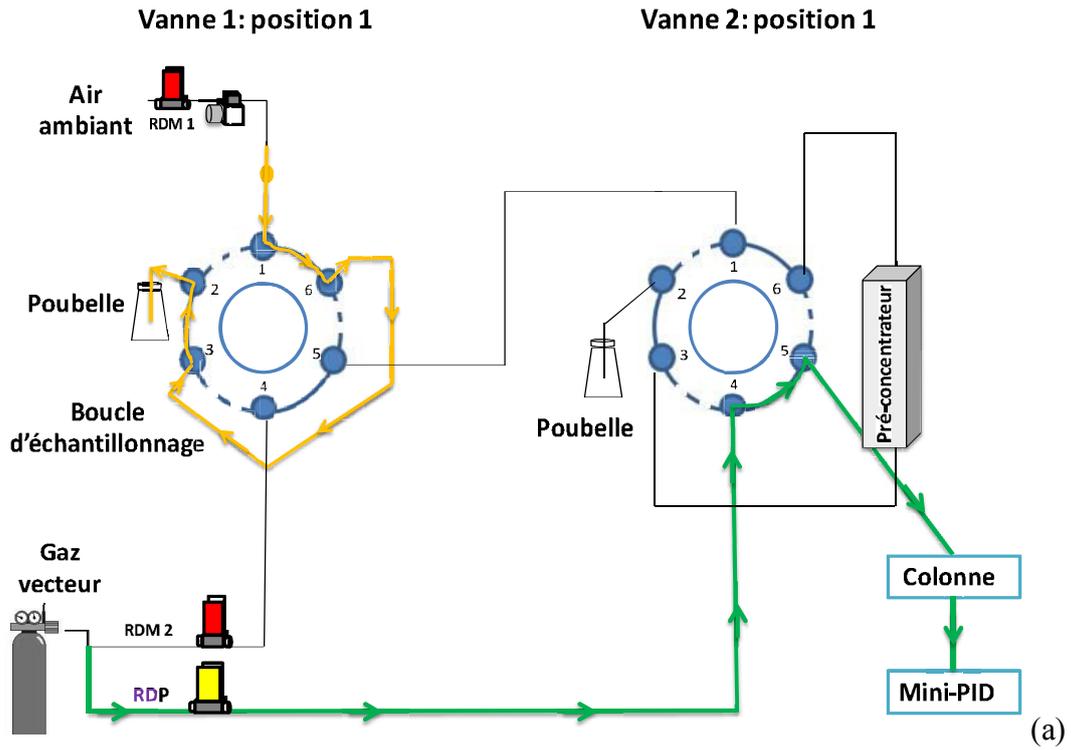
Comme décrit précédemment, l'ajout de l'étape de préconcentration implique l'ajout de plusieurs éléments, à savoir une deuxième électrovanne 6 voies identique à la première déjà installée dans le dispositif sans préconcentration, un préconcentrateur microfluidique et ses éléments chauffant et refroidissant ainsi qu'un deuxième régulateur de débit massique qui aura pour rôle de contrôler le transfert de l'échantillon. Ce nouveau système mis en place fonctionne selon quatre étapes consécutives dont la troisième et la quatrième sont représentées ensemble en Figure II- 57.

La première étape consiste à échantillonner de l'air ambiant ou un mélange étalon dans une boucle d'échantillonnage de volume constant relié à la première vanne. Cet échantillonnage est assuré grâce à un RDM (1) et une mini-pompe à air que l'on a déjà présentée dans le paragraphe II.1.3.1. En même temps, le gaz vecteur qui est introduit dans le système grâce à un régulateur de pression RDP est connecté à la deuxième vanne V_2 et balaie en continu la colonne et le détecteur (Figure II- 57 a) ce qui permet d'établir la ligne de base.

Lors de la deuxième étape, la totalité de l'échantillon présent dans la boucle connectée à V_1 est transférée vers le préconcentrateur, lui-même connecté à V_2 . Ce transfert est assuré par le deuxième régulateur de débit massique RDM (2) suite au basculement de la vanne 1 (Figure II- 57 b).

Durant la troisième étape, la vanne 1 revient à sa position initiale. Le préconcentrateur est chauffé brutalement et rapidement pour libérer les BTEX ainsi piégés. En même temps la vanne 2 change de position et le gaz vecteur passe à travers le préconcentrateur dans le sens opposé à celui de l'adsorption. Les BTEX ainsi libérés par désorption thermique seront emmenés vers la colonne analytique pour la séparation et finalement ils seront détectés et quantifiés par le détecteur à photoionisation durant la dernière étape (Figure II- 57 c+d).

Une fois l'injection des BTEX dans la colonne capillaire achevée, les deux vannes reprennent leurs positions initiales et simultanément, le ventilateur placé au-dessus du capot supérieur est mis en marche afin de refroidir la puce microfluidique jusqu'à 20-30°C avant de commencer une nouvelle analyse.



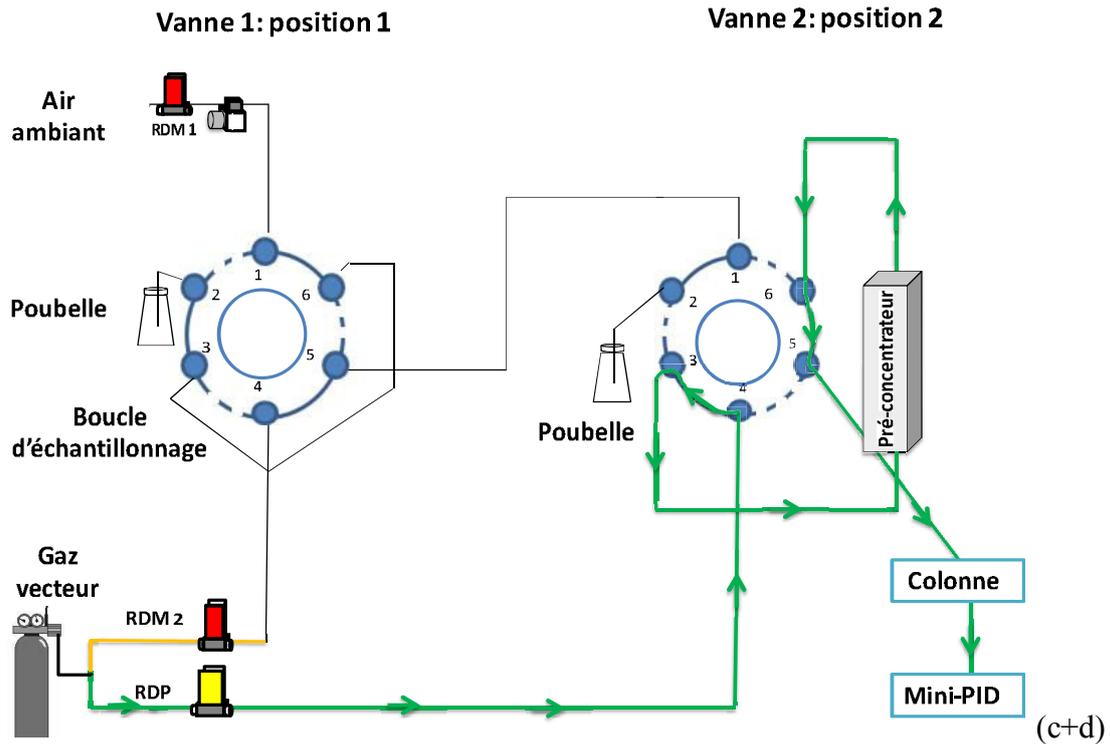


Figure II- 57 Différentes étapes du fonctionnement du système impliquant un module de préconcentration : étape d'échantillonnage sur une boucle (a) , étape de transfert vers le préconcentrateur par le RDM 2 (b) et étape de l'injection dans la colonne suite à la thermo-désorption du préconcentrateur suivie par la détection (c+d).

II.3.9. Design de la puce microfluidique

Le premier design de la puce microfluidique permettant de répondre aux exigences évoquées précédemment est représenté en Figure II- 58.

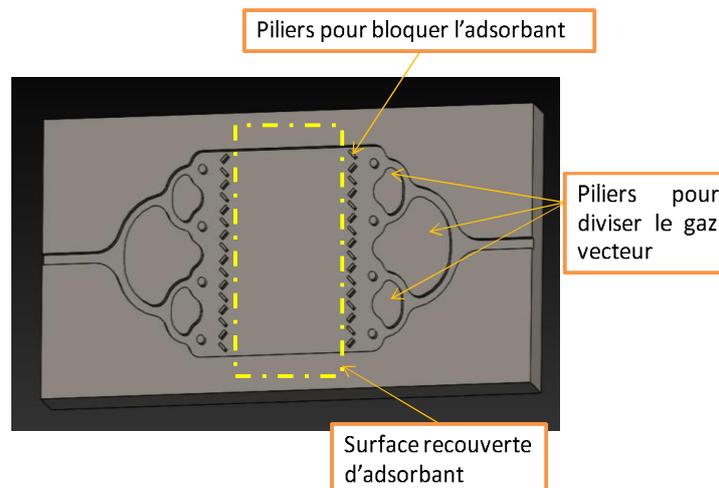


Figure II- 58 Design proposé pour la puce microfluidique

Les dimensions envisagées pour cet élément sont $2 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 2 \text{ mm}$ ($l \times L \times h$), avec une profondeur de gravure de $300 \text{ }\mu\text{m}$. Cette profondeur nous assurerait que la surface en métal soit recouverte d'une monocouche d'adsorbant de granulométrie 60/80 mesh, correspondant à $177\text{-}250 \text{ }\mu\text{m}$. La puce doit être en effet suffisamment petite pour optimiser le temps de chauffage et de refroidissement, mais suffisamment grande pour pouvoir accueillir la totalité de l'adsorbant (4-5 mg) et permettre sa manipulation.

Les piliers en entrée et en sortie de la puce permettent au flux de gaz de se diviser sur toute la surface de la puce, pour ainsi optimiser la quantité d'adsorbant utilisée. Enfin, comme expliqué dans le paragraphe II.3.6.3, l'adsorption et la désorption doivent s'effectuer en sens contraire, ce qui rend également nécessaire une totale symétrie de l'ensemble. Dans cette configuration, l'adsorbant est positionné au centre de la puce, et retenu par deux « barrières ». Celles-ci sont conçues de façon à laisser passer les flux d'air en limitant les pertes de charge (l'écart entre les piliers ne doit pas dépasser les $150 \text{ }\mu\text{m}$, de sorte que l'adsorbant ne puisse s'échapper).

La quantité d'adsorbant a été choisie en se référant à la méthode rapportée par Liaud et *al.* (2014). Cette méthode consiste à piéger les BTEX présents dans un 0,5 L d'échantillon gazeux sur des cartouches d'adsorbant contenant 200 mg de Carbopack BTM. Les auteurs ont montré que le rendement de piégeage sur l'adsorbant était de 100% dans leurs conditions. Ainsi, on peut considérer que 100 ppb de BTEX dans 5 mL d'échantillon gazeux pourront être totalement piégés sur 2 mg d'adsorbant ($200 \text{ mg} \times 5 \text{ mL} / 500 \text{ mL} = 2 \text{ mg}$). Finalement, cette valeur a été majorée à 4 mg par raison de précaution.

Dans la puce microfluidique, la surface disponible est égale à $(7,40 \times 4,92) \text{ mm}^2$. Elle correspond à un volume d'environ $10,9 \text{ }\mu\text{L}$ pour une profondeur de $300 \text{ }\mu\text{m}$. La masse volumique du Carbopack B et le volume disponible dans la puce microfluidique étant égaux respectivement à $0,37 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $0,0109 \text{ cm}^3$, la quantité d'absorbant que l'on peut y placer est égale à 4,03 mg. Ainsi, le volume de la puce microfluidique permettra d'accueillir les 4 mg visés.

En ce qui concerne le matériau à utiliser, plusieurs critères doivent être pris en compte dont les plus importants sont la conductivité thermique et la tolérance à la gravure de grande précision. Parmi les matériaux utilisés dans le domaine de la microfluidique, le silicium, les alliages des métaux à base d'aluminium et le pyrex sont les plus connus.

Tableau II- 14 conductivité thermique de certains matériaux

Matériau	Conductivité thermique ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
Alu-7075	130-160
Silicium	148
Pyrex	1,005

En se basant sur les valeurs de la conductivité thermique des matériaux ainsi présentés dans le Tableau II- 14, le silicium et le Alu-7075 semblent être de bons candidats. Pour le silicium, une gravure selon la technique de DRIE est largement déployée dans la fabrication des préconcentrateurs microfluidiques comme présenté dans le Tableau II- 14. En revanche, la gravure laser est celle utilisée pour graver des puces microfluidiques dans le métal avec des précisions élevées [44].

II.3.10. Fabrication du préconcentrateur

La fabrication du préconcentrateur a été effectuée par un prestataire de service, le KIT (Karlsruher Institut fuer Technologie). Le KIT est équipé des instruments de gravures à base de moulage micrométrique d'ultra précision adaptés pour les gravures de haute précision dans les métaux [45]. Afin de répondre à notre cahier des charges, le design proposé pour la puce microfluidique a été gravé dans un alliage de métal à base de l'aluminium, Alu-7075 (ou Zical), qui contient entre 5,6 et 6,1 %, de zinc, entre 2,1 et 2,5 % de magnésium et entre 1,2 et 1,6 % de cuivre. Ce type d'alliage présente une très bonne conductivité thermique (Tableau II- 14) et une robustesse élevée comparée à celle du silicium [46].

II.3.10.1. La première version du préconcentrateur

(i) Caractéristiques

La première version du préconcentrateur fabriquée répond à 80% de nos exigences décrit dans le cahier de charge ci-dessus. Une amélioration a été apportée par le KIT au système et plus précisément à la puce microfluidique. Elle concerne la substitution des piliers pour bloquer l'adsorbant par des frittés en inox poreux (1,4404-AISI 316L / B). Le joint proposé pour assurer l'étanchéité du système est de type Viton, un fluoropolymère élastomère présentant une bonne résistance à la température et aux produits chimiques.

Néanmoins, deux exigences primordiales n'ont pu être respectées, les dimensions du système (70 × 90 × 25) mm et le système de chauffage suggéré. En effet, les dimensions de cette

version du préconcentrateur sont plus élevées que celles mentionnées (20 ×20 × 2) mm dans notre cahier des charges initial. En outre, le système de chauffe qui est formé d'une résistance chauffante procurée dans le commerce est hautement consommatrice d'énergie (500 W) avec l'impossibilité d'intégrer une sonde dans le système pour la mesure de la température de la puce absolument nécessaire au moment du chauffage et du refroidissement.

La Figure II- 59 représente un schéma détaillé de la première version du préconcentrateur avec ses principaux composants: les deux pièces qui forment le capot, la puce microfluidique, le ventilateur et la résistance chauffante placée dans la plaque inférieure. Dans cette configuration, la puce microfluidique était une pièce amovible et indépendante des plaques qui formaient le capot autour de laquelle se trouvait un joint torique de type Viton® pour assurer une bonne étanchéité du système (cf. Figure II- 60) lorsque la puce était placée dans la partie haute (plaque supérieure) du préconcentrateur comme représenté en Figure II- 60.

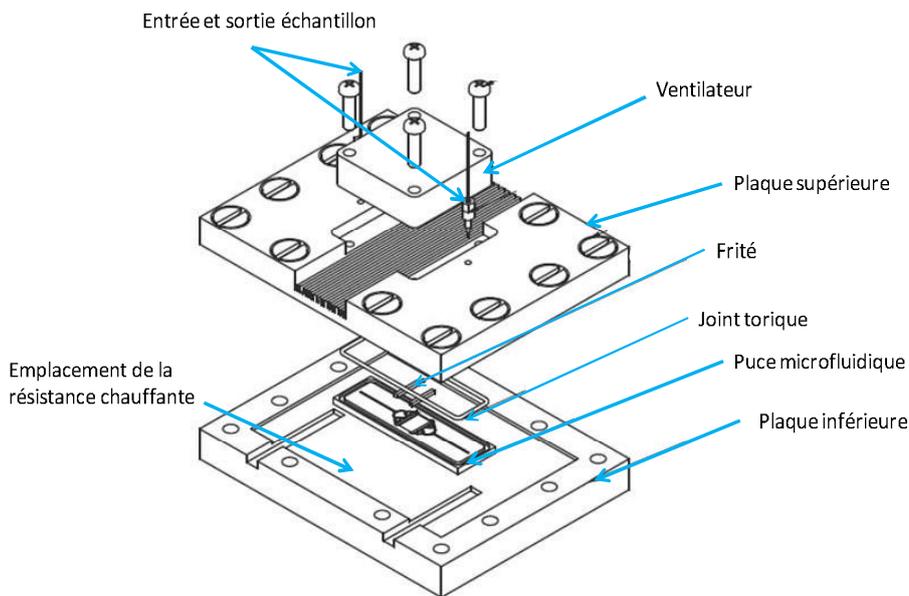


Figure II- 59 Schéma détaillé de la première version du préconcentrateur fabriqué par le KIT (source KIT).

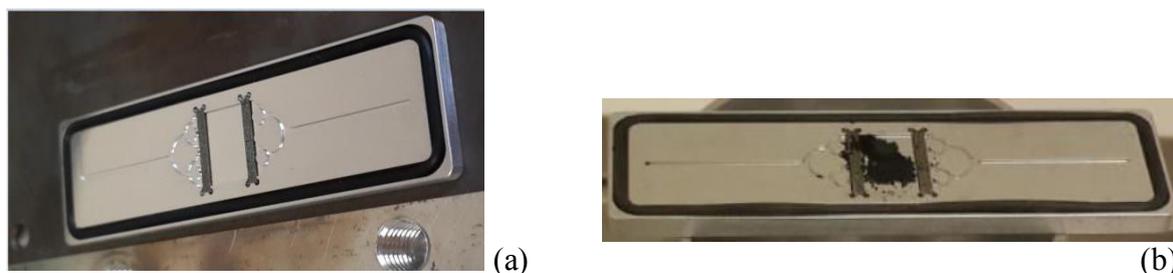


Figure II- 60 Photographie de la puce microfluidique avec le joint torique de type Viton® (a) et les frittés pour bloquer l'adsorbant dans l'espace défini (b).

Outre ses limites déjà évoquées, cette première version du préconcentrateur présentait de nombreux problèmes qui sont détaillés ci-dessous.

(ii) Les premiers essais

Le remplissage de la puce microfluidique

La masse d'adsorbant (3,25 mg) ajoutée dans la puce entre les deux frittés a été mesurée à l'aide d'une balance très sensible de type Mettler AT 261. Toutefois, une fois la puce remplie d'adsorbant, il fallait l'incliner pour pouvoir la mettre en place pendant son intégration, après remplissage, dans le capot supérieure assez difficile. Après plusieurs tentatives, la puce contenant l'adsorbant été replacé avec succès dans le système.

Le système de chauffage et de refroidissement

Comme évoqué plus haut, le système de chauffage suggéré par le KIT présentait une résistance chauffante rectangulaire formée de lames en inox et dont les deux fils utilisés pour l'alimentation électrique étaient fixés à la surface de la plaque par une pâte thermique (cf. Figure II- 61a).

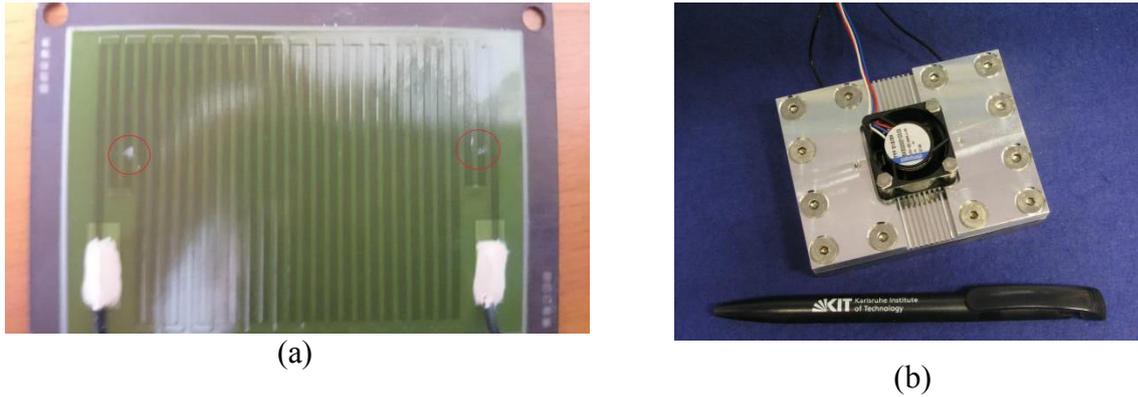


Figure II- 61 Photographie de la résistance chauffante utilisée pour chauffer la puce microfluidique(a) et le ventilateur utilisé pour le refroidissement placé au-dessus de la partie supérieure du capot (b).

Avant de tester les performances du système, des tests préliminaires concernant le chauffage ont été réalisés. Le premier a consisté à vérifier les performances du chauffage en l'intégrant dans le système avec une puce vide. Une fois alimentée, la résistance chauffante fut rapidement endommagée du fait de la formation d'un arc électrique produit entre la résistance chauffante et la partie inférieure du préconcentrateur, résultant de la mauvaise isolation de la résistance dans le système (cf. les cercles rouges dans la Figure II- 61). Par conséquent, il a fallu ajouter une couche de papier isolant entre la résistance chauffante et la plaque inférieure du capot pour remédier à ce problème. Néanmoins, le fait d'ajouter une très faible couche isolante d'épaisseur 1 mm a provoqué une perte d'étanchéité du dispositif puisque la profondeur de la gravure dans la partie inférieure était prévue pour recevoir uniquement la résistance chauffante.

Malgré cet inconvénient observé au niveau du système de chauffe, une sonde de température a été implantée juste en dessous la puce microfluidique (en contact direct avec la résistance chauffante) et la courbe de chauffage et celle de refroidissement ont été établies.

La résistance chauffante a été chauffée en continu pendant 150 secondes avec une puissance de 200 watts, ensuite le ventilateur placé au-dessus de la plaque supérieure où se trouve la puce microfluidique a été mis en marche une fois le chauffage arrêté (Figure II- 61b).

Dans les deux cas, les valeurs de la température ont été enregistrées toutes les 5 secondes et les résultats obtenus sont représentés en Figure II- 62.

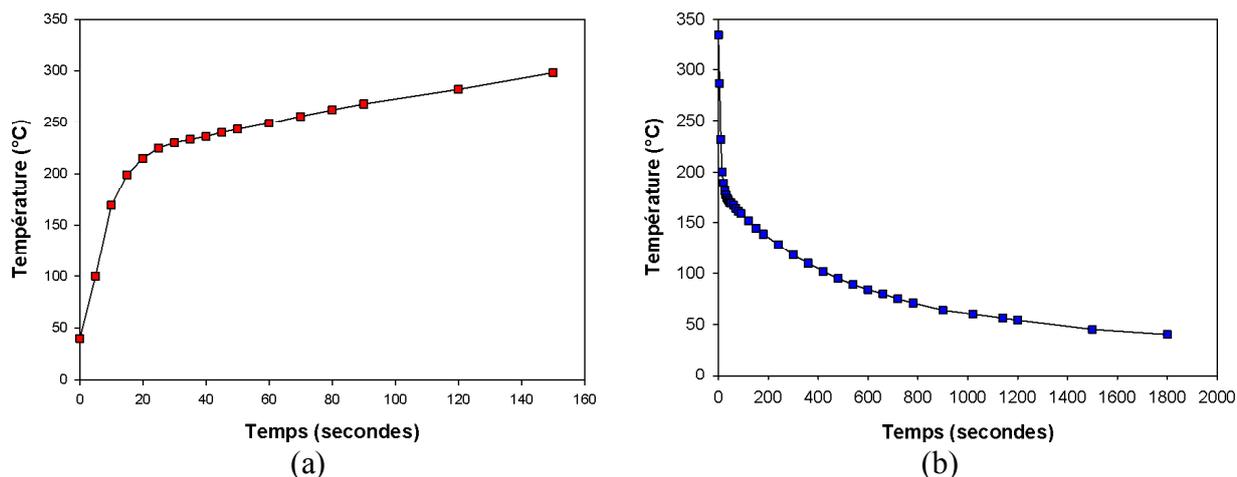


Figure II- 62 Courbes de chauffage (a) et de refroidissement (b) établie avec le préconcentrateur de la première version.

Les résultats de ce test semblent indiquer que le système de chauffe installé dans le préconcentrateur nécessite moins de 20 secondes pour atteindre 200°C. Néanmoins, la proximité de la sonde avec la plaque chauffante induit un doute sur la validité de ces mesures. Par ailleurs, le temps nécessaire pour que le système refroidisse jusqu'à la température ambiante demeure trop long malgré l'utilisation d'un ventilateur. C'est pourquoi cette première version du préconcentrateur ne semble pas répondre pleinement à nos exigences.

(iii) Le test de chauffage avec la puce microfluidique sans adsorbant

Afin de compléter les tests et vérifier l'étanchéité assurée par le joint torique ainsi installé dans la puce, le préconcentrateur sans adsorbant a été installé à la place de la boucle d'échantillonnage dans le GC miniaturisé. Une fois connecté à la vanne à l'aide d'un tube capillaire de silice désactivé de 0,360 mm de diamètre interne, le préconcentrateur fut tout d'abord balayé par l'azote pendant 2 minutes afin d'évacuer l'air présent dans le préconcentrateur suite à son assemblage. Il fut ensuite chauffé pendant des temps variables typiquement 30, 60 et 90 secondes puis refroidi à l'aide du ventilateur. La vanne a été basculée pendant 120 secondes, durant cette période le gaz vecteur a balayé en continu le préconcentrateur pour emmener la totalité de l'air (azote avec les polluants potentiellement émis) présent dans le préconcentrateur, vers la colonne et le détecteur. Le résultat obtenu est représenté en Figure II- 63.

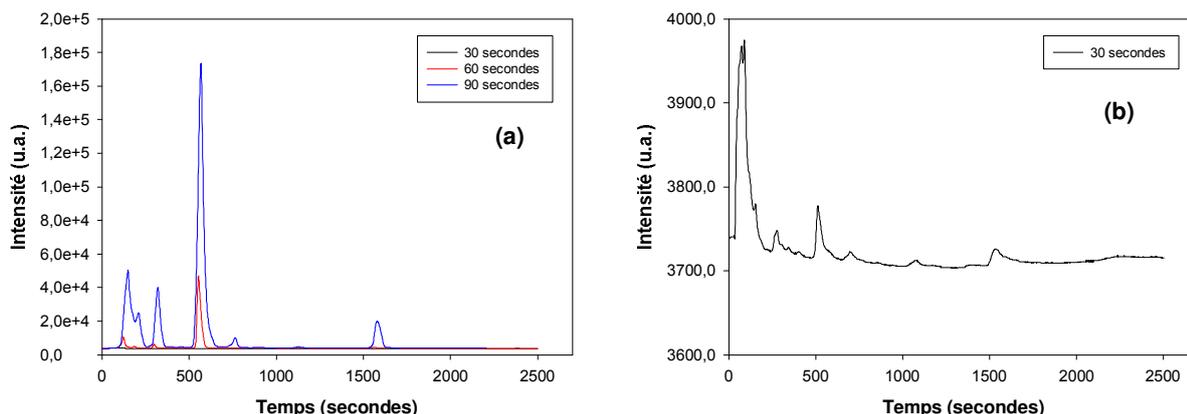


Figure II- 63 Résultat du chauffage de la puce microfluidique pendant 30, 60 et 90 secondes puis injection dans la colonne et le détecteur par basculement de la vanne pendant 120 secondes (a), zoom sur la courbe de chauffage de 30 secondes du préconcentrateur suivi d'une injection pendant 120 secondes (b).

Le résultat de la Figure II- 63 met en évidence que le joint torique en Viton® utilisé dans le préconcentrateur émet des polluants quand il est chauffé ce qui est problématique. Par ailleurs les pics attribués à ces polluants sont d'autant plus importants que la durée de chauffe est grande impliquant l'impossibilité de l'utiliser pour la préconcentration des BTEX à ce stade. De plus, ce joint est à usage unique puisqu'une fois chauffé, il se déforme et il est quasiment impossible de le remettre en place. La mise en place d'un joint neuf est également très difficile. Compte tenu de tous problèmes rencontrés et après discussion avec le KIT, une nouvelle version a été proposée afin de résoudre l'ensemble des problèmes rencontrés.

II.3.10.2. La deuxième version du préconcentrateur

Les changements effectués dans la deuxième version du préconcentrateur fabriqué également par le KIT concernent :

- Le remplissage de la puce microfluidique avec l'adsorbant.
- Le système de chauffage et les sondes de température
- Les dimensions du préconcentrateur.

La Figure II- 64 est un schéma détaillé de la deuxième version proposée par le KIT. Les dimensions de la nouvelle version du préconcentrateur sont (40 × 50 × 21 mm) soit à peu près deux fois plus petit que la première version. Le nouveau design du préconcentrateur fait état de deux plaques qui constituent le capot pareillement à la première version mais la puce microfluidique ne forme plus un système indépendant puisqu'elle est dorénavant gravée directement dans la partie inférieure du capot. Cette nouvelle conception facilite grandement le

remplissage de la puce avec l'adsorbant et ne pose plus aucun problème lors de la fermeture du système. Comme précédemment, le refroidissement est assuré par un ventilateur disposé au-dessus de la partie supérieure du capot identique à la première version. Contrairement à la première version, l'entrée et la sortie de l'échantillon sont situées à présent sur la plaque inférieure en restant toujours perpendiculaire à la puce microfluidique. Le joint utilisé dans cette version est en téflon qui est un matériau inerte vis-à-vis des BTEX et qui résiste jusqu'à 200°C.

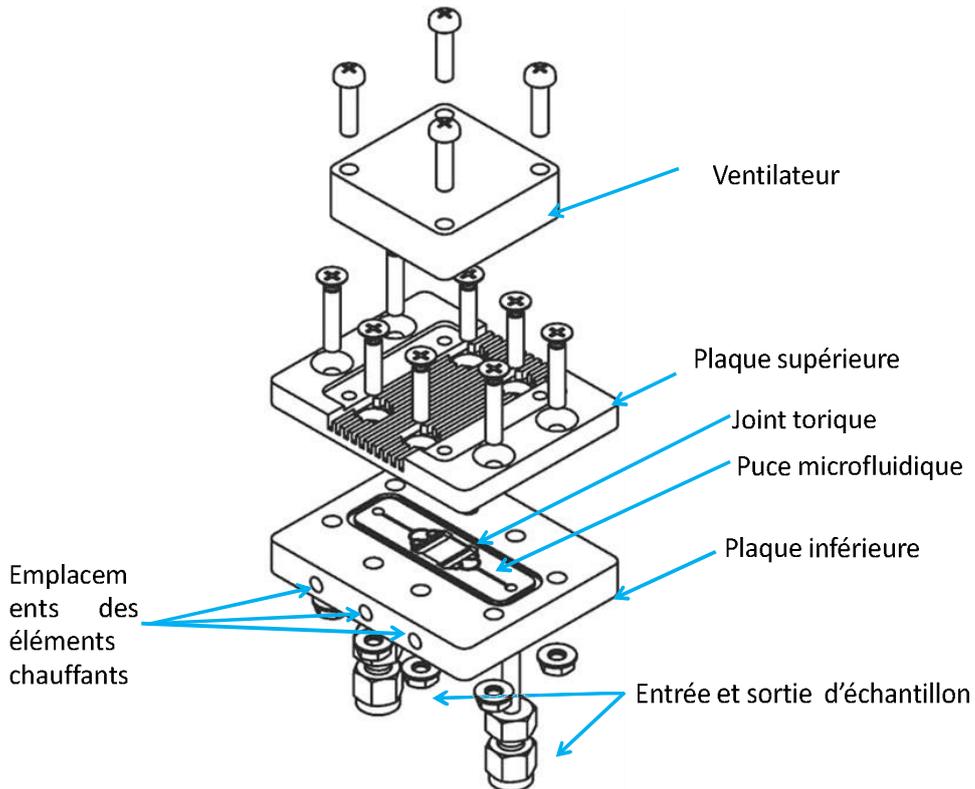


Figure II- 64 Schéma détaillé de la deuxième version du préconcentrateur fabriqué par le KIT (source KIT).

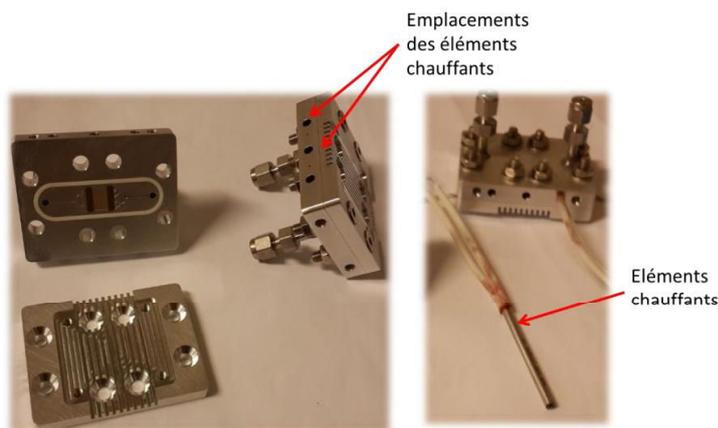


Figure II- 65 Photographies de la deuxième version du préconcentrateur ainsi que les éléments chauffants et leurs emplacements dans le système.

En respectant le cahier des charges et notamment le souhait de pouvoir alimenter le système équipé du préconcentrateur par des batteries, le système de chauffage a été revu. Les éléments chauffants sont à présents des crayons chauffants cylindriques de faible taille (3mm de diamètre) et très peu consommateurs d'énergie (12 W). Afin de d'atteindre 200°C et de chauffer d'une façon homogène la totalité de la puce microfluidique, trois éléments chauffants ont été prévus (Figure II- 65). En outre, afin de pouvoir mesurer la température lors du chauffage et au cours du refroidissement, trois canaux ont été prévu pour placer des sondes de températures de faible diamètre à savoir 0,55 mm. Au moment de la rédaction de ce mémoire, aucun test n'a pu être malheureusement réalisé puisque cette deuxième version n'a été livrée que le 15 décembre 2015, soit 1 an après notre commande et la rédaction du cahier des charges.

II.3.11. Conclusions

La méthode analytique impliquant un module de préconcentration n'a pu être que partiellement étudiée et optimisée en raison des contraintes de temps et des délais de livraisons. Néanmoins, on a réussi à concevoir un système pour la préconcentration des BTEX miniature, robuste et facilement intégrable dans le système initial. La puce microfluidique qui va accueillir l'adsorbant est facilement manipulable dans la deuxième version. Les conditions optimales de chauffage et de refroidissement sont à déterminer ainsi que le débit et le volume de l'échantillon. Il était prévu de tester deux types d'adsorbant le premier étant le carbopack B qui est un adsorbant classique pour les C6-C12 et un autre de type mésoporeux, le SBA-16. En effet, le groupe japonais Ueno *et al.* [47,48] a démontré une sélectivité de cet adsorbant pour le benzène d'où l'idée de tester cet adsorbant commercialisé par la société "ACS materials " avec notre système [37].

II.4. Conclusions générales

La mise en place d'une nouvelle méthode analytique a conduit au développement d'un dispositif analytique miniaturisé. Ce système fonctionne selon trois étapes, l'échantillonnage de l'air ambiant ou d'un mélange étalon sur une boucle d'échantillonnage connectée à une électrovanne 6 voies à deux positions, la séparation des composés sur une colonne capillaire placée dans un four et la détection par photoionisation. Dans un premier temps, le GC miniaturisé ne présente aucune étape de préconcentration de l'échantillon. Les paramètres affectant l'échantillonnage, la séparation et la détection ont été étudiés séparément puis optimisés.

La détection fut la première étape à être optimisée, la conversion de la tension livrée par le détecteur en une fréquence en utilisant un labjack a été retenue car cela permettait d'avoir une ligne de base stable et un bruit électronique réduit à condition que le détecteur fût placé dans une cage de Faraday.

L'étape de séparation fut ensuite optimisée. Les paramètres qui affectent la séparation ont été étudiés tour à tour : la nature de la colonne capillaire, le débit et la nature du gaz vecteur ainsi que la température à laquelle la séparation est conduite. Les colonnes polaires testées présentèrent une mauvaise séparation des BTEX. En revanche, de meilleurs résultats ont été obtenus avec une colonne peu polaire. Ainsi, le choix des conditions optimales de séparation sur une colonne peu polaire a été basé sur la détermination expérimentale de la valeur de H.E.T.P. pour l'ensemble des couples débit et température testés et ceci avec les deux gaz vecteurs étudiés (N_2 et H_2). Des conditions optimales de séparation furent trouvées : $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à 80°C avec l'azote et $3,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à 60°C .

Ensuite les performances analytiques du GC miniaturisé ont été évaluées au laboratoire. La répétabilité et la reproductibilité ont été évaluées. Les valeurs de la RSD furent inférieures à 5% dans les deux cas pour une concentration de 20 ppb de BTEX ce qui tend à montrer que notre dispositif analytique possède de très bonnes répétabilité et reproductibilité. Les calibrations réalisées avec les deux gaz vecteurs dans la gamme 2-100 ppb de BTEX ont montré également une excellente linéarité avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,999 pour l'ensemble des BTEX. En outre, les limites de détections calculées pour le benzène avec l'azote (0,72 ppb)

furent inférieures à la valeur seuil imposée par la réglementation. En revanche, celles obtenues avec l'hydrogène furent égales à 2 ppb et résultèrent d'une instabilité de la ligne de base.

Quelques tests complémentaires ont été réalisés dans le but d'améliorer les performances du dispositif. Une lampe à 10 eV semble être un choix adapté en vue de limiter les interférents éventuels présents potentiellement dans l'air intérieur.

Finalement, l'ajout d'une étape de préconcentration dans l'optique d'abaisser davantage la limite de détection a été partiellement entreprise. Une première version du préconcentrateur a été conçue et fabriquée mais elle présentait certains défauts majeurs qu'une seconde version devrait corriger. Néanmoins cette dernière n'a pu être testée au moment de la rédaction de ce manuscrit en raison d'une livraison tardive.

Références

- [1] Valco Injectors and Valves for GC, (n.d.). http://www.vici.com/vval/vval_gc.php (accessed January 13, 2016).
- [2] J.H. Sun, D.F. Cui, X. Chen, L.L. Zhang, H.Y. Cai, H. Li, A micro gas chromatography column with a micro thermal conductivity detector for volatile organic compound analysis, *Rev. Sci. Instrum.* 84 (2013) 025001. doi:10.1063/1.4789526.
- [3] R.-S. Jian, Y.-S. Huang, S.-L. Lai, L.-Y. Sung, C.-J. Lu, Compact instrumentation of a μ -GC for real time analysis of sub-ppb VOC mixtures, *Microchem. J.* 108 (2013) 161–167. doi:10.1016/j.microc.2012.10.016.
- [4] Baseline-Mocon, Inc. - Welcome, (n.d.). <http://www.baseline-mocon.com/index.html> (accessed August 26, 2015).
- [5] Products | Alphasense, (n.d.). <http://www.alphasense.com/index.php/air/products/> (accessed August 27, 2015).
- [6] MiniPID Sensor Technology, (n.d.). <http://www.ionscience.com/products/minipid-photoionisation-detection-sensor> (accessed August 27, 2015).
- [7] piD-TECH plus® Photoionization Sensors On Baseline-MOCON, Inc., (n.d.). <http://products.baseline-mocon.com/viewitems/oem-sensors-detectors/pid-tech-plus-photoionization-sensors?> (accessed January 4, 2016).
- [8] ION Science Ltd, How the MiniPID Sensor Works, 2015. <https://www.youtube.com/watch?v=a2gJJXLo4kI> (accessed November 11, 2015).
- [9] US6646444.pdf,(n.d.). <https://docs.google.com/viewer?url=patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/US6646444.pdf> (accessed November 30, 2015).
- [10] C.P.M. Schutjes, E.A. Vermeer, J.A. Rijks, C.A. Cramers, Increased speed of analysis in isothermal and temperature-programmed capillary gas chromatography by reduction of the column inner diameter, *J. Chromatogr. A.* 253 (1982) 1–16. doi:10.1016/S0021-9673(01)88355-2.
- [11] P. Moretti, S. Vezzani, G. Castello, Prediction of theoretical plate number in isothermal gas chromatographic analysis on capillary columns, *J. Chromatogr. A.* 1133 (2006) 305–314. doi:10.1016/j.chroma.2006.08.023.
- [12] A.J. van Es, J.A. Rijks, C.A. Cramers, M.J.E. Golay, Turbulent flow in capillary gas chromatography—evaluation of a theoretical concept by Golay, *J. Chromatogr. A.* 517 (1990) 143–159. doi:10.1016/S0021-9673(01)95717-6.
- [13] V.G. Berezkin, I.V. Malyukova, D.S. Avoce, Use of equations for the description of experimental dependence of the height equivalent to a theoretical plate on carrier gas velocity in capillary gas–liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.* 872 (2000) 111–118. doi:10.1016/S0021-9673(99)01275-3.
- [14] M.S. Klee, L.M. Blumberg, Theoretical and practical aspects of fast gas chromatography and method translation, *J. Chromatogr. Sci.* 40 (2002) 234–247.
- [15] C. Liaud, N.T. Nguyen, R. Nasreddine, S. Le Calvé, Experimental performances study of a transportable GC-PID and two thermo-desorption based methods coupled to FID and MS detection to assess BTEX exposure at sub-ppb level in air, *Talanta.* 127 (2014) 33–42. doi:10.1016/j.talanta.2014.04.001.
- [16] R. Nasreddine, V. Person, C.A. Serra, S. Le Calvé, Development of a novel portable miniaturized GC for near real-time low level detection of BTEX, *Sens. Actuators B Chem.* 224 (2016) 159–169. doi:10.1016/j.snb.2015.09.077.
- [17] ISO/IEC Guide 99:2007 - Vocabulaire international de métrologie -- Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM), (n.d.).

- http://www.iso.org/iso/fr/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=45324 (accessed December 9, 2015).
- [18] P.H. Huang, R. Kacker, Repeatability and reproducibility standard deviations in the measurement of trace moisture generated using permeation tubes, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 108 (2003) 235–240.
- [19] S. Zampolli, I. Elmi, F. Mancarella, P. Betti, E. Dalcanale, G.C. Cardinali, M. Severi, Real-time monitoring of sub-ppb concentrations of aromatic volatiles with a MEMS-enabled miniaturized gas-chromatograph, *Sens. Actuators B Chem.* 141 (2009) 322–328. doi:10.1016/j.snb.2009.06.021.
- [20] C.-J. Lu, J. Whiting, R.D. Sacks, E.T. Zellers, Portable gas chromatograph with tunable retention and sensor array detection for determination of complex vapor mixtures, *Anal. Chem.* 75 (2003) 1400–1409.
- [21] R.A. Iglesias, F. Tsow, R. Wang, E.S. Forzani, N. Tao, Hybrid Separation and Detection Device for Analysis of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes in Complex Samples, *Anal. Chem.* 81 (2009) 8930–8935. doi:10.1021/ac9015769.
- [22] A. Garg, M. Akbar, E. Vejerano, S. Narayanan, L. Nazhandali, L.C. Marr, M. Agah, Zebra GC: A mini gas chromatography system for trace-level determination of hazardous air pollutants, *Sens. Actuators B Chem.* 212 (2015) 145–154. doi:10.1016/j.snb.2014.12.136.
- [23] Accueil -CHROMATOTEC, (n.d.). <http://www.chromatotec.com/ANALYSEUR,GAZ-Home-18.html?lang=fr> (accessed August 26, 2015).
- [24] Environnement SA instruments de mesure gaz particules environnement, Environ. SA. (n.d.). <http://www.environnement-sa.fr/> (accessed August 26, 2015).
- [25] Synspec GC955-600 BTX Analyser, (n.d.). <http://www.et.co.uk/products/air-quality-monitoring/continuous-gas-analysers/synspec-gc955-601-btx/> (accessed August 26, 2015).
- [26] INFICON provides world-class instruments for gas analysis, measurement and control. - INFICON, (n.d.). <http://www.inficon.com/> (accessed August 26, 2015).
- [27] piD-TECH® eVx Photoionization Detector On Baseline-MOCON, Inc., (n.d.). <http://products.baseline-mocon.com/viewitems/oem-sensors-detectors/rs-detectors-pid-tech-evx-photoionization-detector?> (accessed December 15, 2015).
- [28] InertCap 624 capillary column, (n.d.). <http://www.glsciences.eu/html/inertcap-624.html> (accessed February 10, 2016).
- [29] Décret n° 2011-1728 du 2 décembre 2011 relatif à la surveillance de la qualité de l'air intérieur dans certains établissements recevant du public, 2011.
- [30] L. René, Capteurs chimiques, biocapteurs et biopuces, Lavoisier, 2012.
- [31] W.-C. Tian, H.K. Chan, C.-J. Lu, S.W. Pang, E.T. Zellers, Multiple-stage microfabricated preconcentrator-focuser for micro gas chromatography system, *Microelectromechanical Syst. J. Of.* 14 (2005) 498–507.
- [32] P.R. Lewis, R.P. Manginell, D.R. Adkins, R.J. Kottenstette, D.R. Wheeler, S.S. Sokolowski, D.E. Trudell, J.E. Byrnes, M. Okandan, J.M. Bauer, R.G. Manley, C. Frye-Mason, Recent advancements in the gas-phase MicroChemLab, *IEEE Sens. J.* 6 (2006) 784–795. doi:10.1109/JSEN.2006.874495.
- [33] R. Cucciniello, A. Proto, F. Rossi, N. Marchettini, O. Motta, An improved method for BTEX extraction from charcoal, *Anal. Methods.* 7 (2015) 4811–4815.
- [34] C. Liaud, Développement de méthodes d'échantillonnage rapides et d'analyses différées au laboratoire : Détermination de l'évolution temporelle des concentrations des COVs et COSVs et compréhension des processus physico-chimiques en air intérieur, Université de Strasbourg, 2014.

- [35] Y. Ueno, T. Horiuchi, M. Tomita, O. Niwa, H. Zhou, T. Yamada, I. Honma, Separate Detection of BTX Mixture Gas by a Microfluidic Device Using a Function of Nanosized Pores of Mesoporous Silica Adsorbent, *Anal. Chem.* 74 (2002) 5257–5262. doi:10.1021/ac0201732.
- [36] Y. Ueno, T. Horiuchi, O. Niwa, H.-S. Zhou, T. Yamada, I. Honma, Portable automatic BTX measurement system with microfluidic device using mesoporous silicate adsorbent with nano-sized pores, *Sens. Actuators B Chem.* 95 (2003) 282–286. doi:10.1016/S0925-4005(03)00540-9.
- [37] Molecular Sieves - ACS Material-Advanced Chemicals Supplier - Advanced Chemicals Supplier —Material (Graphene, Carbon nanotubes, Molecular Sieves and other advanced materials), (n.d.). http://www.acsmaterial.com/products_sub.asp?cid=6 (accessed January 10, 2016).
- [38] F. Blanco, X. Vilanova, V. Fierro, A. Celzard, P. Ivanov, E. Llobet, N. Cañellas, J.L. Ramírez, X. Correig, Fabrication and characterisation of microporous activated carbon-based pre-concentrators for benzene vapours, *Sens. Actuators B Chem.* 132 (2008) 90–98. doi:10.1016/j.snb.2008.01.016.
- [39] H. Lahlou, X. Vilanova, V. Fierro, A. Celzard, E. Llobet, X. Correig, Preparation and characterisation of a planar pre-concentrator for benzene based on different activated carbon materials deposited by air-brushing, *Sens. Actuators B Chem.* 154 (2011) 213–219. doi:10.1016/j.snb.2009.12.040.
- [40] A.B. Alamin Dow, W. Lang, A micromachined preconcentrator for ethylene monitoring system, *Sens. Actuators B Chem.* 151 (2010) 304–307. doi:10.1016/j.snb.2010.09.029.
- [41] I. Gràcia, P. Ivanov, F. Blanco, N. Sabaté, X. Vilanova, X. Correig, L. Fonseca, E. Figueras, J. Santander, C. Cané, Sub-ppm gas sensor detection via spiral μ -preconcentrator, *Sens. Actuators B Chem.* 132 (2008) 149–154. doi:10.1016/j.snb.2008.01.019.
- [42] E.H.M. Camara, P. Breuil, D. Briand, N.F. de Rooij, C. Pijolat, A micro gas preconcentrator with improved performance for pollution monitoring and explosives detection, *Anal. Chim. Acta.* 688 (2011) 175–182. doi:10.1016/j.aca.2010.12.039.
- [43] Y. Joblin, Elaboration d'un microsysteme d'analyse de l'air destiné à la détection rapide d'un développement fongique dans les espaces clos, phdthesis, Université Paris-Est, 2011. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00696618/document> (accessed February 10, 2016).
- [44] A.A. Yazdi, A. Popma, W. Wong, T. Nguyen, Y. Pan, J. Xu, 3D printing: an emerging tool for novel microfluidics and lab-on-a-chip applications, *Microfluid. Nanofluidics.* 20 (2016) 1–18. doi:10.1007/s10404-016-1715-4.
- [45] Wiley: Micro Process Engineering, Volume 5 - Norbert Kockmann, Oliver Brand, Gary K. Fedder, et al, (n.d.). <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-3527312463.html> (accessed January 14, 2016).
- [46] 7075.pdf,(n.d.).<http://www.depery-ufour.fr/sites/default/files/documents/ALU/7075.pdf> (accessed January 14, 2016).
- [47] Y. Ueno, A. Tate, O. Niwa, H.-S. Zhou, T. Yamada, I. Honma, High benzene selectivity of mesoporous silicate for BTX gas sensing microfluidic devices, *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005) 804–809. doi:10.1007/s00216-004-2974-6.
- [48] Y. Ueno, A. Tate, O. Niwa, H. Zhou, T. Yamada, I. Honma, High benzene selectivity of uniform sub-nanometre pores of self-ordered mesoporous silicate, *Chem. Commun.* (2004) 746–747. doi:10.1039/B316799B.

**Chapitre III : Expérimentations sur
site : mise en œuvre de l'instrument
développé et inter comparaison avec
d'autres techniques**

Le prototype de laboratoire du GC miniaturisé a été déployé pour la première fois sur le terrain lors de deux campagnes de mesures intensives menées dans le cadre du projet MERMAID. Il a permis de suivre les concentrations de BTEX présents dans l'air de la salle de classe d'un établissement scolaire énergétiquement performant. Ce chapitre rapporte les variations temporelles des concentrations de BTEX en air intérieur lors des deux campagnes de mesures obtenues par le GC miniaturisé et les différents outils analytiques déployés lors des campagnes.

La première partie de ce chapitre présente le cadre général du projet et décrit brièvement le site de mesure choisi.

Ensuite, les conditions de prélèvement, les matériels déployés ainsi que les conditions de ventilation appliquées dans chaque campagne seront détaillés. Les problèmes rencontrés lors de la première campagne seront discutés, découlant sur des améliorations qui seront apportées lors de la deuxième campagne. Une inter-comparaison entre le GC miniaturisé et les différents outils analytiques est également réalisée afin de valider les données obtenues par le GC miniaturisé et donc son fonctionnement.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre est dédiée à l'identification des sources d'émission des BTEX en air intérieur et la comparaison avec la littérature.

III.1. Présentation du projet MERMAID

MERMAID ou « Mesures Expérimentales Représentatives et Modélisation Air Intérieur Détaillée » est un projet qui s'inscrit dans le cadre du programme de recherche PRIMEQUAL financé par l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME). Ce projet avait pour but de caractériser en détails l'air intérieur des bâtiments nouvellement construits selon la réglementation thermique de 2005 dénommés bâtiments énergétiquement performants (BEP) [1]. Dans le cadre de ce projet, la caractérisation de l'air intérieur de ces nouveaux bâtiments concerne non seulement les taux de polluants présents mais également les processus physiques et chimiques responsables de leurs émissions. Les données expérimentales ainsi obtenues seront par la suite utilisées pour alimenter un modèle permettant de représenter les phénomènes prenant place en air intérieur.

Afin de couvrir les différentes tâches, le projet réunit 6 différentes équipes de recherche dont 4 présentent une expertise dans la métrologie des COV (les 4 premières citées ci-dessous) alors

que d'autres sont impliquées dans la modélisation (les deux dernières équipes) des niveaux de polluants en air intérieur et dans l'atmosphère :

- PC2A : Physico-chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, Lille ;
- EMD-DCE : Mines de DOUAI - Département Chimie et Environnement ;
- ASPA : Association Agréée pour l'Etude et la Surveillance de la qualité de l'air en Alsace ;
- LPCA-ICPEES : Equipe de Physico-chimie de l'Atmosphère de l'Institut de Chimie pour les Procédés, l'Energie, l'Environnement et la Santé (notre équipe) ;
- LaSIE : Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement, La Rochelle ;
- LIVE : Laboratoire Image Ville Environnement, Strasbourg.

III.1.1. Contexte de l'étude

Depuis une dizaine d'années, on assiste à la mise au point de nouvelles lois qui ont toutes pour objectif principal de réduire la consommation énergétique des bâtiments en les rendant de plus en plus étanches. C'est pourquoi, de nouveaux bâtiments ont récemment été construits conformément à la réglementation thermique établie en 2005 [1] qui impose de nouvelles contraintes pour la construction de bâtiments afin d'être moins énergivores (isolation, matériaux, ventilation, récupération de chaleur, etc.) et ainsi obtenir le label bâtiment basse consommation ou BBC.

Les impacts de ces nouvelles pratiques de construction sur les taux de polluants en air intérieur de ces bâtiments ne sont pas encore suffisamment étudiés, d'où la nécessité d'établir un bilan sur la qualité de l'air intérieur de ces nouveaux bâtiments. En effet, ces pratiques de construction novatrices pourraient impacter la qualité de l'air notamment en raison de la forte étanchéité de ces bâtiments et s'avérer de fait potentiellement nuisibles pour la santé et le bien-être des occupants. C'est pourquoi, étudier la qualité de l'air intérieur permet d'une part de déterminer le taux des polluants et leur variabilité dans ces bâtiments BBC ce qui permettrait par la suite d'enrichir les bases de données pour ce type de construction. D'autre part, la connaissance de la qualité de l'air permet de valider et de corriger ces nouvelles pratiques de construction afin d'éviter qu'une mauvaise gestion de la qualité de l'air soit répandue.

Dans ce contexte, le projet MERMAID [2] a pour but de mettre en évidence les phénomènes physiques (émission, dépôt, adsorption/désorption) et chimiques (oxydation en phase gazeuse, décomposition de surface, formation de particules) responsables de la présence de polluants en air intérieur dans des bâtiments BBC non résidentiels et notamment dans les établissements recevant du public (ERP).

La particularité de ce projet provient du couplage entre les mesures de terrain et la modélisation afin de mieux comprendre la qualité de l'air intérieur. En d'autres termes, le projet vise à mesurer expérimentalement les taux de polluants présents en air intérieur d'un bâtiment BBC à travers des campagnes de mesures et ensuite utiliser les données obtenues pour modéliser les processus physico-chimiques responsables de leur émission et/ou de leur dégradation.

III.1.2. Résultats de la précampagne et choix du bâtiment

Afin de choisir un bâtiment représentatif pour les études de terrain, dix bâtiments non résidentiels labélisés BBC ont été sélectionnés (6 au nord de la France et 4 en Alsace). Une précampagne a été menée au cours de l'année 2013 dans ces bâtiments qui sont principalement des établissements scolaires [3]. Durant cette précampagne, les paramètres de confort (température, humidité, concentration en CO₂), les taux en particules (PM₁₀ et PM_{2,5}), les concentrations moyennes en ozone et NO₂ ainsi que les concentrations moyennes des COV et des composés carbonylés ont été mesurées sur 4,5 jours en période d'occupation et d'inoccupation. Les niveaux de COV ont été déterminés suite à des prélèvements passifs sur des tubes Radiello munis de cartouches Carbograph 4 (*Radiello code 145*). Les composés carbonylés (aldéhydes et cétones) ont été mesurés grâce à des prélèvements passifs sur des tubes Radiello imprégné de 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH) (*Radiello code 165*).

Lors de cette précampagne, 150 COV différents ont ainsi été identifiés au moins une fois dans un des dix bâtiments étudiés et 27 d'entre eux présentèrent des concentrations supérieures à 1 µg.m⁻³ en équivalent toluène. Les bâtiments sélectionnés ont été nommés selon leur performance énergétique (BBC: bâtiment à basse consommation énergétique, PEB : bâtiment à énergie positive et THPE: bâtiment à haute performance énergétique) [3].

La Figure III- 1 représente une synthèse des concentrations normalisées des principaux COV retrouvés en air intérieur dans les différents bâtiments étudiés. Les concentrations ont été normalisées en calculant le rapport entre la valeur mesurée pour le bâtiment étudié et la valeur moyenne sur l'ensemble du parc étudié.

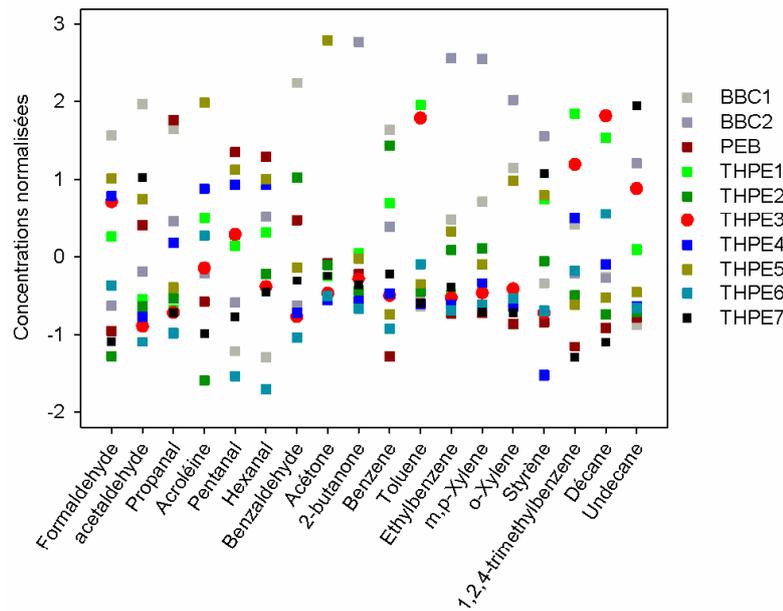


Figure III- 1 Concentrations normalisées des principaux polluants retrouvés lors de la précampagne menée dans les dix bâtiments sélectionnés (BBC : Bâtiment Basse Consommation, PEB : Bâtiment à Energie Positive et, THPE : Très Haute Performance Energétique) [3].

Il en résulte que le THPE 3 se situe dans la moyenne des concentrations mesurées à l'exception du toluène et des alcanes qui se trouvent parmi les plus élevés comparés aux autres établissements. Aussi, le THPE 3 peut être considéré comme représentatif du parc immobilier investigué. C'est pourquoi il a été choisi comme site expérimental pour le projet MERMAID. Sa facilité d'accès et la très bonne communication avec l'équipe pédagogique ont aussi encouragé ce choix. Au sein du bâtiment, une salle de cours située au premier étage et exposée au sud a été choisie pour réaliser l'ensemble des expérimentations. Ainsi, deux campagnes de mesures intensives ont été réalisées dans des périodes d'inoccupation. La première campagne dite printanière a eu lieu pendant les vacances scolaires du mois d'avril au mois de mai 2014 et sera dénommée par la suite « MERMAID I ». La deuxième dite hivernale s'est déroulée pendant la période février – mars 2015 et sera appelée « MERMAID II ». Durant les deux campagnes intensives, deux semaines consécutives ont permis la mesure des concentrations de polluants atmosphériques alors que deux autres semaines de mesures (une semaine avant et une semaine après ces deux semaines consécutives) ont permis la caractérisation des surfaces.

III.1.3. Objectif principal de ce travail dans le cadre du projet MERMAID

L'objectif principal de ce travail consistait à tester la méthode analytique mise en place, et donc le prototype de laboratoire, en réalisant des mesures en situation réelle. Pour ce faire, notre prototype a été déployé lors des campagnes de terrain pendant une semaine lors de MERMAID I et pendant les deux semaines de la campagne intensive MERMAID II. Dans les deux cas, le système a analysé en continu les concentrations des BTEX présents en air intérieur pendant les semaines d'utilisation. Il est à souligner que la précampagne a mis en évidence la présence des BTEX à des faibles concentrations en air intérieur, à l'exception du toluène pour lequel sa concentration moyenne était voisine de 10,8 ppb quelle que soit la période (Tableau III- 1). Les faibles concentrations de toluène de l'ordre de 0,29-0,31 ppb mesurées en air extérieur montraient que le toluène était émis à l'intérieur de la salle de classe.

Tableau III- 1 Concentrations moyennes des BTEX (en ppb) mesurées au collège THPE 3 lors de la précampagne (tableau adapté des résultats obtenus par l'EMD [2]).

	Intérieur		Extérieur	
	Période d'inoccupation	Période d'occupation	Période d'inoccupation	Période d'occupation
Composés	C (ppb)	C (ppb)	C (ppb)	C (ppb)
<i>Benzène</i>	0,17	0,28	0,23	0,25
<i>Toluène</i>	10,82	10,77	0,29	0,31
<i>m+p-xylènes</i>	0,25	0,53	0,23	0,19
<i>Ethylbenzène</i>	0,29	0,23	0,08	0,08
<i>o-Xylène</i>	0,16	0,18	0,08	0,06

III.2. Première campagne intensive MERMAID I

Lors de cette 1^{ère} campagne de mesures, de nombreuses techniques analytiques sédentaires et portables ont été déployées. Certaines de ces techniques ont l'avantage de posséder une haute résolution temporelle avec un pas de temps allant de 10 à 60 min. Les objectifs étaient de mesurer en continu les concentrations de polluants en air intérieur (salle de classe), à la sortie de la bouche de soufflage et en air extérieur (Figure III- 2). Le but était d'une part d'évaluer l'effet de la ventilation sur le taux de polluants (COV, particules, NO_x, CO, et O₃) dans la pièce et d'autre part de déterminer l'origine des sources d'émission de polluants majoritairement présents. Les paramètres de confort (température, humidité et CO₂) ont été également mesurés

ainsi que les concentrations atmosphériques en radicaux HO[•] et HO₂[•] qui sont représentatifs de la réactivité atmosphérique ambiante.



Figure III- 2 Photos de la salle de mesure et de la salle adjacente où étaient installés les instruments à l'intérieur du THPE 3 lors des deux campagnes intensives

III.2.1. Description de la salle de mesure

La Figure III- 3 schématise les deux salles utilisées lors de la campagne. La salle de mesure est une salle de cours de forme rectangulaire de 7,92 m de longueur, 6,58 m de largeur et 2,68 m de hauteur. Elle est équipée de trois grandes fenêtres et de trois portes. La surface au sol est de 52 m² et son volume est de 139 m³. Deux bouches de soufflage pour insuffler de l'air frais et une bouche d'extraction d'air sont installées au plafond de la pièce ce qui permet de renouveler l'air à peu près deux fois par heure. Une salle adjacente à la salle de mesures, représentée en orange sur la figure ci-dessous, a été utilisée pour installer tout le matériel nécessaire à l'étude de la qualité de l'air de la pièce choisie.

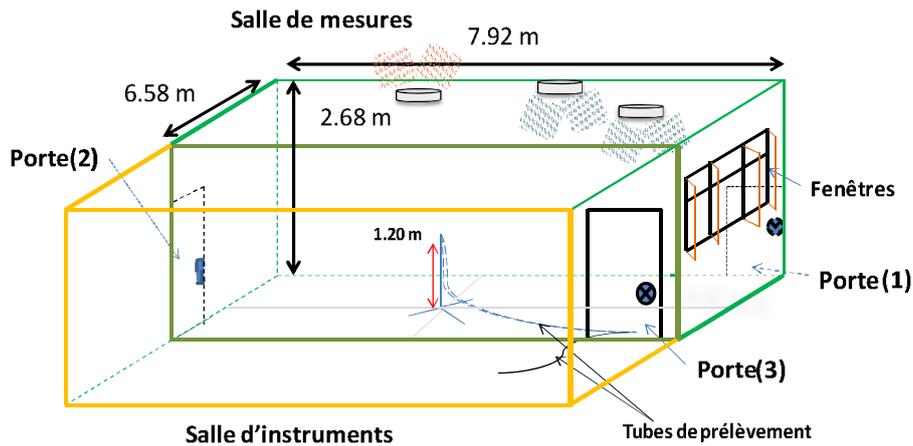


Figure III- 3 Schéma descriptif détaillé des deux salles utilisées lors de la campagne intensive : la salle de mesures en vert et la salle d'instruments en orange.

Durant les deux semaines de caractérisation des surfaces (une semaine avant la campagne de mesure de concentration et une semaine après), les différentes surfaces présentes dans la salle ont été caractérisées en détail afin d'étudier non seulement les émissions potentielles des COV à partir de ces surfaces mais également leur adsorption sur ces mêmes surfaces. La caractérisation des surfaces des matériaux utilisés dans la salle permet d'identifier les sources d'émission de certains polluants présents en air intérieur et qui sont essentiellement d'origine interne (exemple du toluène). Ces travaux ont fait partie des travaux de thèse de Malak RIZK qui s'est intéressée à l'étude du taux d'émission et d'adsorption des polluants sur la surface d'un matériau donné à l'aide d'une nouvelle méthodologie impliquant un couplage d'une cellule d'essai d'émission FLEC (Field and Laboratory Emission Cell) à un spectromètre de masse à transfert de proton (un PTR-MS ou Proton transfer Reaction - Mass spectrometer). Notez que la FLEC est utilisée habituellement pour mesurer des taux d'émission de COV à la surface de matériaux par couplage avec des prélèvements sur cartouche. Pour cela, durant les campagnes de mesures, la salle de cours a été vidée de son mobilier afin de s'intéresser uniquement aux émissions d'origine des matériaux de construction. Les résultats de la caractérisation des différentes surfaces ont permis d'établir l'origine des polluants détectés en air intérieur de la salle ainsi que leurs variations spatio-temporelles.

III.2.2. Instruments déployés

Dans le Tableau III- 2 qui suit, sont répertoriés toutes les techniques déployées lors de la campagne (dont les nôtres), leurs résolutions temporelles ainsi que le lieu de prélèvement. Cette campagne a eu lieu pendant les vacances de Pâques 2014 du 18 avril au 06 mai 2014.

Tableau III- 2 Liste des instruments déployés lors de la première campagne de mesure intensive.

	Groupe	Résolution temporelle	Prélèvement d'air
Mesure de COVs/ BTEX			
ATD-GC-FID « on-line »	EMD	1h	intérieur/soufflage
PTR-MS	EMD	10 min	intérieur/soufflage
PTR-MS	PC2A	10 min	intérieur/extérieur
Préleveur 20 voies	ICPEES	2 à 4h	intérieur
Préleveur 2 voies	ICPEES	2 à 4h	soufflage/extérieur
Analyseur commercial BTEX	PC2A	15 min	intérieur
Analyseur commercial BTEX	ICPEES	10 min	intérieur/soufflage/extérieur
GC-PID miniaturisé de BTEX	ICPEES	10 min	intérieur
Mesure d'O₃, NO_x, CO, CO₂			
Analyseurs	PC2A/ICPEES	1 min	intérieur/soufflage
Mesure formaldéhyde (HCHO)			
Analyseurs	ICPEES	10 min	intérieur/soufflage
Mesure paramètres de confort (T, RH)			
Sondes	ICPEES/PC2A	10 min	intérieur/extérieur/salle appareils
Mesure radicaux HO[•] et HO₂[•]			
FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion)	PC2A	1 min	intérieur
Mesure des particules			
SMPS (<i>Scanning Mobility Particle Sizer</i>)	PC2A	120 s	intérieur/soufflage
APS (<i>Aerosol Particle Sizer</i>)	PC2A	120 s	intérieur/soufflage
Impacteurs à cascade et MicroVols	ICPEES	3-4 jours	intérieur/extérieur
Mesure des radiations solaires			
Spectroradiomètre	Matériel prêté	-	intérieur

Les BTEX font partie des COV qui ont été mesurés par différentes techniques avec des résolutions temporelles variées. Deux techniques sédentaires, un ATD-GC-FID en mode « online » et un PTR-MS appartenant tous deux à l'EMD, ont mesuré les COV en air intérieur en deux lieux différents : l'air intérieur au milieu de la pièce et à 1,20 m au-dessus du sol (afin de s'éloigner suffisamment de toutes surfaces potentiellement émettrices de polluants) et l'air insufflé juste à la sortie de la bouche de soufflage. La première fournissait un résultat sur l'air intérieur de la pièce toutes les 2 heures (2 prélèvements en air intérieur suivi d'un prélèvement de l'air insufflé). Le PTR-MS quant à lui a réalisé un prélèvement de l'air intérieur pendant 40 min et pendant 20 min à la sortie de la bouche de soufflage avec un pas de temps 10 minutes. Le groupe du PC2A dispose également d'un PTR-MS et d'un analyseur commercial dédié au BTEX de type GC-PID transportable (Air Toxics GC866, Chromatotec, France). Cet analyseur ayant une résolution temporelle de 15 minutes a été utilisé pour analyser en continu l'air intérieur alors que le PTR-MS a permis de déterminer les concentrations des polluants qui se trouvent en air intérieur et extérieur.

Finalement, notre équipe a déterminé les COV (dont les BTEX) par deux méthodes : une méthode dite « *off-line* » et une méthode dite « *on-line* ». La première est une méthode classique de référence qui a été employée et qui a fait partie des travaux de thèse de Céline LIAUD soutenus en novembre 2014. Elle consiste à réaliser des prélèvements actifs ponctuels toutes les 2 ou les 4 heures sur des cartouches d'adsorbants de type Airtoxics® à l'aide de préleveurs « maison ». Ces préleveurs sont équipés d'une pompe et d'un régulateur de débit massique afin de fixer et maintenir le débit de prélèvement. Un logiciel pilotant les préleveurs a été développé au laboratoire (ICPEES) permettant de programmer des séquences de prélèvement sur plusieurs jours. Les cartouches furent ensuite analysées au laboratoire par un ATD-GC-FID et ATD-GC-MS [4]. La deuxième méthode correspond à la mesure de BTEX en mode « *on-line* » à l'aide d'un analyseur commercial de type GC-PID (GC8900, Baseline, mocon, USA) dont dispose le laboratoire, et le GC miniaturisé développé dans le cadre de ce travail. Les deux instruments présentent la même résolution temporelle de 10 minutes. Notre nouvel instrument a été déployé uniquement pour l'analyse des BTEX en air intérieur alors que le GC 8900 a été déployé pour l'analyse de l'air à l'intérieur de la salle de mesure, à la sortie de la bouche de soufflage et l'air à l'extérieur de la salle ce qui permet de fournir un point chaque 30 minutes en ce qui concerne l'air intérieur (voir Tableau III-2). L'ensemble des résultats fournis par ces différentes techniques ont été comparés avec ceux obtenus à l'aide du prototype du GC-PID miniaturisé développé dans ce travail. Tous les instruments cités ci-dessus ont été installés dans une salle adjacente à la salle de mesure (cf. Figure III- 3) comme déjà mentionné auparavant.

III.2.3. Conditions de prélèvements

Le prélèvement de l'air est assuré à l'aide de lignes de prélèvement en téflon possédant un diamètre externe de ¼ de pouce ou de 6 mm. L'ensemble des lignes de prélèvement a été placé au milieu de la pièce à 1,20 m au-dessus du sol comme présenté en Figure III- 3.

Pour les instruments sédentaires (ATD-GC-FID ainsi que les deux PTR-MS), chacun avait sa propre ligne de prélèvement vu les débits élevés nécessaires pour leur fonctionnement. Il en était de même pour l'analyseur commercial du PC2A. En revanche, notre analyseur commercial GC8900 ainsi que le GC miniaturisé avaient une ligne de prélèvement commune qui était également relié au préleveur automatique placé en fin de ligne. Ce dernier a été utilisé pour réaliser des prélèvements actifs ponctuels toutes les 2 ou 4 h sur des cartouches d'adsorbants à un débit fixe de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant 30 minutes.

III.2.4. Paramètres étudiés

Lors de cette première campagne de mesures intensives (du 21 avril au 5 mai 2014), différents paramètres ont été étudiés dans le but de déterminer en détails le comportement des COV dans l'air intérieur de ce type de bâtiment.

III.2.4.1. Conditions de ventilation appliquées durant la 1ère campagne de mesures

Afin de déterminer l'efficacité du système de ventilation installé dans le bâtiment, les conditions de ventilation appliquées lors de la campagne ont été similaires à celles utilisées habituellement du lundi au vendredi. La salle fut ventilée de 8h10 à 9h45 puis de 13h35 à 15h00 et de 15h25 à 17h15.

Dans le but de réduire la consommation énergétique du bâtiment, le système de ventilation est arrêté durant la nuit (17h15 à 8h10 le lendemain matin) et durant les pauses de la journée : pause du matin (9h45 à 10h10), pause déjeuner (11h45 à 13h35) et celle de l'après-midi de 15h00 à 15h25. Dans le but de collecter plus de données sur la chute de concentration après la mise en route de la ventilation le matin, la mise en route de cette dernière a été décalée d'une heure (de 8h20 à 7h20) durant les quatre derniers jours de la campagne.

III.2.4.2. Conditions forcées durant la 1^{ère} campagne de mesures

Outre l'effet de la ventilation sur les taux de polluants qui était le paramètre principal étudié, des conditions dites « forcées » ont été appliquées durant la deuxième semaine. Ces conditions avaient pour but de simuler des conditions potentiellement réelles et d'étudier l'évolution des concentrations en COV dans le temps et/ou la production éventuelle de particules et de nouvelles espèces dont les radicaux.

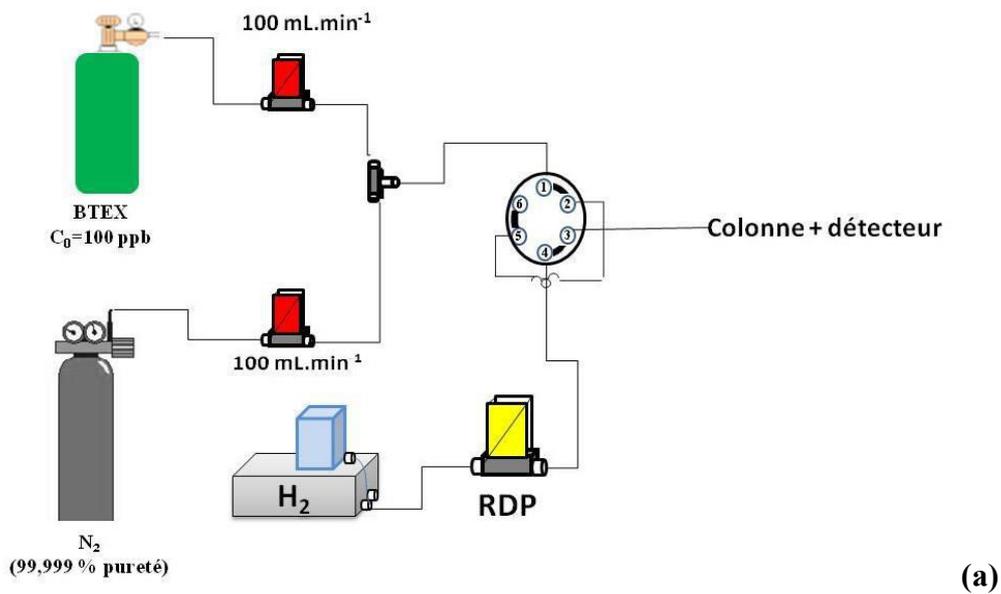
Ci-dessous sont listées les différentes conditions forcées qui ont été opérées :

- (1) Injection de 1000 ppm de CO₂ pour déterminer le taux de renouvellement de l'air en conditions de ventilation normale et réduite (28/04/2014; 30/04/2014 et 1^{er} mai 2014) ;
- (2) Injection de 50 ppb de NO₂ pour mesurer la vitesse de dépôt dans la pièce (30 avril 2014) ;
- (3) Injection de 50 ppb de NO₂ + lumière artificielle (spectre solaire) pour étudier les phénomènes de photolyse (28 avril 2014) ;
- (4) Application (30/04/2014 et 1^{er} mai 2014) d'un produit ménager riche en d-limonène (code ADOQ 50) sélectionné parmi la liste de produits ménagers testés dans le projet ADOQ [5] (Activités Domestiques et Qualité de l'Air Intérieur) dans le cadre du programme

PRIMEQUAL mis en œuvre par le Ministère de l'écologie et du développement durable et par l'ADEME) et injection d'ozone en conditions de ventilation réduite correspondant aux conditions de nettoyage des salles de classe afin d'observer la formation de particules (le d-limonène générant des particules en présence d'ozone).

III.2.5. Calibration des instruments

Avant de commencer les mesures dans les conditions réelles, les deux instruments (GC miniaturisé et l'analyseur commercial GC 8900) ont été calibrés au laboratoire avec le même mélange standard de BTEX de concentration initiale 100 ppb, Messer, France (cf. Chapitre II paragraphe II.1.6.5.a)). La gamme de concentration utilisée pour la calibration du GC miniaturisé était de 0 à 100 ppb. Chaque concentration a été injectée trois fois en utilisant le système de génération représenté en Figure III- 4a. Ce système de génération permet d'injecter directement les concentrations dans la boucle d'échantillonnage, sans pompe, à un débit total fixe de $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.



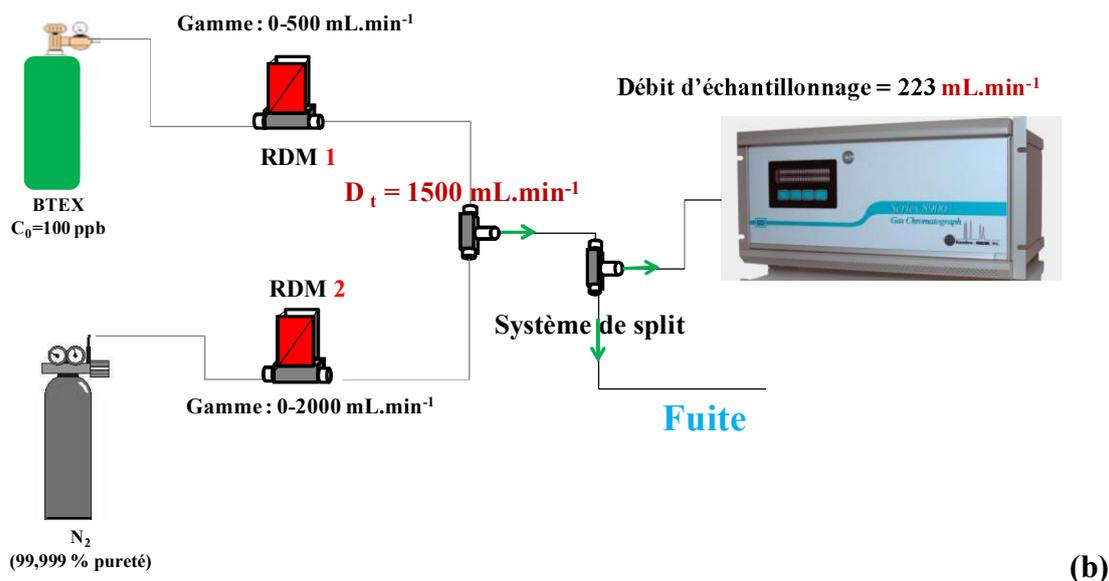


Figure III- 4 Dispositif expérimental utilisé pour la calibration de GC miniaturisé par injection directe (a) et celui utilisé pour calibrer le GC 8900 (b).

Concernant l'analyseur commercial, le débit total de génération des concentrations de BTEX était de $1,5 \text{ L.min}^{-1}$ [6]. Pour cela un autre système de génération de concentrations a été utilisé différent de celui employé pour calibrer le GC miniaturisé. En effet, les gammes dynamiques des régulateurs de débit massique se situent cette fois entre 0 et 500 mL.min^{-1} pour les BTEX et entre 0 et 2 L.min^{-1} pour l'azote (Messer, 99.999%), les concentrations ainsi générés à un débit total de $1,5 \text{ L.min}^{-1}$ sont connectés à l'entrée du GC8900 comme représenté en Figure III- 4b.: seuls 223 mL.min^{-1} sont injectés dans le GC8900, le restant est rejeté dans l'atmosphère (sous la hotte ou à l'extérieur du laboratoire). La gamme de concentration injectée varie entre 0,2 et 20 ppb, un triplicata de chaque concentration a été réalisé également.

Pour le GC miniaturisé, l'hydrogène, généré à partir du générateur d'hydrogène (PEUS Instruments-Allemagne) était le gaz vecteur choisi pour réaliser cette campagne de mesure dans les conditions optimales ($2,5 \text{ mL.min}^{-1}$ à 70°C , cf. partie II.1.6.5.d) du chapitre II). Pour le GC 8900, le gaz vecteur utilisé était l'azote 6.0 (Messer, 99.9999%).

La Figure III- 5 représente les droites d'étalonnage des BTEX obtenues respectivement avec le GC miniaturisé et l'analyseur commercial. Les équations de ces droites, leurs coefficients de corrélation ainsi que les limites de détection des BTEX obtenus pour les deux instruments sont rassemblés dans le Tableau III- 3. Les limites de détection (LDD) ont été calculées en utilisant un signal sur bruit égal à 3 ($S/B=3$) pour les deux instruments à partir des plus faibles concentrations testées et se situant sur les droites de régression.

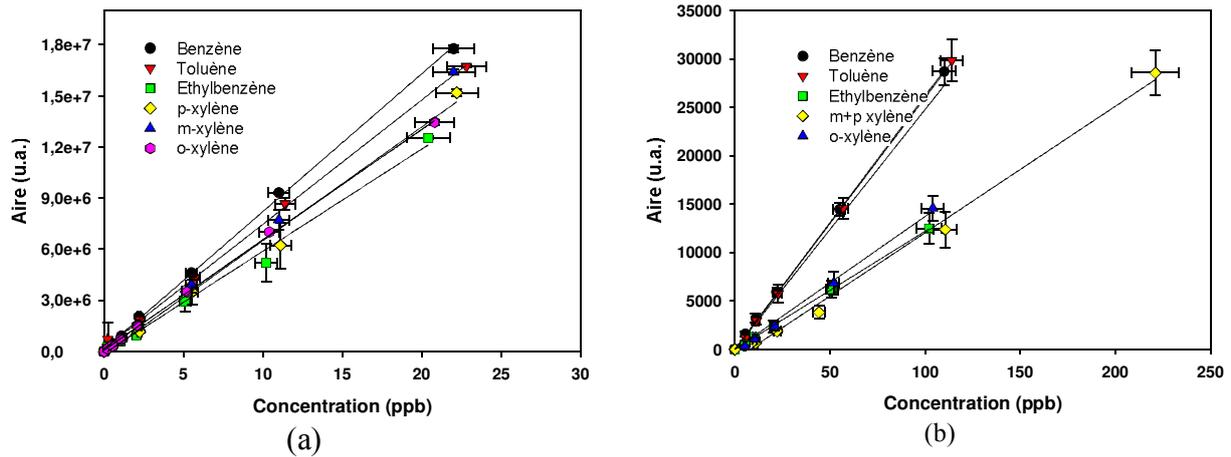


Figure III- 5 Courbes de calibration représentant l'aire des pics en fonction de la concentration des 6 BTEX obtenues avec (a) l'analyseur commercial GC 8900 dans la gamme 0,2 et 20 ppb et (b) le GC miniaturisé dans la gamme 5 et 100 ppb. Les barres d'erreur horizontales correspondent respectivement aux erreurs relatives des régulateurs de débits massiques utilisés lors de la génération des diverses concentrations et aux incertitudes sur les concentrations de la bouteille « mère ». Les barres d'erreur verticales correspondent quant à elles à l'écart type entre trois injections effectuées.

Tableau III- 3 Equations des droites d'étalonnage, coefficients de corrélation et limites de détection obtenus avec les deux systèmes.

Composés	Analyseur commercial			GC miniaturisé		
	Coefficient directeur	R ²	LDD* (ppb)	Coefficient directeur	R ²	LDD *(ppb)
Benzène	817 354	0,9991	0,66	261,96	0,9997	0,60
Toluène	740 618	0,9983	0,11	260,10	0,9997	0,81
Ethylbenzène	591 730	0,9920	0,14	122,03	0,9996	1,29
p-xylène	656 693	0,9915	0,13	124,17	0,9987	1,61
m-xylène	734 928	0,9990	0,11			
o-xylène	653 679	0,9993	0,18	137,32	0,9995	1,70

*LDD (ppb) est déterminée en considérant un rapport signal sur bruit égal à 3.

III.2.6. Résultats de la première campagne de mesure

Comme ce fut mentionné dans le paragraphe III.1.3, le GC miniaturisé a été déployé uniquement durant la deuxième semaine de la campagne à savoir du 28 avril au 05 mai 2014 car l'automatisation du premier prototype (logiciel d'acquisition, de pilotage et de sauvegarde) a été finalisée vers le 22 avril 2014 soit quelques jours seulement avant les mesures sur site. Cette automatisation était en effet indispensable pour les mesures de terrain toutes les 10 minutes jour et nuit. Malgré la finalisation tardive de l'automatisation, il a été néanmoins décidé de profiter de cette première campagne pour tester notre prototype en conditions réelles

afin de détecter de potentiels problèmes et de poursuivre son développement en améliorant encore ses performances.

Le système que nous avons développé a analysé en continu l'air intérieur de la salle de classe. Pour rappel, la ligne de prélèvement de l'air intérieur était commune avec le GC8900 et le préleveur automatique 20 voies.

III.2.6.1. Concentrations des BTEX en air intérieur

Une vue générale sur les BTEX mesurés en air intérieur montre que les concentrations mesurées lors de cette première campagne sont similaires à celles obtenues lors de la précampagne. Le benzène était légèrement présent avec des valeurs situées entre 0,19 et 0,38 ppb. L'éthylbenzène et les xylènes sont également mesurés à de faibles teneurs avec des concentrations qui varient entre 0,14 et 2,00 ppb. Ces valeurs fournies par l'ATD-GC-FID utilisé en mode « *on-line* » (Mines de Douai), se situent en-dessous de la limite de détection du GC miniaturisé d'où l'absence de leur suivi par notre système lors de la campagne. Le toluène était le polluant majoritairement détecté avec une concentration moyenne égale à 13,91 ppb pendant la 1^{ère} campagne intensive comparable à la valeur trouvée lors de la pré-campagne égale à 10,82 ppb. Ceci nous a permis de fait d'enregistrer les variations de sa concentration au cours du temps dans la salle de cours.

Tableau III- 4 Valeurs moyennes des concentrations de BTEX mesurées lors de la première campagne intensive avec un ATD GC/FID « *on-line* » et au cours de la précampagne par prélèvement passif.

Composés\ Concentration	Précampagne -2013	Campagne intensive MERMAID I-2014		
	<i>Analyse passif par ATD-GC/MS FID (EMD) (ppb)</i>	<i>Analyse en mode online ATD-GC/FID (EMD) (ppb)</i>		
	Moyenne inoccupation	Moyenne	min	max
Benzène	0,17	0,19	0,06	0,38
Toluène	10,82	13,91	3,38	27,96
Ethylbenzène	0,30	0,14	0,03	0,65
m+p Xylène	0,25	0,39	0,08	2,00
o-Xylène	0,17	0,19	0,04	0,89

III.2.6.2. Variation temporelle de toluène par différents outils analytiques

Les résultats présentés en Figure III- 6 correspondent aux variations temporelles obtenues pour la molécule de toluène entre le 28 avril et le 05 mai 2014. Les valeurs obtenues avec le GC miniaturisé sont représentées en rouge, celles mesurées par l'analyseur commercial sont en noir et les points verts sont celles obtenues par la méthode différée (ATD-GC FID « *off-line* » de l'ICPEES). Les points en rouge foncé correspondent aux données fournies par l'ATD-GC FID en mode « *on-line* » de l'EMD, ceux en bleu clair fournies par le PTR-MS de l'EMD et enfin les points en bleu foncé correspondent aux mesures effectuées par l'analyseur commercial de BTEX du PC2A.

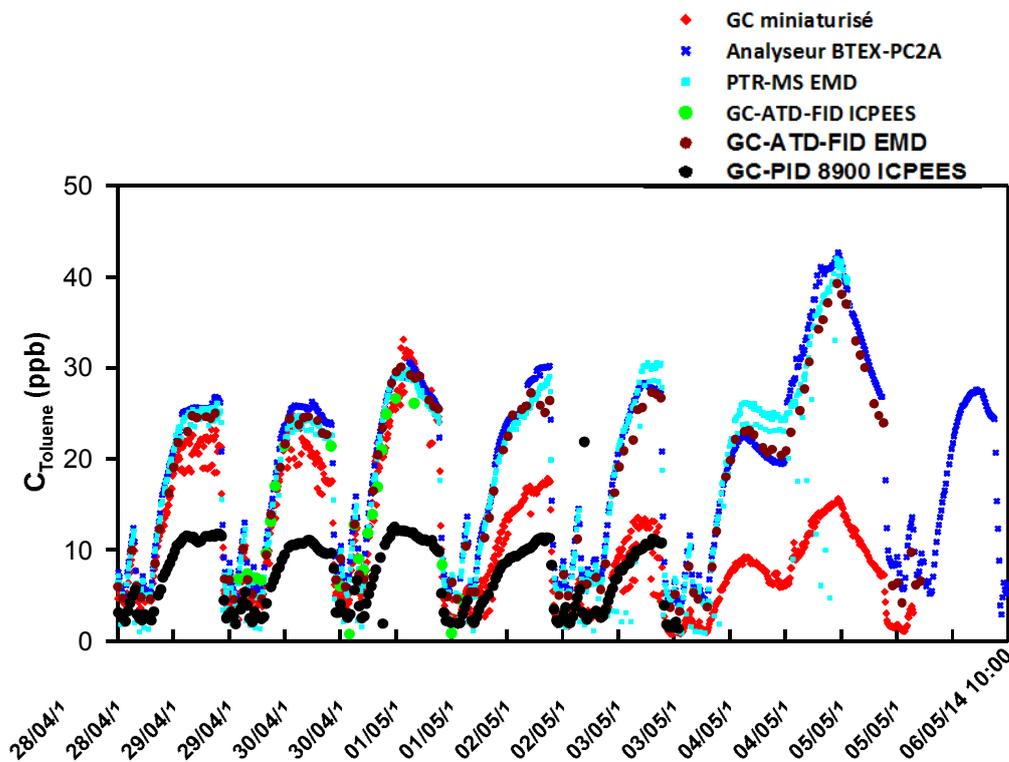


Figure III- 6 Variations temporelles observées pour le toluène entre le 28/04/2014 et le 05/05/2014 et comparaison des résultats obtenus par les différentes techniques analytiques impliquant les différentes équipes.

Le graphique de la Figure III- 6 montre que l'analyseur commercial GC8900 présente un décalage de 60 % sur les mesures fournies dès le premier jour de la campagne et dont l'explication sera donnée plus tard.

Concernant le GC miniaturisé, on remarque que le profil général de concentration de toluène obtenu le long de la campagne suit les mêmes variations que celui obtenu par les autres outils

analytiques malgré la grande différence de concentrations observée à partir du 3^{ème} jour de la campagne.

Dans ce contexte, les résultats du GC miniaturisé sont divisés en deux parties, la première regroupe les données situées entre le 28 et le 30 avril tandis que la deuxième rassemble celles du 1^{er} au 5 mai. Concernant la première partie, les concentrations obtenues par le système que nous avons développé sont comparables à celles fournies par les autres techniques notamment le PTR-MS (EMD) et l'analyseur du PC2A qui présentent les mêmes résolutions temporelles (cf. paragraphe III.2.2).

Cependant dans la deuxième partie, on remarque que le profil général des concentrations de toluène obtenues avec le GC miniaturisé est le même que celui obtenu avec les autres instruments mais, les valeurs de toluène mesurées commencent à chuter progressivement allant de 30% d'écart le 1^{er} mai à plus de 70 % le dernier jour par rapport au PTR-MS (EMD). Cette chute est probablement due à une perte d'intensité des pics détectés par notre système dont l'une des raisons probable est détaillée dans le paragraphe III.2.7.

La Figure III- 6 montre également que les concentrations journalières de toluène étaient variables avec l'obtention d'un plateau durant la nuit, c'est-à-dire une concentration stable. En effet, les concentrations diurnes variaient entre 4 et 8 ppb sur toute la durée de la campagne avec un pic de concentration à midi qui atteignit 12 ppb. Cependant les concentrations nocturnes de toluène augmentèrent progressivement. Les valeurs de concentrations variaient entre 22 et 30 ppb (les nuits du 28, 29 et 30 avril) et atteignirent 40 ppb la nuit du 04 mai selon les données enregistrées par le PTR-MS de l'EMD et celles de l'analyseur commercial du PC2A.

Le facteur de variation entre les concentrations diurnes et nocturnes de toluène est ainsi de l'ordre de 4. Ces variations sont détaillées sur la Figure III- 7 qui représente un zoom sur la période du 28 au 30 avril et sont corrélées à la ventilation. En effet, les périodes de la diminution de la concentration en toluène sont directement reliées aux périodes de ventilation de la pièce (zone grisée) ce qui révèle l'efficacité de cette dernière pour produire un environnement sain dans la salle de classe et dans le bâtiment.

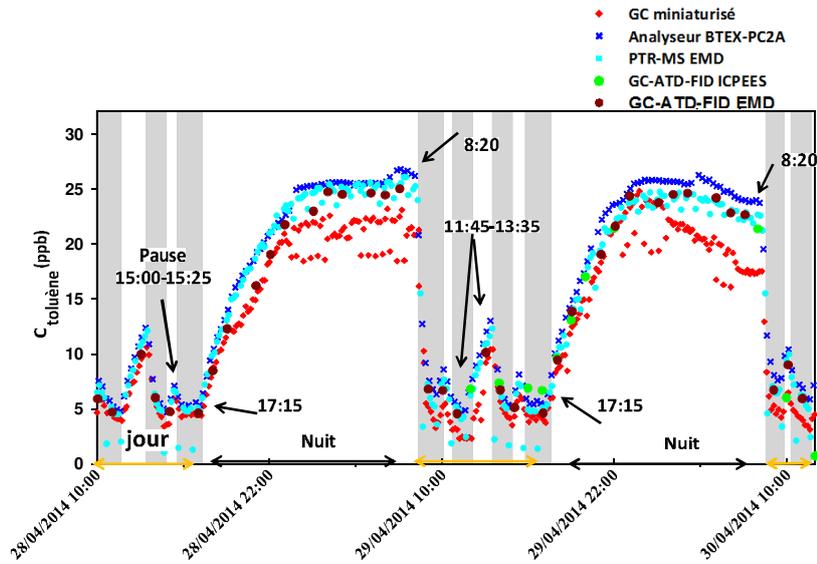


Figure III- 7 Effet de la ventilation sur les concentrations de toluène dans la salle de mesure. La zone grisée correspond aux périodes de la ventilation en fonctionnement.

Selon la Figure III-7, on remarque que notre GC miniaturisé a réussi à détecter toutes les variations de concentration en toluène observées même celles observées lors des courtes pauses de la journée. On remarque par exemple une légère augmentation de concentration en toluène de 4,7 à 7 ppb lors de l'arrêt de la ventilation entre 15h00 et 15h25, ce qui correspond au temps de la récréation.

III.2.6.3. Inter-comparaison entre le GC miniaturisé et les autres outils analytiques

Dans cette partie, une inter-comparaison est effectuée entre le GC miniaturisé et les deux autres outils analytiques qui présentaient une résolution temporelle comparable, à savoir le PTR-MS et l'analyseur commercial du PC2A, le GC8900 étant écarté en raison de ses écarts avec les autres données expérimentales. Les données de toluène fournies par le GC miniaturisé obtenues lors des trois premiers jours de la campagne (entre 28 et le 30 avril) sont tracées en fonction de celles fournies respectivement par le PTR-MS (Figure III- 8 a) et l'analyseur commercial du PC2A (Figure III- 8 b) sur la même période.

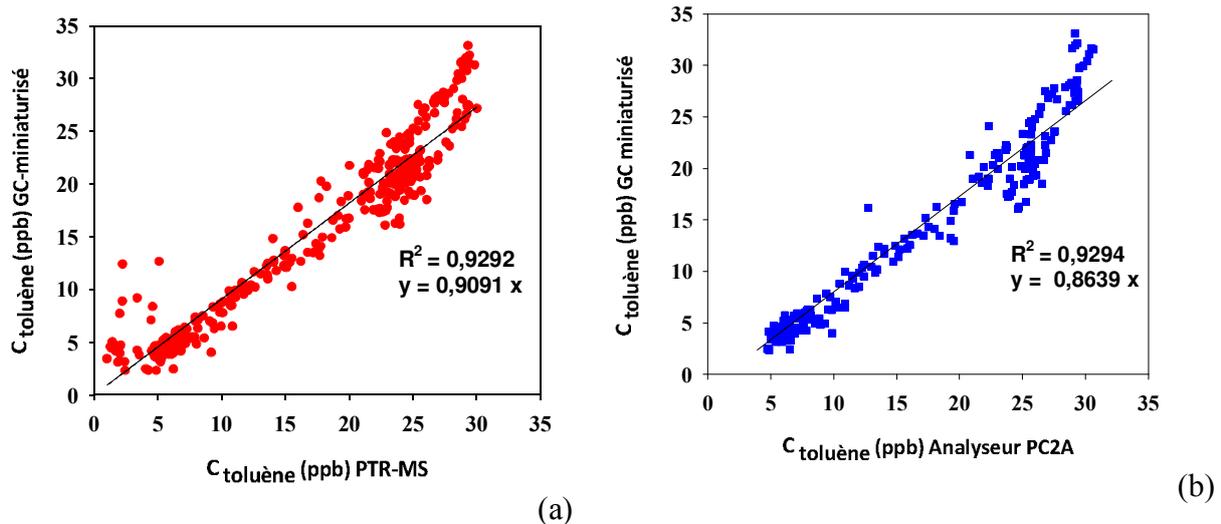


Figure III- 8 Inter-comparaison des concentrations de toluène obtenues entre le GC miniaturisé et celles obtenues par (a) le PTR-MS et (b) l'analyseur de BTEX de PC2A du 28 au 30 avril 2014.

On peut remarquer une forte corrélation entre les valeurs mesurées pour le toluène par le GC miniaturisé et les deux autres techniques analytiques (PTR-MS et l'analyseur commercial du PC2A) avec un coefficient de corrélation élevé de l'ordre de 0,93 obtenu dans les deux cas. On peut remarquer également que les valeurs fournies par notre système miniaturisé sont plus faibles dans les deux cas avec un écart de -10% par rapport au PTR-MS et -14% par rapport à l'analyseur commercial.

III.2.7. Problèmes rencontrés lors de la campagne

Deux principaux problèmes ont été relevés lors de cette campagne :

- 1) L'analyseur commercial GC 8900 n'a pas pu fonctionner comme prévu malgré sa faible limite de détection et sa résolution temporelle de 10 minutes, aucune valeur mesurée que ce soit en air intérieur, extérieur ou en soufflage n'était en corrélation avec les données fournis par les autres outils déployés dans les mêmes conditions. En effet, un décalage de 60 à 80% était calculé entre les valeurs fournies par notre analyseur et celles des autres instruments analytiques.
- 2) Un décalage similaire a été observé avec le GC miniaturisé à partir du 3^{ème} jour de la campagne où les valeurs de concentrations en toluène commencèrent à chuter progressivement pour atteindre un écart de 80% à la fin de la campagne.

Plusieurs raisons peuvent expliquer cet écart :

- **La première raison** pourrait être liée au prélèvement. En effet, lors de la campagne le GC 8900, le GC miniaturisé ainsi que le préleveur automatique à 20 voies ont tous été connectés sur la même ligne de prélèvement. Considérant que le GC 8900 et notre système réalisent des échantillonnages dans une boucle sans enrichissement sur un adsorbant, la pression à laquelle l'échantillonnage est effectué est importante. Le fait d'installer plusieurs instruments, tous équipés de pompes, sur la même ligne de prélèvement peut potentiellement créer une légère dépression dans celle-ci. L'abaissement de la pression diminuerait alors le nombre de molécules injectées dans la boucle d'injection. C'est pourquoi il est primordial que les mesures soient réalisées à la même pression (normalement la pression atmosphérique) que lors de la calibration. Ceci pourrait expliquer en partie l'écart observé entre les valeurs mesurées en air intérieur et en soufflage entre le GC8900 et les autres instruments.
- **La seconde raison** pourrait être liée à une dérive dans le temps de la réponse du détecteur PID, liée à l'intensité de la lumière pour l'ionisation des molécules s'expliquant par « l'encrassement » de la fenêtre en quartz du détecteur et/ou la diminution de la puissance de la lampe. Ceci est vrai dans le cas de l'analyseur commercial mais également de notre prototype du GC miniaturisé. Dans le cas du GC 8900, l'incohérence des résultats observée dans le cas de l'analyse de l'air extérieur, où l'analyseur avait une ligne de prélèvement indépendante, suggère que le détecteur n'était pas en fonctionnement optimal et que la fenêtre de la lampe s'était probablement « encrassée » entre le moment où l'instrument avait été calibré au laboratoire et le début de la campagne de mesures (voir paragraphe III.3.5.2). Dans le cas du GC miniaturisé, la dérive des valeurs mesurées par rapport à celles mesurées avec les autres instruments pourrait s'expliquer par une baisse de l'intensité de la lumière d'ionisation à partir du 3^{ème} jour.
- **La dernière raison** est liée à la potentielle différence de pression de l'échantillon dans la boucle d'injection du GC miniaturisé lors de la calibration (remplissage de la boucle avec un débit en injection direct sans pompe de prélèvement) et lors des mesures de terrain (prélèvement par une pompe à gaz placée en amont de la boucle d'injection).

C'est pourquoi, une fois la première campagne de mesures terminée, les deux systèmes de remplissage de la boucle (sans et avec pompe) ont été testés et comparés (voir Tableau III-5) à partir des mêmes mélanges étalons injectés dans notre prototype de laboratoire équipé d'un nouveau détecteur PID (10.6 eV). Il en résulte que, lorsque la pompe est intégrée dans

le système de génération, les pentes des droites de calibration pour les BTEX sont 17 à 35% plus faibles que celles obtenues en injectant directement le mélange étalon dans la boucle d'échantillonnage. Ainsi, il apparaît qu'à volume constant d'injection (ici 200 µL), le nombre de molécules injectées est plus élevé lorsque le mélange étalon remplit directement la boucle d'échantillonnage (sans pompe). De fait, dans ce cas, la pression de l'échantillon gazeux présent dans la boucle d'injection doit être supérieure à la pression atmosphérique.

Tableau III- 5 Calibrations distinctes à partir des deux systèmes de génération de concentrations gazeuses de BTEX employés pour étalonner le GC miniaturisé.

Composé	Ecart	Système de génération sans pompe (échantillonnage direct)		Système de génération avec pompe et un régulateur de débit massique	
		Equation	R ²	Equation	R ²
Benzène	33%	y=23,15 x	0,993	y=16,02 x	0.996
Toluène	32%	y=16,26 x	0,995	y=11,91 x	0.993
Ethylbenzène	35%	y=11,53 x	0,990	y=8,49 x	0.975
m+p- xylène	17%	y=8,83 x	0,995	y=7.92 x	0.982
o-xylène	31%	y=12,17 x	0,991	y=8,92 x	0.998

III.2.8. Conclusions sur la première campagne intensive MERMAID I

Cette première campagne de terrain a été l'opportunité de tester en conditions réelles la première version automatique du GC miniaturisé développé en utilisant les conditions optimales précédemment définies au laboratoire (cf. Chapitre II paragraphe II.1.6.5.d). Ainsi, le GC miniaturisé a été utilisé en continu pendant une semaine pour mesurer l'air intérieur de la salle de classe. Les résultats fournis ont été comparés avec d'autres techniques analytiques.

Lors des trois premiers jours de la campagne, les valeurs de concentration de toluène mesurées avec notre GC miniaturisé étaient en bon accord avec celles obtenues avec d'autres méthodes analytiques considérées comme techniques de référence. Sur ces trois jours, les écarts ont été évalués à 10 – 14 % en fonction de la technique de référence choisie. En outre, notre prototype automatisé a mis en évidence les variations diurnes de la concentration de toluène et même les variations rapides et faibles observées lors de coupure brève de la ventilation pendant une récréation.

Néanmoins, une fluctuation des valeurs a été observée pour les concentrations les plus élevées mesurées durant la nuit (notamment lors des deux premières). De même les faibles concentrations relevées durant la journée étaient légèrement plus basses par rapport aux autres données. Ces écarts de concentration dès le début de la campagne peuvent être expliqués par l'erreur commise lors de la calibration (injection directe sans faire intervenir le RDM et la pompe). Par ailleurs, la chute des valeurs en toluène calculée à partir du 3^{ème} jour pourrait s'expliquer par la dérive de la réponse du détecteur en raison d'une baisse d'intensité de la lumière d'ionisation. Cette baisse peut s'expliquer soit par « l'encrassement » de la fenêtre en quartz soit par la diminution de l'intensité d'irradiation de la lampe d'ionisation du PID. Quelle que soit la raison de la dérive, ce problème peut se corriger par des calibrations ponctuelles au cours d'une campagne de mesures en utilisant par exemple un mélange gazeux à une concentration donnée et un seul BTEX par exemple. En effet, on peut supposer que la réponse du benzène diminuera proportionnellement avec celle du toluène ou de l'o-xylène.

III.3. Campagne intensive MERMAID II

III.3.1. Organisation de la deuxième campagne

Dans le but de compléter les résultats obtenus lors de la 1^{ère} campagne et de mieux comprendre les processus majeurs impactant la qualité de l'air intérieur dans ces nouveaux types de bâtiments dits THPE, une deuxième campagne a été organisée de février à mars 2015 à savoir en hiver où les bâtiments sont chauffés. Similairement à la première campagne, la mesure en continu des différents polluants (COV, NO_x, O₃, CO, particules) a eu lieu en air intérieur (au milieu de la pièce et à la sortie de la bouche de soufflage) et en air extérieur. De la même façon, les paramètres de confort (température, hygrométrie et taux de CO₂) ont été mesurés également en continu. Les nouvelles données expérimentales permettent d'évaluer la qualité de l'air intérieur, de déterminer les profils temporels des concentrations des polluants et de comprendre les potentielles diminutions ou augmentations de concentrations. Cette campagne avait pour but de simuler des cas réels afin d'évaluer leurs impacts sur les taux des polluants.

Le premier cas simulé a été l'effet de la présence de personnes (occupation) dans la salle de mesure sur les taux de certains polluants. En effet, les résultats de la précampagne ont montré que durant la période d'occupation des salles, les taux de polluants sont généralement plus élevés [3]. Le deuxième cas concerne l'effet de l'aération naturelle et son impact sur les teneurs des polluants avec ou sans ventilation mécanique.

A ce propos, des études précédentes ont montré que l'aération naturelle permet de diminuer les taux de polluants et d'assurer un environnement confortable pour les élèves [7]. Les résultats fournis lors de cette campagne par les deux instruments le GC 8900 et le GC miniaturisé concernant le toluène en air intérieur ont fait l'objet d'un article paru dans la revue « *Atmospheric Environment* » [8].

III.3.2. Matériels déployés

Les instruments déployés lors de cette campagne sont similaires à ceux utilisés lors de la première campagne avec cette fois l'absence des préleveurs automatiques pour le prélèvement ponctuels des COV sur des cartouches d'adsorbants (méthode différée) et l'absence également des préleveurs actifs pour les HAPs (micro vols et impacteurs à cascade). Un changement au niveau du lieu de prélèvement de quelques instruments a été effectué également. Effectivement, l'analyseur commercial de BTEX du PC2A a été utilisé pour mesurer en continu l'air extérieur au lieu de l'air intérieur, tandis que le nôtre a servi uniquement pour mesurer les BTEX en air intérieur tout comme le prototype du GC miniaturisé. Les deux PTR-MS ont réalisé alternativement des prélèvements en air intérieur et en air extérieur ou au soufflage. Le PTR-MS du PC2A réalisa des prélèvements de l'air extérieur toutes les 15 minutes et pendant 25 minutes avec une résolution temporelle de 5 minutes. Le PTR-MS du EMD a analysé en continu l'air de la salle (au milieu de la pièce et au soufflage). Au cours de la campagne, les paramètres de confort ont été mesurés en continu à l'aide des sondes alors que les concentrations d'ozone, de NO_x, de CO et de CO₂ l'ont été *via* des analyseurs spécifiques.

III.3.3. Conditions de prélèvement

Afin d'éviter les problèmes rencontrés lors de la première campagne, chaque instrument installé dans la salle des appareils avait cette fois sa propre ligne de prélèvement. De manière identique à la 1^{ère} campagne, les lignes de prélèvement étaient formées de tubes en téflon de diamètre externe ¼ de pouce. Toutes les lignes utilisées pour l'analyse de l'air intérieur ont été placées au milieu de la salle de mesure à 1,20 m au-dessus du sol (Figure III- 3).

Le GC miniaturisé a analysé en continu l'air intérieur de la salle de classe pendant les deux semaines de la campagne en utilisant l'hydrogène comme gaz vecteur dans les mêmes conditions d'élution employées lors de la 1^{ère} campagne (température du four égale à 70°C et un débit du gaz vecteur de 2,5 mL.min⁻¹). L'analyseur commercial GC/PID 8900 quant à lui a été utilisé pour analyser uniquement de l'air intérieur pendant 10 jours et à la fin de la

campagne, il a été utilisé pour analyser l'air insufflé par la centrale de traitement de l'air (CTA) placée au sous-sol du bâtiment.

III.3.4. Conditions de ventilation appliquées lors de la 2^{ème} campagne intensive

MERMAID II

L'étude de la qualité de l'air dans la salle de mesure a été réalisée pendant les vacances d'hiver du 23 février au 6 mars 2015. Durant cette 2^{ème} campagne, différentes conditions de ventilation ont été testées. Le Tableau III- 6 regroupe les conditions appliquées pendant les 10 jours où les deux instruments ont été présents ensemble.

Tableau III- 6 Conditions de ventilation appliquées lors de la 2^{ème} campagne de mesures MERMAID II.

Date/ Heure	05:10	08:10	09:45	10:10	11:45	13:30	15:10	15:20	16:15	17:10	17:15	17:20	18:10	18:57	20:10
23/02/2015	OFF	ON	OFF	ON	ON	ON	OFF	ON	ON	ON	ON	OFF	OFF	OFF	OFF
24/02/2015	OFF	ON	OFF	ON	ON	ON	OFF	ON	ON	ON	ON	OFF	OFF	OFF	OFF
25/02/2015	OFF	ON	OFF	ON	OFF	OFF	OFF	OFF							
26/02/2015	OFF	ON													
27/02/2015	OFF	ON	ON/W	ON/W	ON/W	ON/W	ON	ON	OFF						
28/02/2015	OFF	ON	ON/W	ON/W	ON/W	ON	ON	ON	ON						
01/03/2015	ON	OFF	OFF/W	OFF/W	OFF										
02/03/2015	OFF	ON	OFF	ON	OFF	ON	ON	ON	ON	ON	ON	OFF	OFF	OFF	OFF
03/03/2015	OFF	ON	OFF	ON	OFF	ON	ON	ON	ON	ON	ON	OFF	OFF	OFF	OFF
04/03/2015	OFF	ON	OFF	ON	OFF	ON	ON	ON	ON	ON	ON	OFF	OFF	OFF	OFF

« ON » indique le fonctionnement de la ventilation alors que « OFF » symbolise son arrêt

Durant cette campagne, plusieurs conditions de ventilation ont été testées. La première condition était l'effet de l'apport de l'air extérieur sur les taux de polluants dans la salle. Cet apport de l'air extérieur est assuré par l'ouverture des trois fenêtres de la salle pendant 1 heure en position oscillo-battant. L'ouverture de la fenêtre a été testée dans le cas où la ventilation mécanique était en route depuis longtemps « ON/W » (le 27 et le 28 février) et dans le cas où elle ne fonctionnait pas « OFF/W » (le 1^{er} mars). D'autre part, dans le but de simuler un cas réel d'occupation, 13 personnes sont entrées dans la salle pendant 1 heure (le 2 mars de 13h45 à 15h 50 et le 4 mars de 15h00 à 17h10).

Finalement, quelques conditions dites « forcées » appliquées lors de la 1^{ère} campagne ont été de nouveau étudiées à savoir :

- 1) Injection de 1000 ppm de CO₂ pour déterminer le taux de renouvellement de l'air en conditions de ventilation normale et réduite ;

2) Injection de 200 ppb de NO₂ pour mesurer la vitesse de dépôt dans la pièce.

III.3.5. Calibration des deux instruments : GC miniaturisé et l'analyseur commercial

III.3.5.1. Au début de la campagne: calibration complète

Avant de démarrer la campagne de mesure le 22/02/2016, les deux instruments ont été calibrés la veille sur site. Pour le GC miniaturisé, un système de calibration différent de celui qui a été utilisé dans la 1^{ère} campagne a été employé. Ce système implique l'utilisation d'une pompe et d'un régulateur de débit massique comme représenté en Figure II- 26 dans le chapitre II. Le GC 8900 a quant à lui été calibré en utilisant le même dispositif décrit dans le paragraphe III.2.5. La calibration des deux instruments a été réalisée avec le même mélange standard formé de 13 COVs dont les 6 BTEX (Air liquide, France). La concentration initiale de chaque composé est de 100 ppb avec 20% d'incertitude. Néanmoins, afin de vérifier la teneur des COVs présents dans le mélange, cette bouteille a été analysée par l'ATD-GC-MS des Mines de Douai. Il en résulte que les écarts des concentrations de BTEX déterminés se situent entre 3% et 13,4 % respectivement pour le toluène et les m+p xylènes, ce qui est cohérent avec l'incertitude déclarée par le fournisseur.

La gamme de concentrations injectée dans les deux instruments se situe entre 5 et 100 ppb et répétée 3 fois. Les équations des droites d'étalonnage obtenues ainsi que leur coefficient de corrélation et la limite de détection (LDD) calculée en se basant sur le rapport signal sur bruit égal à 3 sont rassemblés dans le Tableau III- 8.

Tableau III- 7 Equations des droites d'étalonnage, coefficients de régression (R²) et limite de détection pour chacun des BTEX obtenus pour l'analyseur commercial et le GC miniaturisé au début de la campagne.

Composé	Analyseur commercial GC8900			GC miniaturisé		
	Equation	R ²	LDD* (ppb)	Equation	R ²	LDD* (ppb)
Benzène	$y= 5,11 \times 10^5 x$	0,999	0,11	$y=18,93 x$	0,998	2,2
Toluène	$y= 4,28 \times 10^5 x$	0,999	0,22	$y=16,83x$	0,997	1,6
Ethylbenzène	$y=4,05 \times 10^5 x$	0,999	0,48	$y=12,42 x$	0,998	2,2
m-xylène	$y=4,77 \times 10^5 x$	0,998	0,60	$y=17,65 x$	0,996	3,0
p-xylène	$y=5,42 \times 10^5 x$	0,998	0,54			
o-xylène	$y=3,15 \times 10^5 x$	0,998	0,78	$y=13,55 x$	0,997	2,7

*LDD (ppb) est estimée en utilisant $S/B = 3$

III.3.5.2. Durant la campagne: calibration partielle

En raison des problèmes rencontrés lors de la première campagne et afin de vérifier les performances analytiques, des calibrations ponctuelles ont été effectuées durant la campagne pour les deux instruments. Ces calibrations ont été réalisées avec seulement deux concentrations étalons de 5 et 50 ppb dont chacune a été injectée deux fois le 4^{ème} jour de la campagne (26/02/2015) et le 9^{ème} jour (03/03/2015). Le nombre de mélanges étalons a été volontairement réduit de façon à limiter au maximum le temps nécessaire à la calibration, temps pendant lequel aucune mesure en air ambiant pouvait avoir lieu. Dans chaque cas, des droites d'étalonnage ont été tracées et les pentes ont été comparées avec celles obtenues au début de la campagne (22/02/2015).

Le Tableau III- 8 regroupe le pourcentage d'écart calculé entre les calibrations ponctuelles effectuées et la calibration complète réalisée au début de la campagne. Ces pourcentages montrent que GC miniaturisé est plus stable dans le temps que l'analyseur commercial qui présente une dérive qui atteint 60% pour le para-xylène après 10 jours d'utilisation en continu.

Tableau III- 8 Pourcentage de variations des pentes des droites d'étalonnage pour les deux instruments obtenu le 4^{ème} (26/02/2015) et le 9^{ème} jour (03/03/2015) de la campagne comparé à la calibration complète réalisée au début de la campagne de terrain (22/02/2015).

Composé	Analyseur commercial GC8900		GC miniaturisé	
	4 ^{ème} jour (26/02/2015) (%)	9 ^{ème} jour (03/03/2015) (%)	4 ^{ème} jour (26/02/2015) (%)	9 ^{ème} jour (03/03/2015) (%)
Benzène	14,7	54,6	14,4	15,4
Toluène	11,5	57,9	13,1	15,9
Ethylbenzène	33,6	55,1	5,1	11,5
m-xylène	31,7	57,0		
p-xylène	26,2	60,3	5,2	10,1
o-xylène	20,1	48,4	14,2	19,4

Cette dérive peut avoir comme origine le détecteur qui « s'encrasse » plus rapidement que celui installé dans le GC miniaturisé. En effet, les deux détecteurs PID (celui du GC8900 et celui utilisé dans notre système) sont équipés de détecteurs à photo ionisation qui fonctionnent différemment.

Le GC8900 est équipé d'un détecteur classique où l'échantillon passe directement dans la chambre d'ionisation. Le fait d'analyser de l'air ambiant humide et contenant potentiellement une grande quantité de contaminants (notamment des particules) provoque une dégradation dans le temps des électrodes qui récupèrent le signal. Pour cela, le détecteur du GC8900 a besoin non seulement d'une calibration ponctuelle pour vérifier ses performances analytiques

mais également d'être nettoyé fréquemment. De plus, la colonne installée dans le GC8900 est une colonne polaire constituée de PEG comme phase stationnaire. Ce type de phase est particulièrement sensible à l'humidité de l'air qui sous l'effet de la température (84°C voir Chapitre I paragraphe I.5.3.1) provoque la dégradation de phase stationnaire [9].

Par contre, le détecteur « miniPID *plusWhite* » installé dans le GC miniaturisé présente un mode de fonctionnement différent. En effet, le détecteur est équipé de deux électrodes classiques pour récupérer le signal obtenu après l'ionisation des molécules (les électrons et les ions formés). Ces électrodes sont similaires à celles installées dans le détecteur classique du GC8900. Or, la spécificité de ce détecteur repose sur son système d'anticondensation. Ce système est formé d'une membrane qui le protège contre les particules de l'air et d'une troisième électrode dénommée électrode barrière ou « *Fence electrode* ». Cette électrode est installée entre les deux premières (cf. Figure III- 9), elle présente l'avantage d'éliminer pratiquement l'effet de l'humidité en bloquant le courant direct qui peut être généré entre les deux électrodes dans le cas de l'analyse d'un échantillon d'air humide. De plus cette électrode bloque les courants électriques de surface qui peuvent se propager le long des électrodes et par suite diminue la dérive du signal dans le temps. Ces deux avantages du mini PID expliquent pourquoi le GC miniaturisé que l'on a développé était plus stable au cours de la campagne. De plus il fut équipé d'une colonne peu polaire qui est elle-même moins sensible à l'humidité [10].

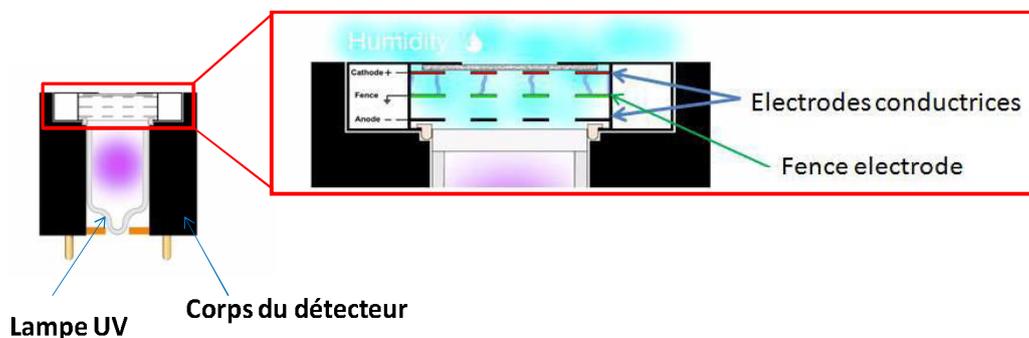


Figure III- 9 Chambre d'ionisation dans le détecteur mini-PID installé dans le GC miniaturisé et les électrodes conductrices pour le signal et le « Fence electrode » pour le protéger contre l'humidité (d'après Ion science [11] ayant un mode de fonctionnement similaire à celui du PID white-Baseline)

III.3.6. Détermination des variations temporelles de BTEX

III.3.6.1. Concentrations des BTEX en air intérieur

Les BTEX mesurés par l'ATD-GC FID en mode « *on-line* » de l'EMD ont montré qu'à l'exception du toluène, les autres composés de la famille étaient présents au cours de la campagne à de faibles taux. Le benzène se trouvait à un taux moyen $< 0,2$ ppb et les xylènes $< 0,3$ ppb qui sont légèrement supérieurs à ceux trouvés lors de la première campagne (0,25 et 0,42 ppb) pour le benzène et les xylènes respectivement. Le résultat obtenu pour le benzène est en accord avec des mesures réalisées dans d'autres écoles où sa concentration variait entre 0,25 et 0,30 ppb [12,13]. Pour la totalité des xylènes, les valeurs mesurées dans THPE 3 présentent le même ordre de grandeur que les niveaux mesurés par Godoi *et al.* [14] au Brésil ($< 0,38$ ppb) et par Stranger *et al.* en Belgique [13] ($< 0,79$ ppb).

Ces faibles concentrations en benzène et en xylènes ne sont pas détectables par le GC miniaturisé puisque leurs concentrations sont inférieures à la limite de détection du GC miniaturisé. Par contre, le toluène était toujours le polluant majoritaire en air intérieur.

III.3.6.2. Concentration de toluène en air intérieur

La Figure III- 10 représente les concentrations en toluène obtenues au cours de la campagne par les deux instruments analytiques, le GC miniaturisé et l'analyseur GC8900. Cette figure met en évidence un très bon accord entre les données obtenues par l'une et l'autre technique, suggérant que tous les problèmes rencontrés dans la première campagne intensive MERMAID I ont été résolus.

Les concentrations n'étaient pas constantes et elles étaient fortement influencées par l'état de la ventilation dans la salle de mesures. Le manque de données du GC 8900 pour la nuit du 26 février (Figure III- 10 I) est dû à un arrêt du logiciel, tandis que celui observé entre le 5 et 6 mars (Figure III- 10 II) correspond au déplacement de l'instrument dans la Centrale de Traitement de l'Air (étude de la CTA).

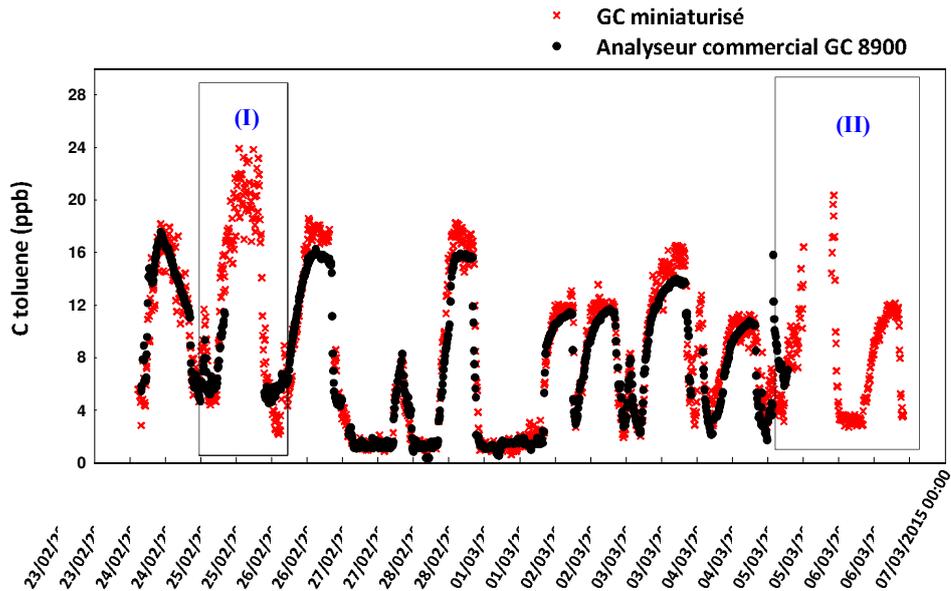


Figure III- 10 Variation temporelle de la concentration de toluène dans la salle de mesure en utilisant (x) le GC miniaturisé et (•) l'analyseur commercial GC8900 du 23 février au 06 mars 2015. (I) correspond à la nuit où le logiciel de l'analyseur GC8900 est arrêté et (II) au changement de pièce d'étude du GC8900.

Afin de détailler les effets de la ventilation sur la variation du taux de toluène, les résultats obtenus seront divisés en trois parties: ventilation habituelle, ventilation éteinte avec apport d'air extérieur et ventilation en marche avec apport d'air extérieur également.

III.3.6.2.a) Effet de la ventilation interrompue régulièrement sur la concentration de toluène dans l'air : ventilation habituelle

La ventilation habituelle est celle appliquée durant les journées de travail dites normales, elle est caractérisée par des coupures fréquentes de la ventilation en fonction de l'absence des étudiants (récréation, déjeuner, nuit). Un tel programme de ventilation a été appliqué durant trois jours lors la campagne du 2 mars au 4 mars (voir Tableau III- 6).

La Figure III- 11a correspond à un zoom du 02/03 à 6h au 03/03 à minuit, soit 42h afin d'observer en détails les variations mesurées lors de l'application de ce type de ventilation.

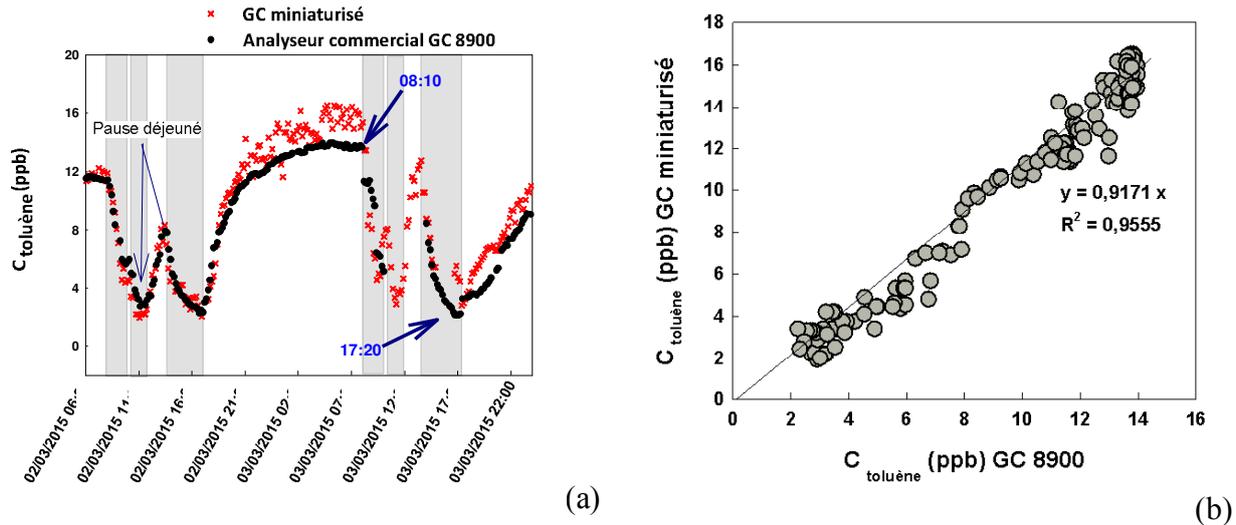


Figure III- 11 Variation de taux de toluène dans le cas de l'application d'une ventilation similaire à celle appliquée durant les jours de travail (a) (démarrage à 8h10 le matin, coupure pendant la pause déjeuner de 11h45 à 13h30 et durant toute la nuit à partir de 17h20). La zone grise correspond à la période de ventilation ; (b) est l'inter comparaison des concentrations de toluène entre le GC miniaturisé et le GC8900 pendant cette période.

La Figure III- 11a montre que notre GC miniaturisé est capable de suivre toutes les variations de concentration du toluène provoquées par l'état de ventilation dans la salle de classe et que ces concentrations sont très proches de celles obtenues avec l'analyseur GC8900.

En effet, le taux de toluène augmente dès que la ventilation est coupée par exemple à 17h20.

Il augmente lentement de 2 ppb (la valeur minimale mesurée lorsque la ventilation était ON durant l'après-midi) pour atteindre un maximum de 12 ppb vers 23h et reste constant toute la nuit. Une fois la ventilation mise en route le matin à 8h10, la concentration en toluène chute instantanément de 15 ppb jusqu'à 6 ppb en environ 95 minutes. Ensuite, une légère augmentation est observée durant la pause de midi (augmentation de 3 jusqu'à 8 ppb) et durant la petite pause de 9h45 à 10h10 (augmentation de 5 jusqu'à 8 ppb).

Les mêmes variations ont été observées durant les trois jours où les mêmes conditions de ventilation ont été appliquées avec une légère différence en fonction des nuits. Par exemple, des concentrations plus élevées ont été observées lors de la troisième nuit. Cette fluctuation de concentration en toluène en fonction de l'état de la ventilation (ON ou OFF) nous a permis de mettre en évidence la nécessité de ventiler la salle de classe afin de créer un environnement sain pour les collégiens et les enseignants. En outre, les résultats fournis par notre GC-miniaturisé étaient parfaitement corrélés ($R^2=0,9555$) à ceux fournis par l'analyseur commercial GC8900 comme le montre Figure III- 11b. La pente de 0,9171 montre que la déviation entre les deux

instruments est de l'ordre de 8% ce qui est tout à fait satisfaisant. Ainsi, notre GC-miniaturisé nous permet d'obtenir des données fiables.

III.3.6.2.b) Effet de l'apport de l'air extérieur sur le taux du toluène

Un des nouveaux paramètres testé par rapport à la première campagne était l'effet de l'apport de l'air extérieur que l'on peut assimiler à l'aération naturelle. Cet effet permet d'une part d'étudier l'impact de l'apport externe direct de l'air sur les concentrations de polluants, les paramètres de confort ainsi que le degré de confinement dans la salle [15,16]. D'autre part, il permet également de comparer l'efficacité de la ventilation mécanique installée dans le bâtiment par rapport à l'aération dite naturelle. Cet apport de l'air extérieur fut obtenu par l'ouverture des trois fenêtres de la classe pendant 47 minutes.

Afin d'étudier ce paramètre, deux conditions de ventilation mécanique ont été appliquées dans la salle de mesure. La première fut d'ouvrir les fenêtres après une longue durée de ventilation mécanique et la deuxième consista à éteindre la ventilation mécanique longtemps avant l'ouverture des fenêtres.

(i) Cas de l'ouverture des fenêtres après une longue période de ventilation mécanique

Cette condition a été appliquée pendant deux jours, le 27 et le 28 février 2015 (voir Tableau III- 6). Elle consista à laisser la ventilation en route toute la journée de 8h10 à 20h10 du 27/02/2015, période durant laquelle les trois fenêtres furent ouvertes de 16h15 à 17h20 en position oscillo-battant. Les résultats sur les variations de toluène sont représentés en Figure III-12.

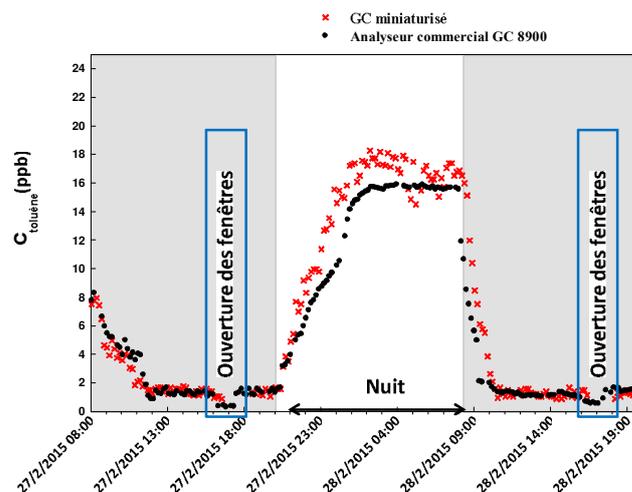


Figure III- 12 Variations de la concentration en toluène en fonction de l'apport de l'air extérieur (ventilation naturelle) dans le cas où la ventilation est en fonctionnement.

Les résultats montrent que le fait de laisser la ventilation mécanique en fonctionnement longtemps permet d'abaisser la concentration de toluène jusqu'à la valeur limite de 1,5 ppb. L'ouverture des fenêtres provoque alors une légère diminution additionnelle, la concentration chutant de 1 ppb pour atteindre 0,5 ppb. Cette dernière chute de la concentration de toluène fut détectée uniquement par l'analyseur commercial ce qui est cohérent avec la limite de détection de notre GC miniaturisé qui est de l'ordre de 1,6 ppb.

(ii) Cas d'absence de ventilation et ouverture des fenêtres

Le deuxième cas testé correspondait à l'ouverture des fenêtres de la classe en l'absence de ventilation mécanique dans la salle. Pour ce faire, la ventilation fut arrêtée pendant 24 h (de 8h10 le 1 mars à 8h10 le 2 mars) ; durant cette période, les fenêtres ont été ouvertes uniquement le 1 mars du 18h10 à 19h00. Les résultats de cette étude sont représentés en Figure III- 13.

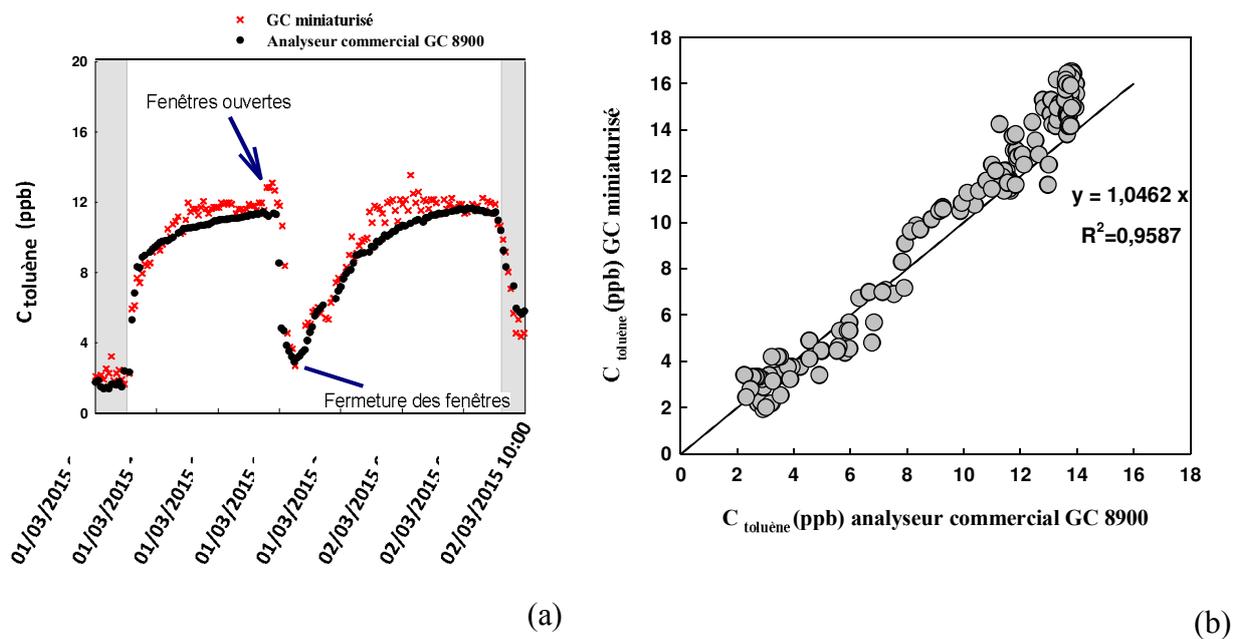


Figure III- 13 (a) Variation de la concentration en toluène en air intérieur sous l'effet de l'apport de l'air extérieur en absence de ventilation. (b) Inter comparaison des concentrations de toluène mesurées respectivement par le GC miniaturisé et l'analyseur commercial GC8900.

Le graphe représenté en Figure III- 13a montre que l'absence de ventilation provoque une augmentation graduelle de la concentration de toluène de 2 ppb jusqu'à atteindre un plateau de 12 ppb après 3 h sans ventilation. Lors de l'ouverture des trois fenêtres en position oscillo-battant, une chute instantanée de la concentration est observée pour atteindre 3 ppb juste après

une heure d'aération naturelle de la pièce. Les concentrations restent basses même après la fermeture des fenêtres (pendant 2 h) avant de commencer à remonter lentement pour retrouver leur valeur initiale (12 ppb) après 8h (vers 2h00 du matin).

Le fait de couper la ventilation dans la salle de mesure provoque une augmentation du taux de toluène pour atteindre une valeur maximale qui reste constante tant que la ventilation est éteinte. Ce phénomène est indépendant de la période pendant laquelle la ventilation est coupée (nuit ou jour).

L'apport de l'air extérieur par ventilation dite naturelle provoque une chute du taux de toluène dans la salle qui ressemble à celle observée lorsque la ventilation est mise en route tôt le matin avec une légère différence par rapport à la valeur minimale atteinte. Dans le cas de la ventilation mécanique, la concentration de toluène diminue de 12 ppb à 4 ppb en 1h30 (exemple du 3 mars 2015).

Alors que dans le cas d'une aération naturelle, la concentration diminue de 12 ppb à 2 ppb en 1h. Cette différence met en évidence que l'aération naturelle présente une efficacité légèrement meilleure que la ventilation mécanique. Cependant, d'autres impacts seront à prévoir notamment le changement de la température, de l'humidité relative et du taux de CO₂ dans la salle ainsi que l'apport de nouveaux polluants extérieurs [7,17,18].

Dans tous les cas, notre GC miniaturisé a réussi à suivre toutes les variations temporelles des concentrations de toluène. De plus, l'inter comparaison avec l'analyseur commercial GC8900 a montré une forte corrélation entre les deux instruments ($R^2=0,93$) avec un écart très acceptable de l'ordre de 5% (Figure III- 13b).

III.3.7. Inter comparaison avec les autres outils analytiques

Les résultats fournis par notre GC miniaturisé ont été comparés avec ceux obtenus par le PTR-MS de l'EMD qui a analysé l'air intérieur et l'air au soufflage. La Figure III- 14a) montre les résultats obtenus pour le toluène avec les deux systèmes au cours de la même période où ils fonctionnaient ensemble pour l'analyse de l'air intérieur.

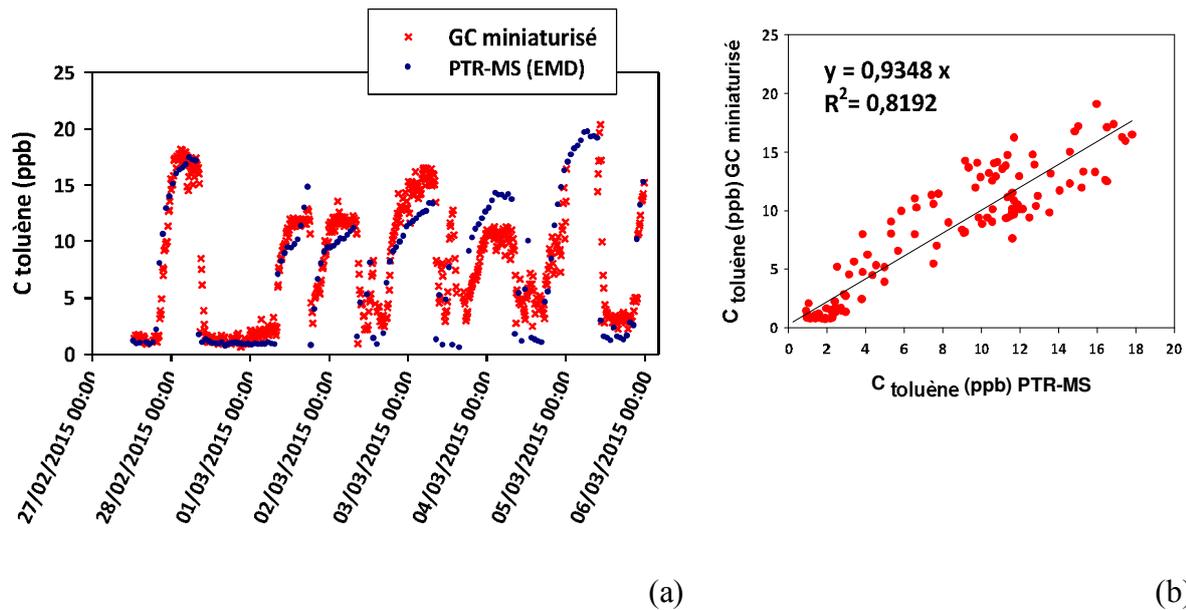


Figure III- 14 Variation temporelle de la concentration de toluène dans la salle de mesure en utilisant (×) le GC miniaturisé et (●) le PTR-MS de l'EMD du 27 février au 06 mars 2015 (a). Inter-comparaison entre le GC miniaturisé et le PTR-MS (b)

Les variations temporelles du toluène en air intérieur obtenues avec le GC miniaturisé sont en relativement bon accord avec celles obtenues avec une technique de référence, le PTR-MS. Les deux instruments présentent le même profil de concentration pour le toluène avec une légère différence au niveau des valeurs de concentration. Pour les faibles concentrations notamment le 1^{er} mars où la ventilation était en route toute la journée, les concentrations mesurées avec le PTR-MS (< 1 ppb dans la plupart du temps) étaient plus faibles que celles calculées par le GC miniaturisé ce qui était tout à fait normal à cause de la limite de détection qui est de l'ordre de 1,6 ppb pour le toluène dans notre cas.

Pour les concentrations maximales, les valeurs varient en fonction des journées. L'inter-comparaison entre les deux instruments montre une bonne corrélation avec un coefficient de 0,8192 et une pente de 0,93 indiquant une déviation de 7% entre les deux instruments (Figure III- 14b).

III.3.8. Conclusion sur la deuxième campagne intensive

La deuxième campagne ou « MERMAID II » nous a permis de tester à nouveau dans des conditions réelles le GC-miniaturisé développé dans ce travail et d'évaluer sa robustesse, sa fiabilité et ses performances analytiques.

Les problèmes rencontrés lors de la première campagne ont été résolus lors de la seconde; notamment le problème de la dépression dans les tubes de prélèvement. Egalement, lors de la

2^{ème} campagne, deux types de calibration ont été effectués, une calibration complète (5 concentrations) en début de campagne de mesures et des calibrations partielles (2 concentrations). Les calibrations partielles nous ont permis de mettre en évidence une dérive des deux instruments avec le temps. Toutefois, le GC miniaturisé a montré une stabilité bien meilleure en comparaison avec l'instrument commercial GC8900 puisque l'écart s'est limité à 15 % contre 60% pour le GC8900. Néanmoins, ces observations mettent en évidence le besoin d'une recalibration régulière de ces instruments reposant sur l'utilisation d'un détecteur PID lors de campagnes de terrain pendant de longues périodes.

Le toluène reste toujours le polluant majeur trouvé dans l'air de la classe avec des concentrations maximales moins importantes que celles trouvées lors de la 1^{ère} campagne et dont les variations temporelles furent aisément détectées à l'aide de notre dispositif analytique automatisé. Nos résultats ont été comparés avec ceux obtenus avec d'autres outils analytiques, notamment le PTR-MS avec lequel une bonne corrélation a été obtenue.

De nouvelles conditions de ventilation ont été testées dans le but de simuler des cas réels, l'effet de l'apport de l'air extérieur par l'ouverture de 3 fenêtres en position oscillo-battant a permis de réduire par 6 fois le taux de toluène en 1 heure alors que l'occupation de la salle n'avait aucun effet sur sa concentration.

Les deux campagnes intensives réalisées dans un bâtiment énergétiquement performant ont permis d'évaluer la qualité de l'air dans ce type de bâtiment qui n'a, à ce jour, que peu été étudiée.

Vu l'étanchéité du bâtiment, le paramètre principalement étudié était l'efficacité du système de ventilation installé. Il s'avère qu'une ventilation mécanique programmé judicieusement est indispensable pour avoir un environnement sain à l'intérieur du bâtiment en présence des occupants. A l'exception du toluène, les autres composés de la famille de BTEX sont faiblement présents respectant la réglementation pour les ERP, c'est-à-dire 1,6 ppb ($5 \mu\text{g.m}^{-3}$) dans le cas du benzène. A titre de remarque, la concentration maximale du formaldéhyde, autre polluant réglementé avec le benzène, était de $25 \mu\text{g.m}^{-3}$ ce qui est inférieure à la limite de $30 \mu\text{g.m}^{-3}$ imposée par la réglementation. Notons que si l'on considère les valeurs préconisées pour 2023 de 2 et $10 \mu\text{g.m}^{-3}$, respectivement pour le benzène et le formaldéhyde, alors ces valeurs seraient potentiellement largement dépassées pour le formaldéhyde mais pas pour le benzène.

III.4. Discussions générales sur les résultats des BTEX MERMAID et comparaison avec la littérature

III.4.1. Discussion générale sur les BTEX en air intérieur et extérieur

Le Tableau III- 9 regroupe les concentrations de BTEX mesurées en air intérieur et extérieur. Toutes les données (en air intérieur et extérieur) sont celles fournies par l'ATD-GC-FID en mode "on-line" puisqu'à la première campagne le GC miniaturisé et le GC8900 n'ont pas fonctionné comme prévu et que pour la deuxième campagne, les données du toluène obtenues avec le GC miniaturisé sont en accord avec celles de l'ATD-GC-FID. Une seule exception concerne les données de l'air extérieur obtenues pour MERMAID I. Ces dernières sont celles fournies par la méthode différée [4]. Pour les autres composés de la famille (benzène, éthylbenzène et xylènes), les concentrations ont été inférieures à la limite de détection du GC miniaturisé. Le Tableau III- 10 répertorie les valeurs des rapports I/E. Ces derniers sont obtenus en divisant la moyenne arithmétique des concentrations en air intérieur par la moyenne arithmétique des concentrations en air extérieur pour chaque composé.

Tableau III- 9 Concentrations de BTEX mesurées en air intérieur et extérieur lors des deux campagnes intensives MERMAID I et II. Les données de l'air intérieur lors des deux campagnes et MERMAID II en air extérieur sont celles fournies par l'ATD-GC/FID de l'EMD. Les données de l'air extérieur relatives à MERMAID I sont quant à elles celles fournies par l'ATD-GC-FID de l'ICPEES.

	Air intérieur (ppb)						Air extérieur (ppb)					
	MERMAID I			MERMAID II			MERMAID I			MERMAID II		
	Moyenne	min	max	Moyenne	min	max	Moyenne	min	max	Moyenne	min	Max
Benzène	0,207	0,107	0,403	0,255	0,081	1,016	--	--	--	0,160	0,019	1,024
Toluène	16,03	3,215	39,260	9,287	1,757	20,092	0,312	n.d.*	0,990	0,435	0,033	4,899
Ethylbenzène	0,153	0,051	0,694	0,201	0,029	0,865	0,031	n.d.	0,117	0,132	0,004	2,413
m+p xylène	0,423	0,139	2,015	0,509	0,182	8,742	0,052	n.d.	0,161	0,364	0,003	6,321
o-xylène	0,208	0,060	0,957	0,193	0,025	0,875	0,018	n.d.	0,063	0,138	0,003	2,536

* n.d.: non déterminé

La comparaison entre les concentrations de BTEX mesurées dans la même salle de classe à 10 mois d'intervalle lors des deux campagnes de terrain, montre que le toluène reste le composé majoritaire parmi les BTEX, même si ses concentrations moyennes ont diminué de 44%. Les concentrations des autres BTEX ont légèrement augmenté mais restent quant à elles très faibles et inférieures ou égales à 0,5 ppb.

Par ailleurs, la comparaison des concentrations intérieures par rapport aux valeurs extérieures met en évidence de grands écarts selon les espèces considérées qui est cohérent avec les résultats de la précampagne [3]. En air extérieur, les concentrations moyennes mesurées lors de campagne MERMAID II sont plus élevées pour tous les composés de la famille (à l'exception du benzène qui n'est pas quantifié par la méthode différée à cause de la présence des interférents [4]).

Tableau III- 10 Rapports des concentrations moyennes de l'air intérieur et de l'air extérieur (I/E) calculés lors des campagnes MERMAID I et II

Composés	Ratio intérieur/extérieur (I/E)	
	MERMAID I	MERMAID II
Benzène	--	1,59
Toluène	43,50	21,34
Ethylbenzène	4,15	1,52
m+p-xylène	6,87	1,39
o-xylène	9,65	1,39

Quelle que soit la campagne, le rapport (I/E) calculé pour le toluène était supérieur à 6 indiquant que sa source provient majoritairement de l'intérieur de la salle de classe [19]. Pour les autres composés de la famille, les sources d'émission ne peuvent pas être déduites à partir des rapports I/E puisqu'il y a une grande différence entre les rapports calculés lors des deux campagnes. Cette différence observée lors de la 2^{ème} campagne est notamment due à l'augmentation des concentrations des xylènes en air intérieur qui sont probablement reliées à celles de l'air extérieur suggérant par la suite des sources d'émission d'origine externe. En effet, l'augmentation des taux des xylènes en air extérieur lors de MERMAID II est due à la variation saisonnière. En période hivernale, les émissions de xylènes sont plus élevées en raison notamment de l'utilisation de chauffage domestique (combustion du bois, gaz, fioul, etc.). D'ailleurs de nombreuses études ont montré que les niveaux de concentration des COV en air intérieur et extérieur n'est pas constant dans le temps et il varie en fonction de la saison [19–22].

Schlink *et al.* ont ainsi réalisé en 2004 une étude sur la variation mensuelle des concentrations de COV en air intérieur dans des appartements choisis aléatoirement dans trois villes d'Allemagne. Ils ont montré que les concentrations des COV étaient plus élevées durant l'hiver

par rapport à celui mesuré en été [20]. Cette même observation a été rapportée par Pegas *et al.* dans leur étude sur la variation saisonnière de la concentration de COV dans des écoles [21].

III.4.2. Identification des sources d'émission des BTEX

Afin d'identifier les sources d'émission de BTEX dans la salle de mesure, une caractérisation des différentes surfaces de matériaux de construction qui constituent la salle de mesure a été réalisée lors du projet MERMAID I. Cette caractérisation a été réalisée à l'aide d'une nouvelle méthodologie établie en couplant une cellule FLEC (Field and Laboratory Emission Cell) et un PTR-MS (Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometer) [23]. Les différentes surfaces caractérisées sont regroupées dans le Tableau III-11.

Tableau III- 11 Nature des surface caractérisées lors de la campagne MERMAID I [4].

Nature de surface	Spécificité	Superficie occupée dans la salle (m ²)	Désignation
Dalle de plafond	Rectangulaire de couleur blanche	47	<i>Dalle de plafond</i>
Revêtement sol vinyle collé	couleur blanche	6	<i>Sol blanc</i>
Revêtement sol vinyle collé	couleur verte	44	<i>Sol vert</i>
Mur béton	Peint blanc	25	<i>Mur béton</i>
Mur en plaque de plâtre	Couvert en plaque de verre et peint en blanc	17	<i>Mur blanc placo</i>
Mur en plaque de plâtre	Couvert en plaque de verre et peint en vert	19	<i>Mur vert placo</i>
Tableau classique	De couleur blanche	12	<i>Tableau blanc</i>
Coffre en bois	Proche des fenêtres	5	<i>Coffrage bois</i>
Porte coupe-feu en bois	Peint en vert	3	<i>Porte verte</i>
Porte coupe-feu en bois	Peint en blanc	3	<i>Porte blanche</i>

Une quinzaine de COV ont été ciblés pour identifier leurs émissions. Dans cette partie, on s'intéresse uniquement aux BTEX dont les résultats sont présentés en Figure III- 15, d'après les travaux de Rizk et al. [24].

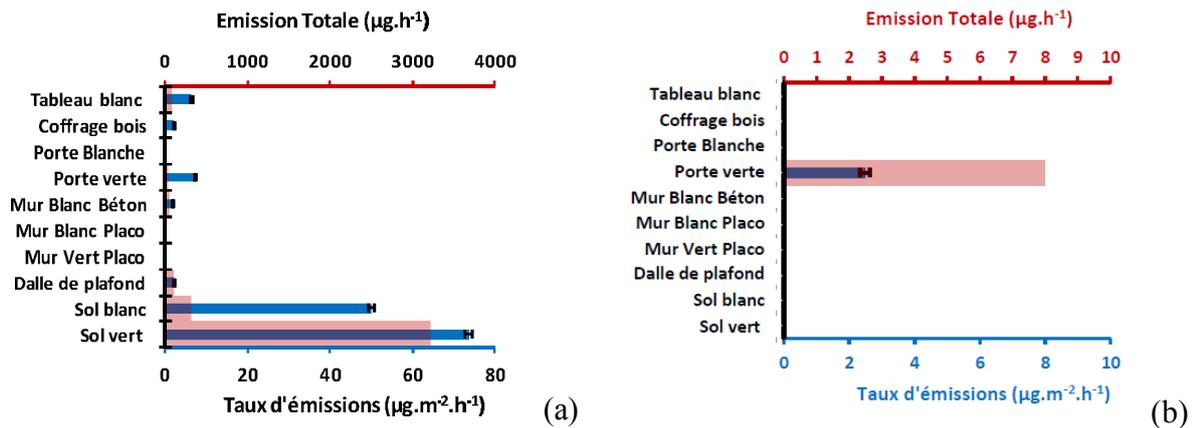


Figure III- 15 Emission totale du toluène (a) et de C8 (éthylbenzène et xylènes) (b) des différentes surfaces des matériaux caractérisés lors de la campagne MERMAID I [24].

Les résultats de la Figure III- 15a montrent que le sol couvert d'un revêtement vinylique de couleur verte est la principale source d'émission du toluène avec un taux d'émission supérieur à $70 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, ce qui représente plus de $3000 \mu\text{g}$ émis par heure dès lors que l'on considère la surface totale de ce sol. Ainsi, en considérant le volume total de la salle investiguée (139 m^3), la quantité de toluène émise par heure peut être estimée à $22,1 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ce qui est équivalent à 6 ppb.h^{-1} . Ainsi, une fois la ventilation éteinte le soir, la concentration de toluène devrait augmenter d'environ 6 ppb par heure jusqu'à l'obtention d'un plateau où sources et puits de toluène s'équilibrent. Ceci est cohérent avec l'augmentation observée lors de la première campagne MERMAID le 28/04/2014 comme représenté sur la Figure III- 16 où une augmentation théorique de 6 ppb par heure a également été tracée. En effet, expérimentalement, une augmentation de $5,4 \text{ ppb}$ est observée pendant la première heure entre 17H30 et 18H30 suite à l'arrêt de la ventilation.

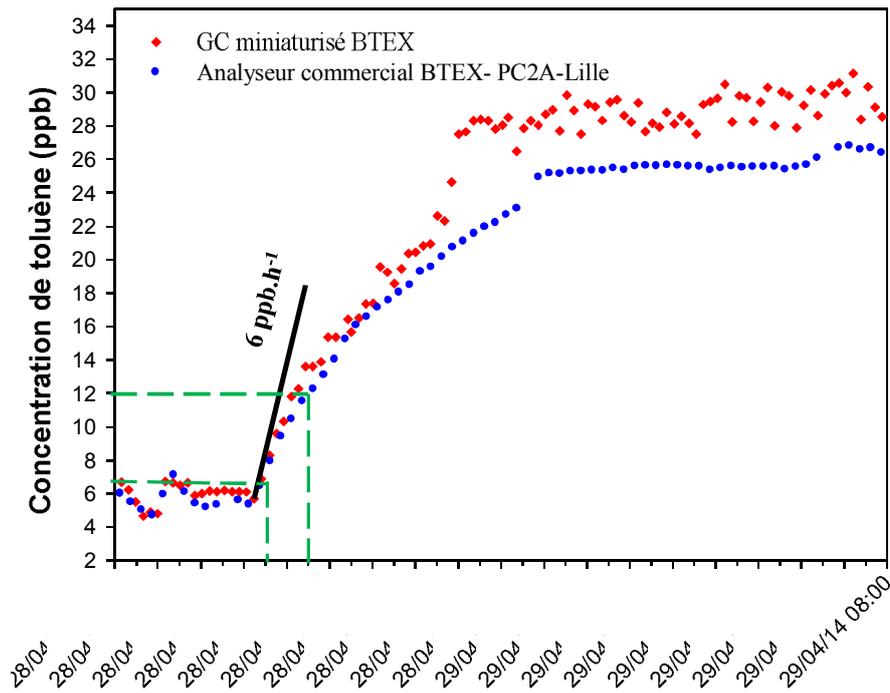


Figure III- 16 Variation temporelle de la concentration de toluène lors de MERMAID I du 28 avril à 14H au 29 avril 2014 à 08H, heure de la remise en route de la ventilation en utilisant (●) le GC miniaturisé et (●) l'analyseur commercial de BTEX du PC2A. Les tirets en vert correspondent à l'augmentation expérimentale de la concentration de toluène pendant l'heure qui suit l'arrêt de la ventilation et la droite en noir correspond à l'augmentation théorique de 6 ppb de toluène par heure.

La porte coupe-feu peinte en vert est quant à elle la principale source d'émission de C8 (Figure III- 15b) qui regroupent l'éthylbenzène et les xylènes avec un taux d'émission proche de $2,5 \mu\text{g.m}^2.\text{h}^{-1}$ soit $7 \mu\text{g}$ émis par heure quand on considère la surface totale de cette porte.

Les caractérisations de surface des matériaux effectuées montrent que le toluène présente une source d'émission interne alors que les émissions de xylènes et d'éthylbenzène sont très modérées. Les émissions de benzène sont quant à elle quasi-nulles. Ainsi, hormis pour le toluène, les concentrations des autres BTEX à l'intérieur de la salle de classe pourront être affectées par celles de l'air extérieur.

III.4.3. Revue de quelques études sur les taux de BTEX mesurées dans des écoles

Le projet MERMAID a été impliqué dans l'étude de la qualité de l'air intérieur d'un établissement scolaire classé comme bâtiment à très haute performance énergétique (THPE) choisi parmi dix sélectionnés suite aux résultats d'une pré-campagne de mesure [3]. Une salle de classe située au premier étage exposée plein sud a été choisie pour réaliser les mesures des concentrations de très nombreux polluants dont les BTEX.

D'une manière générale, la qualité de l'air intérieur dans les écoles est évaluée en se basant sur les paramètres de confort (température, hygrométrie, teneur en CO₂), les teneurs en polluants gazeux et ceux en particules. Les BTEX sont particulièrement étudiés en raison de leurs effets nocifs sur la santé humaine et leur omniprésence en air intérieur. Lors de deux campagnes, les taux de BTEX ont été mesurés en continu dans l'air de la salle et en air extérieur. Afin de situer l'établissement étudié par rapport aux études récentes qui ont focalisé sur les mesures des BTEX en air intérieur des écoles, une recherche non exhaustive a été établie parmi les études européennes, et quelques études réalisées aux Etats Unis, au Brésil et en Asie. Le Tableau III-12 regroupe les concentrations moyennes, minimales et maximales en BTEX mesurées en air intérieur des écoles.

Il est à noter que l'OAQI a débuté en 2013 une étude sur la qualité de l'air intérieur (polluants et particules) dans 600 salles de classes d'écoles maternelles et élémentaires qui se poursuivra jusqu'en 2016 et qui vise à évaluer l'exposition des enfants aux polluants de l'air.

Dans le même contexte, un projet européen de grand ampleur s'est intéressé à l'étude de la qualité de l'air intérieur, le projet AIRMEX [19,25] ou « *European Indoor Air Monitoring and Exposure Assessment* ». Ce projet a permis de mesurer 23 COV différents dans 11 villes européennes (Arnhem et Nimègue-Pays-Bas, Athènes et Thessalonique-Grèce, Bruxelles-Belgique, Budapest-Hongrie, Catane-Italie, Dublin-Irlande, Helsinki-Finlande, Leipzig-Allemagne et Nicosie -Chypre) entre 2003 et 2008 dans 182 lieux de travail (établissements publics et écoles) et 251 logements différents. Les résultats de cette étude pour les BTEX ont montré que la concentration moyenne la plus élevée dans les lieux de travail était pour le toluène (3,28 ppb) suivi par le m+p xylènes (1,40 ppb). Les concentrations en air extérieur mesurées en parallèle ont permis d'établir que l'environnement extérieur était leur principale source d'émission dans la mesure où en moyenne I/E <2.

Dans la même optique, Pegas *et al.* [26] ont étudié la qualité de l'air dans 14 écoles espagnoles où ils ont montré que les BTEX figurent parmi les COV les plus abondants avec (1,9 ppb) pour le toluène et (9 ppb) pour les m+p xylènes dans l'air intérieur des écoles les plus polluées.

Toujours en Europe, une étude récente sur la qualité de l'air dans 20 écoles primaires portugaises réalisée dans la période 2011-2013 a montré que le toluène et les m+p xylènes étaient les polluants prédominants en air intérieur parmi les COV mesurés, avec des concentrations moyennes respectivement égales à 3,93 et 4 ppb. Le benzène était quant à lui présent en faible quantité, sa concentration variant entre 0,46 et 0,82 ppb.

D'autre part, la qualité de l'air dans 17 écoles maternelles et élémentaires françaises a été récemment étudiée (dans la période janvier-avril 2010). Les résultats ont montré que le toluène

était également le polluant majoritairement présent parmi les BTEX (1,35 ppb) suivi par le m+p xylène (0,99 ppb) alors que la concentration moyenne de benzène était très faible de l'ordre de 0,67 ppb [27] ce qui est inférieur à la valeur visée de 1,6 ppb ($5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) pour les ERP.

A l'échelle internationale, les valeurs moyennes du toluène et des m+p xylènes mesurées dans deux écoles élémentaires aux Etats Unis sont égales à 0,75 et 0,59 ppb respectivement. Ils figurent parmi les BTEX les plus abondants en air intérieur [28].

Au Brésil, une étude effectuée sur la période 2009-2011 dans 5 écoles [14] a montré que la géolocalisation de l'école dans une zone urbaine ou dans les banlieues affecte énormément la qualité de l'air intérieur. Des concentrations moyennes très élevées en toluène furent mesurées dans les écoles de la banlieue 12,7 ppb pour seulement 1,01 ppb lorsque celles-ci se trouvent dans une zone urbaine ; cette tendance n'est pas observée pour les m+p xylènes 0,97 ppb et 0,88 ppb respectivement dans la banlieue et la zone urbaine.

Les différentes études ont montré que le toluène est le polluant majoritaire de BTEX rencontré en air intérieur des écoles, comme l'a montré notre étude, suivi par le m+p xylène. Le benzène en air intérieur dépend fortement de l'environnement extérieur (école à proximité d'un trafic routier important), ce qui peut sensiblement faire augmenter sa concentration en air intérieur comme l'ont démontré des études réalisées au Brésil et à Hong Kong [14,29].

Tableau III - 12 Comparaison des niveaux de BTEX entre des études réalisées dans des écoles en air intérieur en Europe, Etats Unis, Brésil et Asie (*nm: Non mesuré)

Références	Lieu	Date	Echantillonnage	Méthode d'analyse	Valeurs (ppb)	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	m+p Xylènes	o-xylène
Cette étude	1 collège THPE France	février-mars 2015	on-line	ATD-GC-FID	moyenne	0,24	9,27	0,18	0,58	0,24
					min	0,09	1,17	0,02	0,07	0,32
					max	1,01	20,08	0,86	3,05	1,11
		avril-mai 2014	on-line	ATD-GC-FID	moyenne	0,43	14,90	0,16	0,43	0,20
					min	0,15	0,86	0,05	0,14	0,07
					max	0,82	30,01	0,69	2,15	0,95
Verriete et al. 2015 [3]	10 écoles BBC France	2013	Passifs sur 4,5 jours Radiello code 145	ATD-GC-FID	Moyenne	0,3				
					occupation		11,54	0,25	0,57	0,20
					inoccupation	0,18	11,59	0,32	0,27	0,18
Carha et al. 2015 [27]	17 écoles maternelles et primaires -France	2010	Passifs sur 5,3 jours Radiello code 145	ATD-GC-FID et ATD-GC-MS	Moyenne	0,67	0,57	3,41	4,00	0,88
					Min	0,46	0,42	0,41	0,27	0,25
					max	0,82	0,73	45,78	82,56	11,85
Madureira et al. 2015 [30]	20 écoles primaires Portugal	Novembre- mars 2011 2013	Passif Tenax GR	ATD-GC-MS	Moyenne	0,67	3,93	nm	4,00	0,88
					Min	0,46	0,47	nm	0,27	0,25
					max	0,82	52,75	nm	82,56	11,85
Godoi et al. 2013 [14]	5 écoles Brésil	2009-2011	Passif Radiello Sur une semaine	Désorption CS ₂ GC-FID	Moyenne	0,46	1,02	0,27	0,66	0,22
					Min	0,06	0,10	0,04	0,04	0,03
					max	0,98	2,11	0,70	1,58	1,18
Demirel et al. 2014	2 écoles	Mars 2009	Passif (24h) -	GC-MS	Moy. école 1	0,25	2,77	0,07	0,15	0,10

[12]	Turquie	3M OVM 3500				Moy. école 2	0,28	10,94	0,09	0,17	0,12
Pegas et al. 2011 [26]	14 écoles espagnoles en milieux différents	Passif (14 jours) - Radiello code 130	Désorption par solvant puis GC - FID	Mai-Juin 2009		Moyenne	0,09	0,78	0,45	0,97	0,72
						min	0,06	0,36	0,07	0,16	0,07
						max	0,27	1,90	3,21	9,04	3,05
Godwin et Betterman 2007 [28]	9 écoles USA	Passif Tenax GR	GC-MS	Mars-Juin 2003		Moyenne	0,03	0,73	0,05	0,52	0,05
						Min					
						max	0,49	19,43	0,63	14,24	0,86
Stranger et al. 2007 [13]	27 écoles Belgique	Passif Radiello sur une semaine	GC-MS	Décembre 2002 et Juin 2003		Moyenne	0,30	1,16	0,24	0,20	0,60
Guo et al. 2003 [29]	7 écoles Hong Kong	Canister	GC-MS	2002		Moyenne	0,93	4,51	0,93	0,71	0,38
						Min	0,20	1,45	0,23	0,20	0,23
						max	3,74	12,77	3,94	2,69	0,58

Références

- [1] RT 2005, (n.d.). http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/rt2005_version09102006.pdf (accessed July 7, 2015).
- [2] M. Verrièle, C. Schoemaeker, N. Locoge, N. Leclerc, B. Hanoune, Do Low Energy Public Buildings (LEPB) comply with the Recent IAQ Regulations in France? What about unregulated VOC?, 13th Int. Conf. Indoor Air Qual. Clim. (2014).
- [3] M. Verrièle, C. Schoemaeker, B. Hanoune, N. Leclerc, S. Germain, V. Gaudion, et al., The MERMAID Study: Indoor and Outdoor Average Pollutant Concentrations in Ten Low Energy School Buildings in France, *Indoor Air*. (2015) n/a–n/a. doi:10.1111/ina.12258.
- [4] C. Liaud, Développement de méthodes d'échantillonnage rapides et d'analyses différées au laboratoire : Détermination de l'évolution temporelle des concentrations des COVs et COSVs et compréhension des processus physico-chimiques en air intérieur, Université de Strasbourg, 2014.
- [5] S. Rossignol, C. Rio, A. Ustache, S. Fable, J. Nicolle, A. Mème, et al., The use of a housecleaning product in an indoor environment leading to oxygenated polar compounds and SOA formation: Gas and particulate phase chemical characterization, *Atmos. Environ.* 75 (2013) 196–205. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.03.045.
- [6] C. Liaud, N.T. Nguyen, R. Nasreddine, S. Le Calvé, Experimental performances study of a transportable GC-PID and two thermo-desorption based methods coupled to FID and MS detection to assess BTEX exposure at sub-ppb level in air, *Talanta*. 127 (2014) 33–42. doi:10.1016/j.talanta.2014.04.001.
- [7] J. Gao, P. Wargocki, Y. Wang, Ventilation system type, classroom environmental quality and pupils' perceptions and symptoms, *Build. Environ.* 75 (2014) 46–57. doi:10.1016/j.buildenv.2014.01.015.
- [8] R. Nasreddine, V. Person, C.A. Serra, C. Schoemaeker, S. Le Calvé, Portable novel micro-device for BTEX real-time monitoring: Assessment during a field campaign in a low consumption energy junior high school classroom, *Atmos. Environ.* 126 (2016) 211–217. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.11.005.
- [9] W. Jennings, *Analytical Gas Chromatography*, Elsevier, 2012.
- [10] Restek, *ColonnesGC.pdf*, (n.d.). <http://www.restek.fr/pdfs/fr/ColonnesGC.pdf> (accessed November 11, 2015).
- [11] ION Science Ltd, How the MiniPID Sensor Works, 2015. <https://www.youtube.com/watch?v=a2gJXLo4kI> (accessed November 11, 2015).
- [12] G. Demirel, Ö. Özden, T. Döğeroğlu, E.O. Gaga, Personal exposure of primary school children to BTEX, NO₂ and ozone in Eskişehir, Turkey: Relationship with indoor/outdoor concentrations and risk assessment, *Sci. Total Environ.* 473–474 (2014) 537–548. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.034.
- [13] M. Stranger, S.S. Potgieter-Vermaak, R. Van Grieken, Comparative overview of indoor air quality in Antwerp, Belgium, *Environ. Int.* 33 (2007) 789–797. doi:10.1016/j.envint.2007.02.014.
- [14] R.H.M. Godoi, A.F.L. Godoi, S.J. Gonçalves Junior, S.L. Paralovo, G.C. Borillo, C. Gonçalves Gregório Barbosa, et al., Healthy environment — indoor air quality of Brazilian elementary schools nearby petrochemical industry, *Sci. Total Environ.* 463–464 (2013) 639–646. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.06.043.
- [15] J.T. Rosbach, M. Vonk, F. Duijm, J.T. van Ginkel, U. Gehring, B. Brunekreef, A ventilation intervention study in classrooms to improve indoor air quality: the FRESH study, *Environ. Health*. 12 (2013) 1–10. doi:10.1186/1476-069X-12-110.

- [16] D.J. Clements-Croome, H.B. Awbi, Z. Bakó-Biró, N. Kochhar, M. Williams, Ventilation rates in schools, *Build. Environ.* 43 (2008) 362–367. doi:10.1016/j.buildenv.2006.03.018.
- [17] S. Petersen, K.L. Jensen, A.L.S. Pedersen, H.S. Rasmussen, The effect of increased classroom ventilation rate indicated by reduced CO₂ concentration on the performance of schoolwork by children, *Indoor Air.* (2015) n/a–n/a. doi:10.1111/ina.12210.
- [18] G. de Gennaro, G. Farella, A. Marzocca, A. Mazzone, M. Tutino, Indoor and Outdoor Monitoring of Volatile Organic Compounds in School Buildings: Indicators Based on Health Risk Assessment to Single out Critical Issues, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 10 (2013) 6273–6291.
- [19] O. Geiss, G. Giannopoulos, S. Tirendi, J. Barrero-Moreno, B.R. Larsen, D. Kotzias, The AIRMEX study - VOC measurements in public buildings and schools/kindergartens in eleven European cities: Statistical analysis of the data, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 3676–3684. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.04.037.
- [20] U. Schlink, M. Rehwagen, M. Damm, M. Richter, M. Borte, O. Herbarth, Seasonal cycle of indoor-VOCs: comparison of apartments and cities, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 1181–1190. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.11.003.
- [21] P.N. Pegas, C.A. Alves, M.G. Evtugina, T. Nunes, M. Cerqueira, M. Franchi, et al., Seasonal evaluation of outdoor/indoor air quality in primary schools in Lisbon, *J. Environ. Monit.* 13 (2011) 657. doi:10.1039/c0em00472c.
- [22] N.M. Al-Khulaifi, H.F. Al-Mudhaf, R. Alenezi, A.-S.I. Abu-Shady, M.I. Selim, Seasonal and Temporal Variations in Volatile Organic Compounds in Indoor and Outdoor Air in Al-Jahra City, Kuwait, *J. Environ. Prot.* 05 (2014) 310–326. doi:10.4236/jep.2014.54034.
- [23] M. Rizk, In-situ measurements of sorption parameters with a Field and Laboratory Emission Cell (FLEC): a comparison to the test emission chamber method, in: M. Verrielle, M. Mendez, S. Dusanter, C. Schoemaeker, S. Le Calvé, N. Locoge (Eds.), 2015: pp. 329–335. doi:10.2495/AIR150281.
- [24] M. Rizk, Développement, validation et mise en oeuvre sur le terrain d'une méthode de caractérisation in-situ des processus de sorption des COV par les matériaux de construction, Université de Lille 1, 2015.
- [25] D. Kotzias, O. Geiss, S. Tirendi, J. Barrero, V. Reina, A. Gotti, et al., Exposure to Multiple Air Contaminants in Public Buildings, Schools and Kindergartens - The European Indoor Air Monitoring and Exposure Assessment (AIRMEX) Study, *Fresenius Environ. Bull.* 18 (2009) 670–681.
- [26] P.N. Pegas, C.A. Alves, M.G. Evtugina, T. Nunes, M. Cerqueira, M. Franchi, et al., Indoor air quality in elementary schools of Lisbon in spring, *Environ. Geochem. Health.* 33 (2011) 455–468. doi:10.1007/s10653-010-9345-3.
- [27] N. Canha, C. Mandin, O. Ramalho, G. Wyart, J. Ribéron, C. Dassonville, et al., Assessment of ventilation and indoor air pollutants in nursery and elementary schools in France, *Indoor Air.* (2015). doi:10.1111/ina.12222.
- [28] C. Godwin, S. Batterman, Indoor air quality in Michigan schools, *Indoor Air.* 17 (2007) 109–121.
- [29] H. Guo, S.C. Lee, W.M. Li, J.J. Cao, Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 73–82. doi:10.1016/S1352-2310(02)00724-0.
- [30] J. Madureira, I. Paciência, C. Pereira, J.P. Teixeira, E. de O. Fernandes, Indoor air quality in Portuguese schools: levels and sources of pollutants, *Indoor Air.* (2015) n/a–n/a. doi:10.1111/ina.12237.

**Conclusions générales et
perspectives**

L'objectif de ce travail concernait le développement d'une méthode analytique et la mise en place d'un nouveau dispositif, portable, peu consommable en termes de gaz vecteur et d'énergie, capable de détecter et de quantifier en une dizaine de minutes des BTEX, une famille de polluants assez répandue en air intérieur, à des concentrations aussi faibles que la ppb.

La revue bibliographique présentée en **chapitre I** a permis de mieux qualifier l'air intérieur et décrire les différentes familles de polluants qui y sont présents. L'attention fut ensuite portée sur la famille des BTEX, ses principales sources d'émission en air intérieur et extérieur ainsi que leurs effets néfastes sur la santé. Compte tenu de leurs impacts sanitaires, de nombreuses réglementations ont été établies pour limiter l'exposition des personnes aux BTEX. Ces réglementations visent plus précisément le benzène qui a été classifié comme une molécule cancérigène pour l'Homme.

Devant la nécessité de quantifier en temps quasi-réel la concentration des BTEX en air intérieur et d'identifier leurs sources d'émissions, nous avons ainsi développé un dispositif analytique portable (GC miniaturisé) reposant sur le principe de la chromatographie gazeuse ; méthode qui demeure la technique la plus adaptée pour la détection des BTEX gazeux. Cette méthode implique trois étapes clés : le prélèvement au moyen d'une boucle d'échantillonnage d'une faible quantité d'air contenant potentiellement des BTEX gazeux, l'injection de l'échantillon prélevé dans une colonne capillaire pour leur séparation et enfin la détection par photoionisation des composés préalablement séparés.

Le **deuxième chapitre** a été entièrement dédié au développement analytique et à l'optimisation du fonctionnement du GC miniaturisé. Il est formé de **trois parties principales**.

La première concernait l'ensemble des études menées afin de mettre en place le nouveau dispositif qui dans un premier temps **n'impliquait aucune étape de préconcentration**.

Le choix des différents composants constitutifs du prototype a été décrit et justifié au début de cette partie. Le système final mis en place fonctionne en mode isocratique selon trois étapes consécutives, la première consiste à échantillonner de l'air sur une boucle d'échantillonnage connectée à une électrovanne 6 voies avant d'injecter la totalité de l'échantillon sur une

colonne analytique suite au basculement de l'électrovanne et finalement la détection par un mini détecteur à photoionisation.

Ces différentes étapes du fonctionnement du GC miniaturisé ont été étudiées et optimisées. La détection fut la première étape étudiée. En effet, le signal livré par le détecteur a été exploité par deux méthodes différentes intégrées sur un temps identique d'une seconde, la première effectuant la moyenne des valeurs mesurées et la seconde convertissant la tension en une fréquence. Cette dernière fut choisie puisqu'elle permettait l'obtention d'une ligne de base stable et d'un bruit électronique faible à condition que le détecteur soit placé dans une enceinte métallique faisant office de cage de Faraday.

La majeure partie du développement instrumental et analytique du GC miniaturisé concerna l'étape de séparation qui fut affectée par plusieurs paramètres : les caractéristiques de la colonne analytique, la température de la colonne, le débit et la nature du gaz vecteur circulant dans le dispositif analytique.

Chaque paramètre a été étudié et optimisé : trois colonnes ont été testées dont deux furent de même polarité (polaires) alors que la troisième avait une polarité différente (peu polaire). Chacune de ces colonnes a été testée avec deux gaz vecteurs, l'azote et l'hydrogène. Le débit du gaz vecteur a été varié entre 0,5 et 4,5 mL.min⁻¹ et la température du four entre 30 et 100°C selon la colonne installée dans le système. Les expériences ainsi réalisées avec les colonnes polaires ont démontré l'inefficacité de ce type de phase pour la séparation des BTEX dans les conditions visées (faible débit et faible température).

La rétention et de la séparation des BTEX furent améliorées avec une colonne capillaire peu polaire de type RXi-624. Le choix des meilleures conditions expérimentales de séparation fut basé sur les valeurs de H.E.T.P. pour chaque couple (température et débit d'élution). Pour cela, la température a été variée entre 60 et 120°C et le débit entre 0,5 et 4,5 mL.min⁻¹ pour les deux gaz vecteurs (N₂ et H₂). Pour chaque gaz vecteur, les couples (température/débit) permettant une bonne séparation des BTEX en moins 600 secondes ont été sélectionnés. Le choix final des conditions opératoires a été basé sur valeur de la H.E.T.P. la plus faible. Ainsi, les valeurs optimales du couple température/débit d'élution furent 80°C / 2,5 mL.min⁻¹ pour l'azote et 60°C / 3,5 mL.min⁻¹ pour l'hydrogène. Dans ces conditions, la séparation des BTEX a pu être réalisée jusqu'à des concentrations proches de la ppb.

Ensuite, les performances analytiques du GC miniaturisé ont été évaluées au laboratoire avec les paramètres précédemment définis. La réponse du dispositif analytique avec les deux gaz

vecteurs fut linéaire pour des concentrations variant entre 2 et 100 ppb, une gamme de concentrations typiquement observée en air intérieur. Les limites de détection de chaque BTEX ont été calculées pour chaque gaz vecteur et se situaient entre 0,5 et 2 ppb avec l'azote et entre 0,8 et 1,6 ppb avec l'hydrogène, selon les composés. Concernant le benzène, sa limite de détection fut égale à 0,72 ppb quand l'azote était le gaz vecteur et 2 ppb avec l'hydrogène. Cette dernière valeur, particulièrement élevée, fut principalement imputée à l'instabilité de la ligne de base au moment de l'injection. Par conséquent, l'azote fut le gaz choisi pour le système puisqu'il répond à l'exigence imposée dans la surveillance de la qualité de l'air intérieur dans les établissements recevant le public dès 2018 en ce qui concerne le benzène.

La répétabilité et la reproductibilité de la méthode analytique ont été également testées avec l'azote pour une concentration de 20 ppb et furent toutes deux inférieures à 5% pour l'ensemble des composés validant ainsi la méthode analytique développée.

La comparaison avec les autres instruments analytiques portables pour la quantification des BTEX, que ce soient des appareils commerciaux ou des instruments de laboratoire, montrent que notre LDD exprimée en pg est remarquablement basse, ce qui est d'autant plus remarquable si on prend en compte la compacité de notre instrument.

La deuxième partie de ce chapitre concerna les tests réalisés afin d'améliorer les performances du GC miniaturisé. Au cours de l'été 2015, un nouveau détecteur, « eVx blue » équipé d'une lampe de même énergie d'ionisation (10,6 eV) que le premier détecteur a été acheté chez le même fournisseur. Ce détecteur, vendu comme étant plus performant que son précédent, a été testé uniquement avec l'azote dans les conditions optimales précédemment définies. Une limite de détection légèrement plus faible a été obtenue pour le benzène (0,5 ppb). Ce détecteur a été gardé pour la suite des optimisations puisque le fournisseur a désormais arrêté la fabrication du premier modèle.

Dans l'optique de limiter le nombre des COV détectés par le détecteur, le second test visa à faire varier l'énergie d'ionisation de la lampe. Deux autres lampes de 9,6 et 10 eV ont ainsi été testées avec la même concentration de BTEX. La lampe de 9,6 eV présenta une limite de détection très élevée pour le benzène (60 ppb) alors que celle obtenue avec la lampe de 10 eV était de 1,1 ppb. Cette dernière lampe présente de plus l'avantage de réduire de 20% le nombre de COV détectés comparé à la lampe 10,6 eV, limitant potentiellement les interférences.

La dernière partie de ce chapitre aborda un développement partiel concernant l'ajout d'une étape de préconcentration visant à améliorer la sensibilité de l'ensemble analytique et abaisser sa limite de détection. Cette étape devait ainsi permettre de concentrer les polluants par adsorption sur un adsorbant spécifique aux BTEX puis de les désorber rapidement par élévation de la température avant leur injection dans la colonne. Deux modèles de préconcentrateurs ont été conçus et fabriqués par un prestataire de service. La première version présenta des difficultés d'ordre pratique liées au remplissage de la puce microfluidique en adsorbant. De plus, le système de chauffage était inadapté car très consommateur en énergie (donc peu propice pour un dispositif autonome) et présentait des rampes de température et de refroidissement trop lentes (inappropriées pour effectuer des mesures inférieures à 600 secondes). En outre, l'encombrement du préconcentrateur était trop important et ainsi non compatible avec le GC miniaturisé préalablement développé. C'est pourquoi une nouvelle version a été conçue en tenant en compte des limitations rencontrées avec le premier modèle. Malheureusement, la livraison tardive du second préconcentrateur nous a empêchés de le tester.

Dans le chapitre III furent présentés les principaux résultats fournis par le GC - sans étape de préconcentration et en utilisant les conditions optimales précédemment définies avec l'hydrogène - lors de deux campagnes de mesures intensives de terrain (MERMAID I et II) menées dans le cadre du projet MERMAID. Ce projet visait à étudier en détails la qualité de l'air intérieur d'une salle de classe d'un bâtiment scolaire de type BBC. Le déploiement du GC miniaturisé lors des deux campagnes de mesures a permis de le tester dans des conditions réelles. Par ailleurs, le déploiement d'autres outils analytiques permettant des analyses similaires aux nôtres a permis de confronter les résultats du GC miniaturisé et d'un analyseur commercial, le GC8900, également disponible au laboratoire à ceux fournis notamment par un PTR-MS afin de mettre en évidence les éventuels dysfonctionnements de nos dispositifs analytiques.

L'ensemble de ces résultats a permis d'identifier certains problèmes analytiques, comme la présence d'une potentielle dépression au sein des lignes de prélèvement lorsque plusieurs instruments y étaient connectés ou encore l'importance de réaliser les calibrations et les mesures dans les mêmes conditions de prélèvement, à savoir en utilisant une pompe de prélèvement dans les deux cas. En outre, son utilisation pendant de longues périodes a montré

la nécessité de le calibrer régulièrement à cause de la dérive de la lampe du détecteur, une nécessité similaire à l'analyseur commercial qui tend à dériver encore davantage.

Ce travail de thèse a ainsi permis de mettre au point et d'optimiser une nouvelle méthode analytique, ne présentant dans un premier temps aucune étape de préconcentration. Cette méthode a conduit au développement d'un dispositif analytique miniature, très portable (d'un poids total d'environ 5 kg) et très peu consommateur en gaz vecteur (2,5 mL.min⁻¹ avec l'azote et 3,5 mL.min⁻¹ avec l'hydrogène) permettant l'analyse des BTEX présents en air intérieur à des concentrations aussi faibles que la ppb et cela en moins de 10 minutes. Les résultats ainsi obtenus furent satisfaisants pour les deux gaz vecteurs avec une préférence pour l'azote ; notamment pour les composés d'intérêt, le benzène et le toluène, puisque la ligne de base demeura stable après l'injection ce qui ne fut pas le cas quand l'hydrogène était utilisé en tant que gaz vecteur. En outre, la robustesse et la fiabilité du GC miniaturisé ont été démontrées lors de son déploiement dans des conditions réelles durant lesquelles les résultats fournis furent en bon accord avec ceux obtenus par d'autres techniques considérées comme référence mais avec l'avantage d'avoir un suivi en temps quasi-réel pour les BTEX ; ce qui n'est pas le cas d'un GC classique (résolution temporelle 1h). De plus, la faible consommation en termes de gaz vecteur a rendu le dispositif miniaturisé parfaitement adapté pour les analyses de terrain comparativement aux analyseurs commerciaux. Finalement les tests d'améliorations effectués ont montré la possibilité d'utiliser une lampe de 10 eV au lieu d'une à 10,6 eV. Cela en effet permettrait de réduire le nombre de composés organiques volatils pouvant potentiellement interférer avec les BTEX, surtout en milieu industriel.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse offrent de nombreuses perspectives qui viseraient à améliorer l'instrument analytique actuel.

Il s'agira par exemple d'améliorer la résolution chromatographique des pics obtenus. Le changement des caractéristiques de la colonne n'a pas entraîné des améliorations significatives au niveau des largeurs des pics. En revanche le test réalisé avec un autre modèle du détecteur a montré que ce dernier pourrait améliorer la qualité des pics suggérant que l'écoulement à travers les filtres et dans le détecteur pouvait largement influencer. Ainsi, des études approfondies pourront être envisagées à court terme. Dans un premier temps, il faudrait réaliser une étude complète du détecteur commercialisé par "*Alphasense*" afin de réduire le

bruit électronique en changeant par exemple la méthode de traitement de signal qui probablement n'est pas parfaitement adaptée à ce détecteur. Dans un second temps, la diffusion des molécules dans la chambre d'ionisation du détecteur pourrait être améliorée en chauffant ce dernier par exemple à une température de 40°C. Dans le cas où les résultats seraient toujours assez peu satisfaisants, la conception d'un détecteur microfluidique à photo ionisation pourrait être un sujet de développement analytique intéressant.

Un autre point à améliorer concerne également la calibration lors de campagnes de mesures de plusieurs jours, semaine ou même mois. Celle-ci pourrait être programmée dans le temps *via* des séquences à partir d'un mélange contenant 1 seul BTEX de façon à tenir compte de la dérive du détecteur PID dans le temps.

Par ailleurs, il serait tout à fait judicieux d'envisager de réaliser une étude assez exhaustive avec les interférents possibles identifiés dans ce manuscrit, ceci pour une large gamme de concentrations en interférents potentiels de façon à simuler les conditions allant de l'environnement ambiant standard (domicile, bureaux, etc.) avec des concentrations relativement faibles et celles rencontrées dans les milieux industriels (présence de concentrations élevées). Ceci devrait permettre de mettre en évidence si certaines espèces peuvent coéluer avec les BTEX dans nos conditions analytiques et par conséquent interférer.

La sensibilité de la méthode analytique constitue également un point critique qui pourrait être amélioré en ajoutant une étape de préconcentration comme mentionné dans ce manuscrit. Le préconcentrateur qui fut conçu et fabriqué lors de ce travail de recherche devra donc être testé de façon à étudier la rapidité et l'efficacité du chauffage, le temps de refroidissement du préconcentrateur en respectant un cycle maximal de 12 minutes, la quantité d'adsorbant et le volume total d'échantillon à préconcentrer. L'optimisation de l'ensemble de ces paramètres fait naturellement partie des principales perspectives de ce travail et devrait théoriquement conduire à un abaissement de la limite de détection d'au moins un facteur 25 (pour un volume préconcentré de 5 mL) pour atteindre probablement 0,05 ppb pour le benzène. Cette limite de détection permettrait ainsi de mieux répondre aux exigences imposées par la réglementation fixant la valeur seuil à 2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (0,61 ppb) pour les établissements recevant le public en 2023. De plus, l'ajout du préconcentrateur rempli d'un adsorbant spécifique aux BTEX comme le SBA 16 pourrait également limiter les interférences liées à la présence d'autres COVs détectables par photoionisation.

Par ailleurs, ce travail de recherche réalisé au laboratoire a mené au développement, actuellement en cours, d'un prototype industriel compact (dimensions : 32,4 × 28,9 × 14,5 cm) et dont le poids total est d'environ 5 kg. Le prototype est entièrement autonome, un logiciel embarqué a été développé en reprenant les mêmes fonctionnalités que celui développé au laboratoire sous windows. Les résultats sont visibles sur un écran 7 pouces intégré à l'instrument (Figure IV- 1) et le dispositif est alimenté par batterie ce qui le rend parfaitement adapté pour les campagnes de terrain. La Figure IV- 2 représente un schéma 3D du prototype industriel. Ce prototype a été conçu pour recevoir à terme le préconcentrateur. Une première version a été élaborée au début de l'année 2016, les tests d'améliorations en utilisant l'azote comme gaz vecteur sont en cours de réalisation au moment de la rédaction de ce manuscrit (fonctionnement, logiciel, etc.) et d'autres versions vont très probablement voir le jour au cours de l'année. Dans ce premier prototype industriel, différentes améliorations par rapport à la version du laboratoire ont d'ores et déjà été implémentées afin de diminuer par exemple les interférences. Un filtre à particules a ainsi été placé avant la boucle d'échantillonnage permettant de protéger le système et notamment le détecteur des particules présentes dans l'air analysé. En outre, une cartouche de DNPH (2,4-Dinitrophénylhydrazine), permettant de piéger les aldéhydes qui pourraient éventuellement être présents dans l'air et pouvant interférer avec les BTEX, a été également installée en amont de la boucle d'échantillonnage.

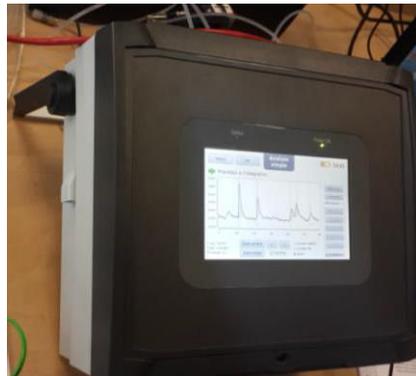


Figure IV- 1 Photographie du prototype industriel en cours de fonctionnement au laboratoire. Injection de 5 ppb de BTEX.

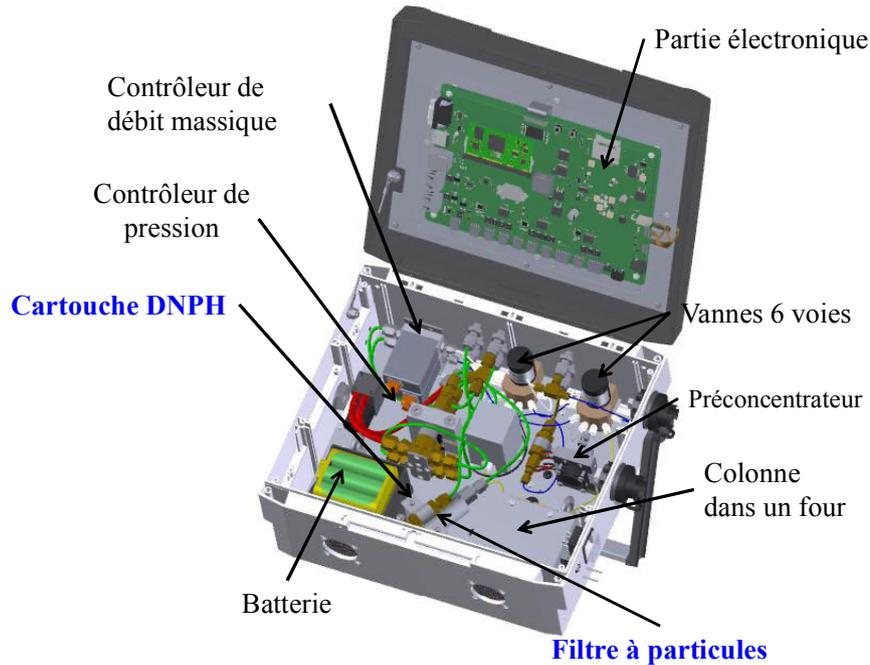


Figure IV- 2 Schéma du prototype industriel du GC miniaturisé comprenant le préconcentrateur.

A plus long terme, la méthode analytique développée au cours de ces travaux de thèse pourrait s'étendre à l'analyse d'autres familles de polluants de l'air intérieur, comme les composés oxygénés tels que les aldéhydes ou les terpènes.

Enfin, un analyseur multi-polluants pourrait également être envisagé. En effet, le GC miniaturisé pourrait par exemple être couplé, en mettant en commun certains éléments, au microanalyseur du formaldéhyde qui a été développé et optimisé dans notre laboratoire afin d'avoir un dispositif unique portable et capable de quantifier les deux polluants réglementés (benzène et le formaldéhyde) en temps quasi-réel.

Valorisation des travaux relatifs à cette thèse

Publications :

1. Liaud, C., Nguyen, N.T., **Nasreddine, R.** and Le Calvé, S. (2014). Experimental performances study of a transportable GC-PID and two thermo-desorption based methods coupled to FID and MS detection to assess BTEX exposure at sub-ppb level in air, *Talanta*, **127**, 33–42.
2. **Nasreddine, R.**, Person, V., Serra, C.A. and Le Calvé, S. (2016). Development of a novel portable miniaturized GC for near real-time low level detection of BTEX, *Sens. Actuators B Chem.*, **224**, 159–169.
3. **Nasreddine, R.**, Person, V., Serra, C.A., Schoemaeker, C. and Le Calvé, S. (2016). Portable novel micro-device for BTEX real-time monitoring: Assessment during a field campaign in a low consumption energy junior high school classroom, *Atmos. Environ.*, **126**, 211–217.

Communications:

Communication orale :

Novel portable device based on microfluidic system for indoor air BTEX monitoring

1. **Rouba Nasreddine**, Stéphane Le Calvé, Claire Trocquet, Vincent Person, Benjamin Hanoune, Sébastien Dusanter, Christophe A. Serra & Juergen Brandner

4th European conference: μ Flu 2014 10th to 12th December 2014, proceeding avec comité de lecture Limerick, Ireland.

Communications affichées:

1. Novel portable device based on microfluidic system for indoor air BTEX monitoring

Rouba Nasreddine, Claire Trocquet, Vincent Person, Benjamin Hanoune, Sébastien Dusanter, Christophe A. Serra & Juergen Brandner, Stéphane Le Calvé

4th European conference: μ Flu 2014 10th to 12th December 2014, proceeding avec comité de lecture, Limerick, Ireland.

2. Novel portable device based on microfluidic system for indoor air BTEX monitoring

Rouba Nasreddine, Vincent Person, Christophe A. Serra & Stéphane Le Calvé

Interaction between indoor and atmospheric chemistry (IBIAC), workshop, Université Lille 1 France, 15-16 mai 2015, proceeding sans comité de lecture.

3. Novel portable device for indoor air BTEX monitoring

Rouba Nasreddine, Vincent Person, Christophe A. Serra & Stéphane Le Calvé

XXXVème édition du Colloque Annuel du Groupe Français de Cinétique et Photochimie 22 & 23 juin 2015 - Nancy, France, proceeding sans comité de lecture.

Communication soumise et acceptée pour une présentation orale :

1. Portable novel micro-device for BTEX real-time monitoring: assessment during a field campaign in a low consumption energy junior high school classroom

Rouba Nasreddine, Vincent Person, Christophe A. Serra, Coralie, Schoemaeker & Stéphane Le Calvé

14th edition of indoor air 2016, July 3rd - 8th 2016, Gent Belgium

Annexes

Experimental performances study of a transportable GC-PID and two thermo-desorption based methods coupled to FID and MS detection to assess BTEX exposure at sub-ppb level in air



Experimental performances study of a transportable GC-PID and two thermo-desorption based methods coupled to FID and MS detection to assess BTEX exposure at sub-ppb level in air



C. Liaud, N.T. Nguyen¹, R. Nasreddine, S. Le Calvé*

Institut de Chimie pour les Procédés, l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES, UMR 7515 CNRS/UdS), 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 02, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 January 2014

Received in revised form

28 March 2014

Accepted 1 April 2014

Available online 4 April 2014

Keywords:

BTEX

Analytical method

GC-PID

GC-MS

GC-FID

Thermo-desorption

ABSTRACT

BTEX compounds are of particular interest, above all benzene because it is a carcinogenic compound for which guideline value in European indoor environments is set to be 1.6 ppb. Therefore, the detection of such relatively low value requires the use of particularly sensitive analytical techniques. Several existing chromatographic techniques, such as fast and transportable Gas Chromatograph with Photoionization Detection (GC-PID) or sedentary chromatographic-based techniques equipped with a thermo-desorption device (ATD) and coupled to either Flame Ionization Detection (FID) or Mass Spectrometry (MS), can quantify benzene and its derivatives at such low levels.

These instruments involve different injection modes, i.e. on-line gaseous sampling or thermo-desorption of adsorbent tubes spiked with liquid or gas samples. In this study, the performances of 3 various analytical techniques mentioned above were compared in terms of sensitivity, linearity, accuracy and repeatability for the 6 BTEX. They were also discussed related to their analyses time consumption or transportability. The considered analytical techniques are ATD–GC–FID, ATD–GC–MS where both full scan and SIM modes were tested and a transportable GC-PID. For benzene with on-line injection, Limits of Detection (LOD) were significantly below the European guideline with values of 0.085, 0.022, 0.007 and 0.058 ppb for ATD–GC–FID, ATD–GC–MS in a full scan mode, ATD–GC–MS in a SIM mode and transportable GC-PID, respectively. LOD obtained with adsorbent tubes spiked with liquid standards were approximately in the same order of magnitude.

© 2014 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Both outdoor and indoor airs contain traces of many organic species and their analysis is then an attractive analytical challenge. Among these organic air pollutants, BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, o-, m- and p-Xylenes) figure heavily in estimation of air quality. Their outdoor major sources are automotive exhausts and industrial processes [1–3]. In indoor environments, a major part of BTEX emissions is also directly related to indoor activities such as cooking, heating, smoking, cleaning, and also includes emissions from building materials, varnishes, paints and solvents, etc., [4,5]. The total indoor BTEX concentrations result not only from indoors emissions, but also from outdoor concentrations, depending on the air exchange processes between inside and outside environments [3,6].

Measurements of the concentration level of BTEX in air is necessary for many reasons in order to determine the health effects [7,8], the sources of pollution [9,10], the spatial and seasonal variations [11,12] or the compliance with monitoring thresholds [9]. For instance, the European Commission has established objectives to reach for numerous pollutants and has fixed for benzene a limit of exposure of $5 \mu\text{g m}^{-3}$ (= 1.6 ppb) on an average period of one year. In addition, the International Agency for Research on Cancer (IARC) has classified benzene as a carcinogenic and mutagenic substance of group 1 [8]. Some studies deal with the chemical behavior of these compounds in the human body or in the environment, especially air and water, whereas other aim to develop advanced analytical techniques to measure concentrations levels in different matrixes [13,14].

These analytical techniques mostly based on a sampling step followed by gas chromatography analysis enable to quantify the BTEX concentrations in air [15,16]. There are two types of analytical techniques to measure BTEX concentrations. First, the on-line measurement techniques allow direct access to real-time air concentration levels with time resolution varying usually

* Corresponding author. Fax: +33 3 68 85 04 02.

E-mail address: slecalve@unistra.fr (S. Le Calvé).

¹ Current address: Laboratoire de Spectrométrie de Masse des Interactions et des Systèmes (LSMIS, UMR 7140), University of Strasbourg, Strasbourg, France.

between several seconds and 30 min [17–24]. Such analyzers are less common and need to be light enough to be transported to the sampling site. Most of them requires gas cylinder for on-site calibration. The off-line analytical methods firstly require a step of air sampling on site using multiple well-known sampling methods [25] such as adsorbent cartridges using active or passive sampling [11,25,26], canisters [27,28], and bags [29]. Sample preparation and analysis based on heavy equipments are then performed in the laboratory [30]. These methods are more time-consuming but enable to achieve multi-pollutants analysis [31–34], i.e. other VOCs families can also be monitored.

The BTEX concentrations are often low in air explaining why analytical techniques have to be more sensitive and/or specific to target compounds. To increase sensitivity a preliminary concentration step consisting in cryofocusing is often used [15,16]. This concentration step combined with adapted detectors allows the detection of BTEX below the ppb level [33–36]. To monitor BTEX at low ppb level, numerous detectors are available but the most commonly used, although they are not specific, are the Ionization Flame Detector (FID) and Mass spectrometry (MS) [31,33]. However, a more specific detector such as Photoionization Detector (PID) is also very widespread [21,36,37].

In this study, we compared the performances of several analysis techniques applied to the BTEX measurements either in highly controlled gas mixtures or in sorbent tubes spiked with gaseous or liquid standards. One technique is a transportable Gas Chromatograph equipped with a Photoionization Detector (GC-PID). The two others are Automated Thermal Desorbers supplied either with a Gas Chromatograph and a Flame Ionization Detector (ATD–GC–FID) or a Gas Chromatograph coupled with a Mass Spectrometer Detector (ATD–GC–MS). For the first time in this work, these techniques will be compared on several performances criteria such as limit of detection (LOD), accuracy, time required for a complete analysis. This study also includes a comparison of analytical performances obtained with the two injection modes available on the ATD device: on-line and 2-stage-desorb, which consist in desorption of adsorbent tubes.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and materials

On-line calibration curves and sorbent tubes gas spiking were done with certified gas standard BTEX mixture obtained from Messer (Puteaux, France). The initial concentration for each BTEX was 100 ppb with 10% uncertainty. Nitrogen (99.999%), used for dilution, was also obtained from Messer (Puteaux, France). Mass flow controllers from Bronkhorst (Montigny les Cormeilles, France) were used for dilutions: dynamic range within 0–5 L min⁻¹ for nitrogen and within either 0–30 mL min⁻¹ or 0–100 mL min⁻¹ for BTEX mixture. The mass flow meters uncertainty on full scale was 0.1% whereas accuracy on measured value was 0.5%.

Calibration curves with sorbent tubes liquid spiking were performed with a 100 mg L⁻¹ standard BTEX mixture with 0.5% uncertainty obtained from LGC Standards (Molsheim, France). Methanol for gas chromatography (Methanol absolute LC–MS) with a purity $\geq 99.95\%$ was obtained from Biosolve (Dieuze, France). PerkinElmer stainless steel tubes (6.35 mm external diameter, 88.9 mm long) with CarboPack™ B adsorbent were obtained from Supelco (Bellefonte, PA, USA). These tubes are packed with approximately 200 mg of CarboPack™ B with granulometry of 60/80 mesh. This adsorbent was chosen because, for BTEX, it is suggested to use graphitized carbon black with a medium specific surface area of 100 m²g⁻¹. In addition, these adsorbents are hydrophobic which allow sampling high air volumes even if relative humidity is high

[38–40]. Helium (99.9995%) and air (99.999%) for gas chromatography and detectors were also obtained from Messer. Hydrogen production for detectors was produced by a hydrogen generator HyGen 200 from CLAIND (Lenno, Italy).

2.2. Analytical instrumentation

Three analytical methodologies were evaluated:

- ATD–GC–MS: Automatic Thermal Desorption (ATD) with capillary gas chromatography (GC) coupled with a Mass Selective Detector (MSD)
- ATD–GC–FID: Automatic Thermal Desorption (ATD) with capillary gas chromatography (GC) coupled with Ionization Flame Detector (FID)
- Transportable GC–PID: GC coupled to Photoionization detection.

The first chromatograph was a 6890 N Network GC System interfaced with a 5973 Network MSD, both from Agilent Technologies (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), the capillary column was an Agilent DB-5 ms, 60 m × 0.25 mm ID × 1 μm (film thickness). The MS detector used provided acquisition in the full-scan mode or Selected Ion Monitoring (SIM) mode. Electron impact spectra were obtained at electron energy of 70 eV. The temperatures of the GC–MS interface and source were both set to 200 °C. Mass spectral data were acquired over a mass range of 50–600 amu for the full-scan mode. The qualitative identification of targeted compounds was based on the match of the retention times. Quantification was conducted by the external standard method and on extracted ions. To quantify BTEX in the Single Ion Monitoring (SIM) mode, the chosen precursor ions were 78 *m/z* (mass to charge ratio) for benzene and 91 *m/z* for the other evaluated compounds. The identification was based on retention time of these quantified ions in addition to ion ratios with qualifiers ions (at *m/z* 51, 65 and 106 for benzene, toluene and ethylbenzene, xylenes respectively). The dwell-time was chosen at 100 ms.

The second system was a PerkinElmer gas chromatograph Clarus® 580 with a dual column system and twins FID. In this study, only the first capillary column, PerkinElmer Phase Elite 1, 60 m × 0.25 mm ID × 0.25 μm (film thickness), and one FID was of concern. The detector operated with a hydrogen gas flow of 40 mL min⁻¹ and an air gas flow of 400 mL min⁻¹, attenuation was fixed to –6 and flame temperature to 250 °C. BTEX identification was based on the match of the retention times. Quantification was conducted by the external standard method. The nature of the columns used for either ATD–GC–MS or ATD–GC–MS is different because we took those available in the laboratory. In addition, the nature of the phase is a little bit different but the elution order of BTEX remained the same.

The third studied system is a transportable GC coupled with a Photoionization Detector (PID). The gas chromatograph Series 8900 BTEX Analyzer (13.6 kg, 44.7 cm × 41.2 cm × 23.5 cm) from Baseline-MOCON (Lyons, CO, USA) is equipped with a high-sensitivity PID and is specific to volatile organic compounds such as BTEX. It allows, according to constructor, high sensitivity for BTEX compounds and Limits Of Detection (LOD) are near from 0.05 ppb for benzene and <0.1 ppb for toluene, ethylbenzene, and xylenes. The 6 BTEX in the gas sample were separated using a megabore type fused silica column MXT-WAX (40 m × 0.53 mm ID × 1 μm).

2.3. On-line analysis

With the two ATD-equipped systems, the sampling step was performed during 20 min with a sampling flow of 25 mL min⁻¹ (pumping device Laboport® from KNF Lab, Trenton, NJ, USA).

This step allows BTEX gas flow to be concentrated onto the cold trap (Air monitoring trap, PerkinElmer). Each sample was drawn through a Nafion[®] dryer which is suitable for the measurement of hydrocarbons. The cold trap (Air monitoring Trap, PerkinElmer) was maintained at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. After a short primary desorption (1 min), the cold trap was rapidly (rate of $40\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$) heated from $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, and maintained at this temperature for 5 min (secondary desorption). Analytes were then injected onto the capillary column via a transfer line heated at $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. In our study, the outlet split of the ATD system was fixed to 5 mL min^{-1} , enabling 19% of the trapped analytes to reach the detector. The column oven temperature started at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 5 min, increased to $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ at a rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, then increased to $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ at a rate of $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and was maintained at $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 5 min. Helium carrier gas flow in the analytical column was set to 1.2 mL min^{-1} .

Portable GC-PID provided only on-line gas sampling. The analytical method developed by constructor consisted of a 12-min-analysis of the 6 BTEX with a constant temperature of $85\text{ }^{\circ}\text{C}$. The time to load the injection loop ($300\text{ }\mu\text{L}$) was 10 s and the time for the entire filling cycle was 60 s. The total volume distributed through the system was 1.5 L. Nitrogen (99.999%) carrier gas flow in the analytical column was 21 mL min^{-1} .

2.4. Sorbent tube analysis

With the two ATD-equipped systems, the auto-sampler enables sorbent tube analyses. Thermal primary desorption of the sampling tubes was carried out at $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a helium flow rate of 25 mL min^{-1} for 20 min in order to stay under conditions strictly similar to on-line sampling. The outlet split was also fixed to 5 mL min^{-1} . The cold trap was maintained at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Again, during secondary desorption, the cold trap was rapidly heated from $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ and maintained at this temperature for 5 min. Analytes were then injected onto the capillary column via a transfer line heated at $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ and chromatography conditions were exactly the same as on-line analysis.

2.5. Preparation and calibration of standard solutions

On-line calibration curves (10 calibration points) were conducted using the on-line mode of ATD 350. The total sampling volume was 500 mL and was realized with a reduced sampling flow of 25 mL min^{-1} during 20 min to prevent the cold trap from breakthrough. Mass flow controllers were used to dilute the certified BTEX gas mixture in a nitrogen stream.

For liquid sorbent tube calibration, standard solutions were prepared with a certified solution whose initial BTEX concentrations were 100 mg L^{-1} . A stock solution was first prepared by diluting $250\text{ }\mu\text{L}$ of commercial mixture into a 25 mL calibrated flask, and filled with methanol. In order to reduce uncertainty, the added volume of standard was weighed and corrected by solvent density. The solution was further diluted in methanol to obtain BTEX standards ranging from about 0.01 to $2\text{ ng }\mu\text{L}^{-1}$. All standards were freshly prepared.

The calibration curves (10 calibration points) of the BTEX standards were done by spiking $20\text{ }\mu\text{L}$ of the previously prepared standard dilutions into the Carboxpack[™] B sorbent tubes. The calibration points chosen were the same in term of injected amount for both on-line and tube calibrations. The Carboxpack[™] B tubes were thermally conditioned before the spiking step. In order to limit any contamination of the system with the $20\text{ }\mu\text{L}$ of solvent deposited on the tube, especially chromatograms profiles, a 50 mL min^{-1} N_2 stream went through the spiked adsorbent cartridge during 10 min: the BTEX compounds were trapped by the adsorbent whereas a large part of methanol was evaporated (see Fig. 1). Evaluation of breakthrough volume showed that the overall BTEX were trapped with no losses.

Step 1 : Spiking of the cartridge



Step 2 : Methanol evaporation

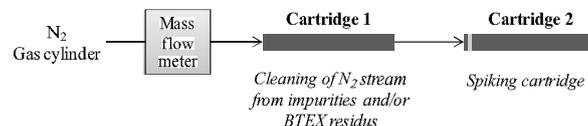


Fig. 1. Scheme of the analytical procedure for the adsorbent tube spiking.

In order to confirm the previous calibration methods, Carboxpack[™] B were also spiked with BTEX gas standard. BTEX concentrations of 2, 10 and 20 ppb were generated from the certified BTEX gas mixture. Mass flow controllers were used to dilute the BTEX gas mixture in a nitrogen stream. Tubes were spiked at 50 mL min^{-1} during 10 min with a mass flow controller and a pump device. The total volume distributed through the sorbent tube was 500 mL. Note that this third way of calibration was only done for ATD-GC-FID at the 3 mentioned concentrations. The ATD-GC-FID method was used because this technique gives better reproducibility.

2.6. Quality assurance parameters

For quantification of each BTEX, the linearity was evaluated by realizing 10 calibration points and each one was repeated 3 times. For each BTEX compound and for each concentration, reproducibility (inter-day) was expressed using the variation coefficient (VC) derived by the response's standard deviation to average value ratio, converted to a percentage. The highest values of VC were observed for low concentrations, close to detection limit (LOD). For on-line mode, averages VC for all BTEX were 5.2% for transportable GC-PID, 4.2% for ATD-GC-FID, 5.5 and 6.6% for ATD-GC-MS in full scan and SIM modes respectively. For a 2-stage-desorb mode (sorbent tubes), averages VC for liquid spiking for all BTEX were 5.1% for ATD-GC-FID, 5.7 and 7.4% for ATD-GC-MS in full scan and SIM modes respectively. Averages VC for gas spiking is 2.9% for ATD-GC-FID.

The accuracy was evaluated on 3 points; each one was injected 3 times. The method was considered accurate if the recalculated concentration was between 90% and 110% of the real concentration. We just accepted an accuracy of 20% for the xylenes isomers quantified with GC-PID because they were not totally resolved (see Fig. 2b). The Limit Of Detection (LOD) was evaluated as 3 times the signal to noise ratio ($S/N=3$) and Limit Of Quantification (LOQ) as 10 times the signal to noise ratio ($S/N=10$).

Analytical blank with only nitrogen was realized before each calibration in the on-line mode. However, we observed the presence of residual BTEX in the blank, above all toluene. This could be due to residual compounds in the online system or due to small quantities of BTEX in the nitrogen cylinder. These values were taken into account in the calibration curves results. Analytical blank for the 2-stage-desorb mode was realized with conditioned Carboxpack[™] B tubes spiked with $20\text{ }\mu\text{L}$ of methanol for liquid spiking, and with a nitrogen stream for gas spiking.

3. Results & discussion

3.1. Comparison of the BTEX separation and time analysis

The comparison of the ATD-based methods (on-line and 2-stage-desorb modes) shows no great difference in chromatogram profiles. Besides we noted that there was less than 0.6% difference

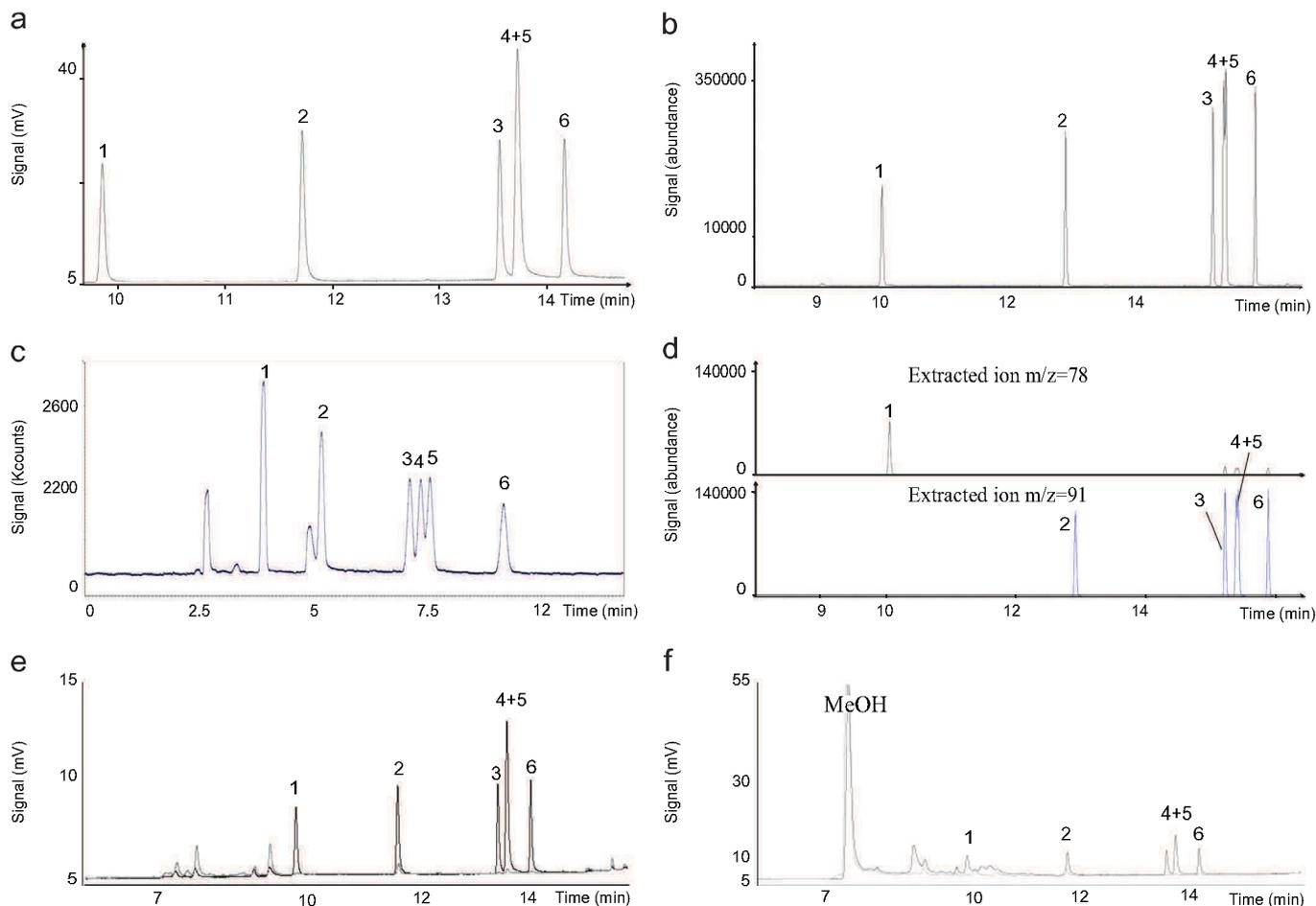


Fig. 2. Chromatograms of BTEX sample. (a) On-line analysis of 5 ppb BTEX sample with ATD-GC-FID. (b) On-line analysis of 5 ppb BTEX sample in the full-scan mode with ATD-GC-MS. (c) Analysis of 5 ppb BTEX sample with portable GC-PID. (d) On-line analysis of 5 ppb BTEX sample in the SIM mode with ATD-GC-MS. (e) Superposition of a 2 ppb BTEX on-line sample (black line) and an on-line N₂ blank analysis (gray line) with ATD-GC-FID. (f) 2-stage-desorb injections: superposition of a 4 ng BTEX spiked liquid standard (black line) and an injection of 20 µL MeOH spiked (gray line). 1. Benzene, 2. Toluene, 3. Ethylbenzene, 4. p-Xylene, 5. m-Xylene, and 6. o-Xylene.

in retention times between both injection types confirming the robustness of the analytical method (see Tables 1 and 2). Despite the slight difference between the columns composition used for GC-MS and GC-FID, retention times show variation in a range from 0.1 min to almost 2 min for benzene and o-xylene respectively by using the same increase temperature program and helium gas flow (Fig. 2). We therefore consider the two GC methods as comparable confirming that these non-polar columns owned the same performances for BTEX separation. However, because of the composition of the column phase, it was not possible to separate m- and p-Xylenes for both GC so that they were quantified together.

By contrast transportable GC-PID, which was dedicated to BTEX analysis, was the only one system enabling a partial separation between xylene's isomers because of its polar column composition (see Fig. 2). In addition, the complete analysis by GC-PID, taking into account both sampling and GC run, was significantly faster since the 6 BTEX compounds were separated in less than 12 min instead of 43.25 min (20 min sampling+23.25 min for chromatographic run) for the ATD-based methods.

3.2. Comparison of analytical techniques: on-line analysis

3.2.1. Linearity of calibrations plots

The calibration curves derived from on-line analysis for all 6 BTEX (Fig. 3) have globally denoted a good linearity for all analytical methods. However the linearity was quite biased for low

concentrations constraining us to elaborate two calibration curves for all analytical instruments: one for low injected quantities between 0 and 4 ng range corresponding to 0–2 ppb range and one for higher injected quantities 4 to 50 ng corresponding to 2–20 ppb range (see Table 1). Despite a specific fit at low concentrations, correlation coefficients R^2 ranged from 0.969 to 0.990 for ATD-GC-FID, from 0.975 to 0.996 for ATD-GC-MS in the full scan mode, and from 0.978 to 0.995 for ATD-GC-MS in the SIM mode whereas calibration curves for the 4–50 ng range gave R^2 values from 0.996 to 1. We noted that R^2 values derived from GC-PID are near from 1 for the two ranges with values ranging from 0.997 to 0.999 for the 0 to 4 ng range and from 0.991 to 0.998 for the 4–50 ng range. In addition, Table 1 presents that calibration curve slopes values for GC-PID are quite similar between low and high concentrations ranges which was not the case for all ATD-based methods. In order to explain this observation, it has been assumed that the on-line mode tubing was easily polluted resulting in impurities apparition on the chromatograms. The interfering peaks were more limited in the case of GC-PID (compared to FID or MS in the full-scan mode) since the latter is equipped with a specific detector of unsaturated VOCs and a specific column optimized for the separation of aromatic VOCs [13,36]. Nevertheless, it was then difficult to be very accurate when quantifying low concentrations. Besides, it remains possible that some BTEX residues are present in the N₂ gas cylinder used for dilution as previously observed by Liu et al. [36]. As all analytical blanks were realized with the same nitrogen cylinder, uncertainties for low

Table 1
Calibration parameters for the 4 methods in the on-line injection mode.

BTEX Compounds	Retention time (min)	Linear regression 0–4 ng range ^a	R ²	Linear regression 4–50 ng range ^a	R ²	LOD ^b (pg)	LOD ^c (µg m ⁻³)	LOD ^c (ppb)	VC ^d (%)
ATD-GC-FID									
Benzene	9.85	y=4662x	0.990	y=5312x	1.000	138.7	0.277	0.085	0.8
Toluene	11.71	y=4445x	0.989	y=5344x	1.000	80.7	0.161	0.042	0.6
Ethylbenzene	13.55	y=3031x	0.969	y=4947x	0.999	190.4	0.381	0.086	1.8
m+p-Xylene	13.71	y=5874x	0.979	y=9544x	0.999	140.6	0.281	0.064	2.3
o-Xylene	14.15	y=2847x	0.979	y=4809x	0.999	117.9	0.236	0.053	1.9
ATD-GC-MS (full scan mode)									
Benzene	9.99	y=208,205x	0.996	y=252,453x	1.000	35.0	0.070	0.022	1.1
Toluene	12.87	y=181,577x	0.984	y=257,019x	0.998	40.5	0.081	0.021	0.8
Ethylbenzene	15.18	y=141,495x	0.979	y=282,181x	0.997	19.3	0.039	0.009	2.8
m+p-Xylene	15.38	y=216,946x	0.975	y=463,425x	0.997	93.6	0.187	0.042	2.4
o-Xylene	15.84	y=102,278x	0.975	y=233,625x	0.996	36.7	0.073	0.017	2.9
ATD-GC-MS (SIM mode)									
Benzene	10.05	y=636,522x	0.995	y=653,367x	0.999	11.7	0.023	0.007	1.5
Toluene	12.9	y=648,318x	0.987	y=706,610x	0.999	3.4	0.007	0.002	1.9
Ethylbenzene	15.2	y=622,035x	0.984	y=794,936x	0.999	16.4	0.033	0.007	1.6
m+p-Xylene	15.4	y=1,004,970x	0.978	y=1,275,331x	0.999	5.8	0.012	0.003	1.3
o-Xylene	15.86	y=498,577x	0.981	y=646,135x	0.998	4.6	0.009	0.002	1.2
PID									
Benzene	4.1	y=769,579x	0.998	y=779,945x	0.998	0.06	0.188	0.058	0.8
Toluene	5.5	y=406,055x	0.997	y=488,798x	0.993	0.16	0.544	0.142	1.2
Ethylbenzene	7.2	y=265,725x	0.999	y=282,480x	0.996	0.19	0.618	0.140	1.0
p-Xylene	7.4	y=169,264x	0.998	y=200,407x	0.991	0.14	0.477	0.108	3.8
m-Xylene	7.6	y=203,765x	0.999	y=227,111x	0.992	0.25	0.848	0.192	1.7
o-Xylene	9.3	y=284,075x	0.998	y=295,305x	0.996	0.31	1.033	0.234	1.4

^a Area=f(Amount in ng).^b Calculated from the experimental analysis using a sampling volume of 500 mL for the ATD-based method and 300 µL for GC-PID.^c Measured from a sampling volume of 500 mL for the ATD-based method and 300 µL for GC-PID.^d Variation coefficient calculated on the basis of RSD on 3 different injections. Results presented have been obtained with concentration of 5 ppb.**Table 2**
Calibration parameters for the 3 methods using liquid spiking in the 2-stage-desorb injection mode.

BTEX Compounds	Retention time (min)	Linear regression 0–4 ng range ^a	R ²	Linear regression 4–50 ng range ^a	R ²	LOD ^b (pg)	LOD ^c (µg m ⁻³)	LOD ^c (ppb)	VC ^d (%)
ATD-GC-FID									
Benzene	9.80	y=2986x	0.988	y=4078x	0.999	162.9	0.33	0.10	4.5
Toluene	11.66	y=3718x	0.981	y=5102x	0.999	163.5	0.33	0.09	4.2
Ethylbenzene	13.50	y=4552x	0.999	y=5303x	0.998	128.1	0.26	0.06	4.9
m+p-Xylene	13.66	y=9026x	0.999	y=10,336x	0.999	105.9	0.21	0.05	3.9
o-Xylene	14.10	y=4795x	0.997	y=5205x	0.999	109.8	0.22	0.05	5.2
ATD-GC-MS (full scan mode)									
Benzene	9.97	y=217,884x	0.997	y=224,106x	0.998	176.9	0.35	0.11	9.0
Toluene	12.81	y=218,482x	0.983	y=248,927x	0.999	206.6	0.41	0.11	8.0
Ethylbenzene	15.11	y=275,944x	0.997	y=298,466x	0.999	31.7	0.06	0.01	7.4
m+p-Xylene	15.30	y=485,322x	0.997	y=481,878x	0.999	45.9	0.09	0.02	8.0
o-Xylene	15.78	y=236,969x	0.996	y=245,685x	0.999	37.6	0.08	0.02	6.6
ATD-GC-MS (SIM mode)									
Benzene	9.97	y=360,155x	0.989	y=404,507x	0.998	12.1	0.024	0.007	6.3
Toluene	12.83	y=411,181x	0.987	y=456,511x	0.999	4.5	0.009	0.002	5.0
Ethylbenzene	15.13	y=466,427x	0.990	y=547,897x	0.999	1.7	0.003	0.001	4.7
m+p-Xylene	15.30	y=785,510x	0.990	y=894,735x	0.999	3.3	0.007	0.002	4.3
o-Xylene	15.80	y=407,260x	0.984	y=457,928x	0.999	2.1	0.004	0.001	4.8

^a Area=f(Amount in ng).^b Experimental determination obtained from spiking volume and BTEX deposited quantity.^c Calculated for a sampling volume of 500 mL for the ATD-based method.^d Variation coefficient calculated on the basis of RSD on 3 different injections. Results presented have been obtained with concentration of 4 ng.

BTEX concentrations could be explained. Indeed, Fig. 2e) shows that impurities of the blank mainly interfere with benzene and above all toluene.

If the analytical criterion is linearity for the ATD-GC systems, the on-line mode is then probably more appropriated to analyze concentrations higher than ppb level. Conversely, by taking into account the linearity as the only one analytical criterion, GC-PID seems to be the most suitable to quantify concentrations between 0.1 pg and 50 ng for benzene and 0.2 pg and 50 ng for the other

BTEX, i.e. on the entire range of investigated concentrations (see LOD range in Table 1).

3.2.2. Limits of detection

Table 1 presents all LOD values in ppb which have been also converted to micrograms per cubic meter (µg m⁻³) and to injected quantities in picograms (pg). Considering these LOD values, differences in sensitivity between the various ATD-based methods

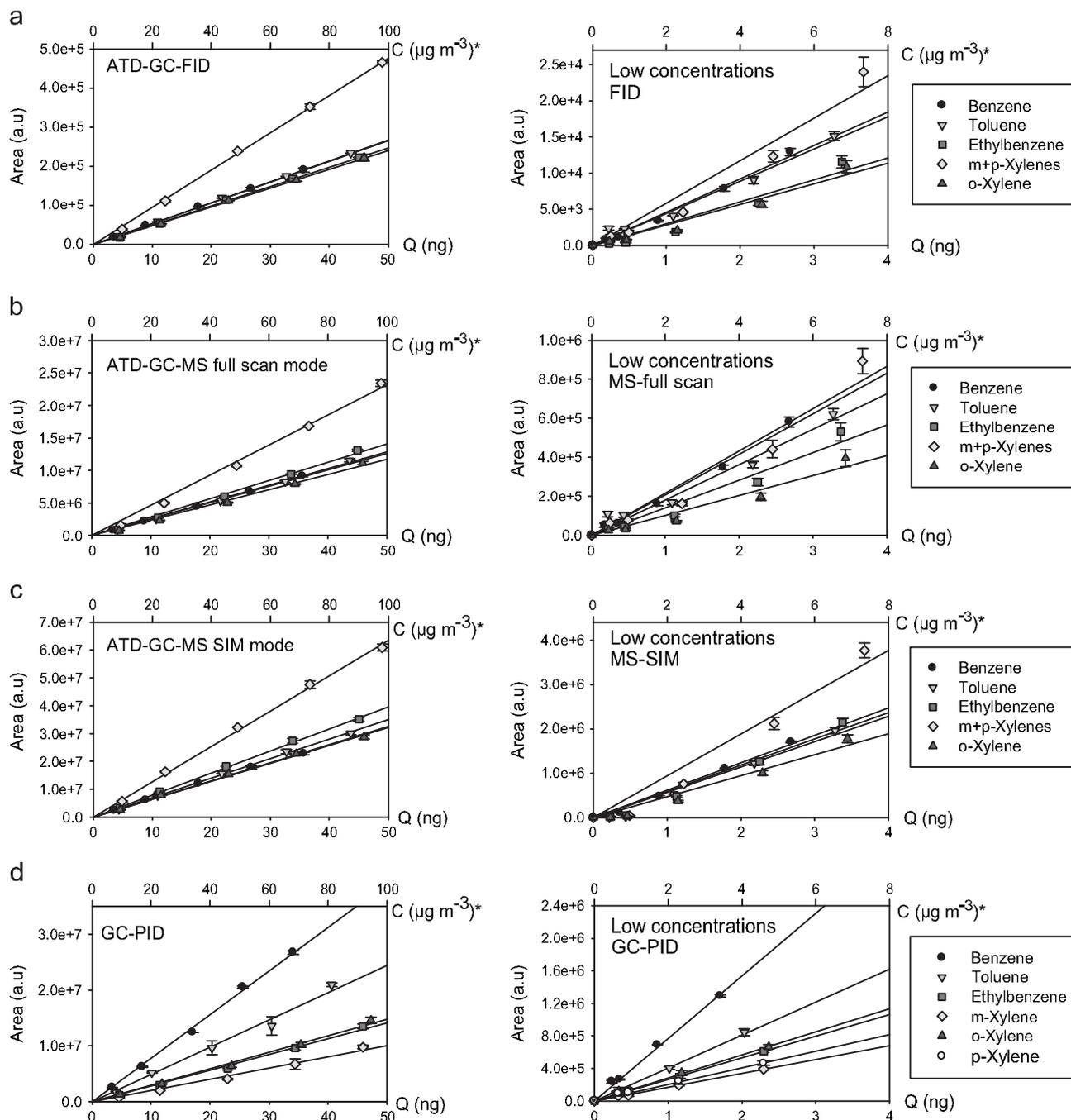


Fig. 3. Calibration curves for the on-line mode for the 6 BTEX. The left plot corresponds to 4–50 ng range while the right scale is the calibration curve obtained for low concentrations (0–4 ng range): (a) ATD–GC–FID, (b) ATD–GC–MS in the full scan mode, (c) ATD–GC–MS in the SIM mode, and (d) portable GC–PID. *Concentrations in $\mu\text{g m}^{-3}$ for a sampled volume of 500 mL.

and the mobile GC-PID were observed. From a general point of view, the results show that LOD values are directly related to the analyzed compounds and their response with respect to the detector but also related to the potential presence of impurities.

When comparing LOD in pg, the transportable GC-PID is much more sensitive since it needs only a tiny quantity of each BTEX to detect them with an average value of 0.2 pg injected and only 0.06 pg for benzene which is remarkably lower than those determined for other ATD-based methods: 3–16 pg (ATD–GC–MS, SIM mode), 20–94 pg (ATD–GC–MS, full scan mode) and 81–190 pg (ATD–GC–FID).

However, the comparison of analytical methods in terms of sensitivity can be highly different depending on the considered

LOD, i.e. the detected quantity (in pg) or the detected concentration (ppb). Indeed, the sampled volume is highly different between ATD-based method (500 mL) and GC-PID (injection loop of 300 μL). In terms of sensitivity to air pollutants, it is more consistent to express the LOD of a given technique in ppb (or in $\mu\text{g m}^{-3}$). That is why a more detailed comparison of LOD in ppb is given below.

First, the comparison of all ATD-based methods shows, as expected, that the ATD–GC–MS in the SIM mode is the most sensitive method with LOD ranging from 2 ppt for toluene and o-Xylene to 7 ppt for benzene and ethylbenzene. The LOD are significantly higher, varying in the ranges 9–42 ppt and 42–86 ppt for ATD–GC–MS in the full scan mode and ATD–GC–FID,

respectively. The FID stayed therefore the less sensitive detector in agreement with literature [13,14,21].

Then, the LOD obtained by GC-PID is 58 ppt for benzene while they are significantly higher for other compounds with ranges between 108 and 234 ppt. For benzene, this LOD is 8 times higher than that found for ATD–GC–MS in the SIM mode but it is approximately 30% lower than the value of 85 ppt determined for ATD–GC–FID. Taking into account the volume of sampling air which is about 1670 times lower in the case of GC-PID, such a detection limit obtained for GC-PID is remarkably low. The same comparison is less in favor of GC-PID if the other BTEX are considered.

Besides, it is possible to decrease the Limits of Detection for ATD-based methods by increasing the sampling volume going through the focusing cold trap. Consequently, for a given sampling flow rate the sampling time will increase. Fig. 4 shows that peak's area for benzene and m/p-Xylenes increases linearly (R^2 of 0.999 for both species) with the sampling volume, whatever the sampling flow applied. Therefore, it could be suggested to increase the sampling time (and therefore the sampling volume) in order to detect small gaseous BTEX concentrations [41]. Another way to enhance the signal at smaller concentrations and to decrease the LOD is to modify the outlet split parameter on the ATD device. Histograms in Fig. 5 shows some tests, performed with ATD–GC–MS, to evaluate the area enhancement when decreasing the outlet split. Fig. 5a) shows that the area increases when the outlet split

decreases. Fig. 5b) shows the calculated area to dilution factor ratio caused by outlet split. Whatever the outlet split chosen, the same ratio is observed for each compound showing good regulation and reproducibility of the split flow. Therefore, the ATD split function is also a reliable way to enhance the response when the gaseous concentrations are low. With regards to these results, decreasing the LOD on ATD-based systems is possible by working for instance at sampling volume of 1 l or more [33–35,42] or with an outlet split of 2 mL min^{-1} . The latter is however not recommended because it is most appropriate to use a high outlet split in order to maintain helium flow as high as possible during trap's heating and desorption [16]. However, with environmental samples, decreasing the outlet split could saturate the column with the presence of other compounds that can be present in air at higher concentrations than BTEX. Generally, toluene is the higher concentrated VOC in outdoor air, but other compounds could also be found at higher concentrations. Hence, before decreasing outlet split, it could be of interest to evaluate some proof samples in order to determine if this change could affect the analysis.

3.3. Comparison between ATD injection modes: on-line and 2-stage-desorb

This part aims to highlight that the sorbent tubes analysis is also a good alternative to realize calibration curves. This type of analysis is often used especially when organic compounds are not commercially available in the gas phase.

3.3.1. Linearity of calibrations plots

Calibration curves obtained by spiking liquid BTEX standard on Carbopack™ B sorbent tubes are presented in Table 2. To be consistent with the analytic treatment realized for the on-line injection mode, two calibration curves were fitted, one for the 0–4 ng range and one for the 4–50 ng range, even if the slope differences were smaller. The slope values determined for the two concentrations ranges were very close suggesting that a global fit could be justified, except for benzene and toluene with ATD–GC–FID analysis. The latter observation can be explained by the presence of numerous and important impurities from methanol (blank) co-eluting with benzene especially and toluene (see Fig. 2f). Since these two peaks are determined using the valley to valley integration, this resulted in a larger uncertainty on the area of these two compounds explaining why, for liquid spiking, these two calibration curves are located under the on-line

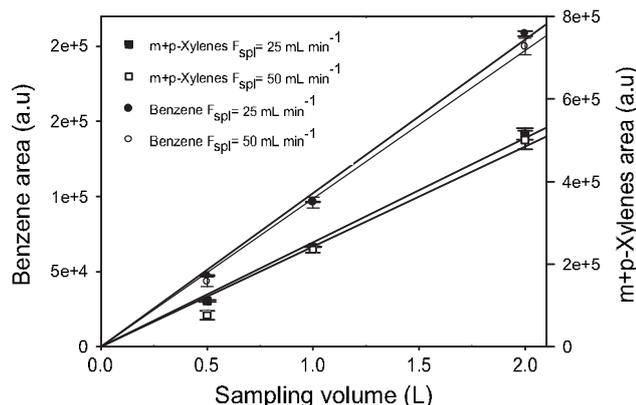


Fig. 4. Evolution of the response in ATD–GC–FID (on-line mode) with the sampling volume for benzene and m+p-Xylenes: two sampling flows (F_{spl}) tested, 25 mL min^{-1} and 50 mL min^{-1} .

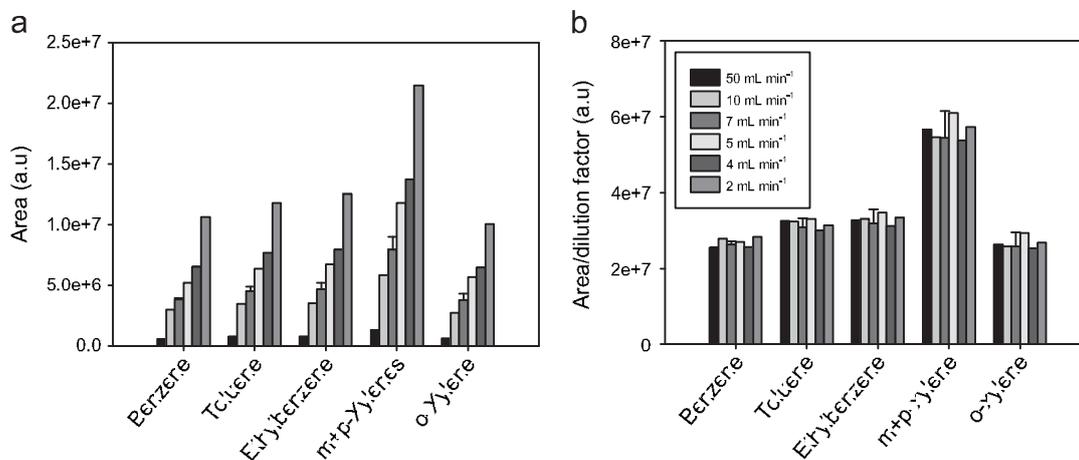


Fig. 5. Variation of the outlet split in ATD–GC–MS (on-line mode, full scan detection) to enhance the response area with a 5 ppb BTEX sample (approximately $18 \mu\text{g m}^{-3}$ for benzene, $22 \mu\text{g m}^{-3}$ for toluene, $23 \mu\text{g m}^{-3}$ for ethylbenzene, and $24 \mu\text{g m}^{-3}$ for xylenes): (a) response area with varying outlet split and (b) area normalized by dilution factor.

calibration curves, which was not the case for the other compounds (see Fig. 6).

For all BTEX compounds, the calibration curves derived from both injection modes in ATD–GC–FID shown in Fig. 6 are in

excellent agreement for concentrations between 4–50 ng even if a small shift can be identified for benzene for the reason explained above. These results have been confirmed by realizing a 3-points calibration curve where gaseous BTEX were initially spiked on a

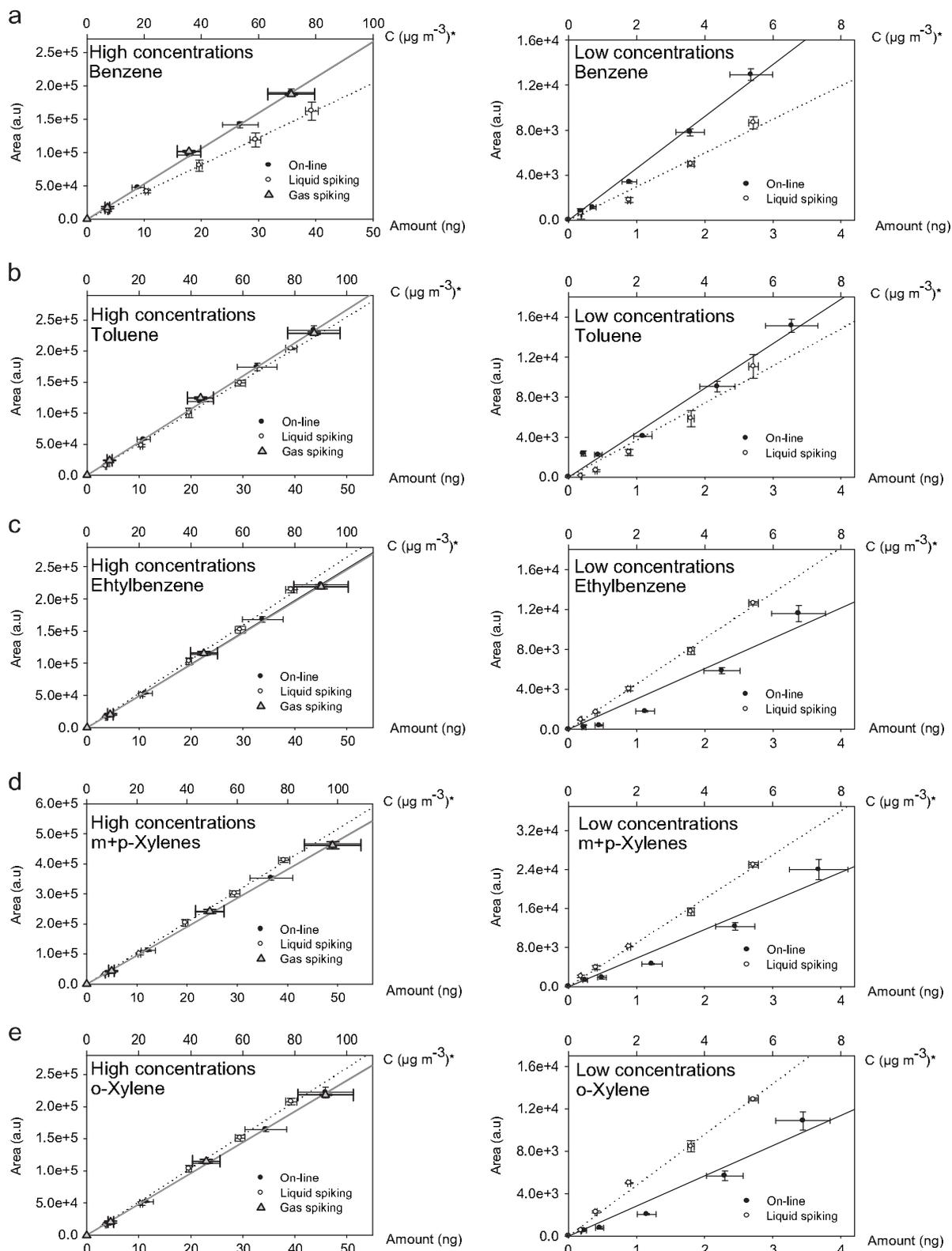


Fig. 6. Comparison between calibration curves obtained in ATD–GC–FID for on-line and for 2-stage-desorb injection modes. The left plot corresponds to 4–50 ng range while the right scale is the calibration curve obtained for low concentrations (0–4 ng range). The black solid line represents the linear regression for the on-line mode, the gray line represents gas spiking and the dotted line represents liquid spiking: (a) benzene, (b) toluene, (c) ethylbenzene, (d) m+p-Xylenes, and (e) o-Xylene. *Concentrations in $\mu\text{g m}^{-3}$ for a sampled volume of 500 mL.

CarbopackTMB cartridge and further analyzed in GC–FID with the 2-stage-desorb mode of ATD (see Fig. 6). Both gas spiking and on-line curves show a perfect agreement for the 3 investigated high concentrations. By contrast with on-line calibrations, a good linearity for the 2-stage-desorb mode is observed even for low concentrations for liquid or gas spiking. As a consequence, 2-stage-desorb mode seems to be more appropriate to quantify BTEX level exposure at sub-ppb level. For instance, to monitor benzene in indoor air and especially with regard to its European Commission guideline, it is preferable to sample air on cartridges than in canisters and to perform calibration with liquid cartridge spiking to determine precisely if the recommended limit of exposure of 1.6 ppb is respected.

3.3.2. Limits of detection

The results presented in Table 2 confirm all the conclusions mentioned above for the on-line injection mode concerning the detectors. ATD–GC–MS in the SIM mode with LOD varying between 2 and 12 pg depending on the compound is significantly more sensitive than the two others, i.e. ATD–GC–MS in full scan mode (32–207 pg) and ATD–GC–FID (106–164 pg).

Again, the higher LOD for benzene and toluene can be explained by the presence of impurities from methanol (blank) co-eluting with these two species when analysis was performed by either ATD–GC–FID or ATD–GC–MS in the full scan mode. Interfering peaks were minimized when the analysis was realized by ATD–GC–MS in the SIM mode because detection was done on one specific ion for benzene and toluene which was probably absent in the impurities mass spectra. In addition, the higher LOD for ATD–GC–FID and MS in the full scan mode could also come from a lower sensitivity of the method using scan.

The LOD (in pg) obtained in the 2-stage-desorb injection mode are in the same order of magnitude than those determined in on-line injection mode (in brackets): ATD–GC–FID, 106–163 pg (81–190 pg); ATD–GC–MS in full scan, 32–207 pg (19–93 pg); ATD–GC–MS in SIM mode, 2–12 pg (3–16 pg).

4. Conclusion

This study compared the performances of several analytical techniques applied to the quantification of the BTEX mixture in air. One technique was a transportable GC–PID. The two others are ATD-based systems coupled to either a GC–FID or a GC–MS.

This study reveals that the transportable GC–PID is the most sensitive technique when the injected amount (in pg) of sample is considered. GC–PID allows also an efficient separation and quantification of the 6 BTEX compounds in 12 min.

However, the ATD-based systems permit to reach comparable or better LOD in ppb than those determined by GC–PID (58 ppt for benzene for example) when their air sampling volume reaches 500 mL, as illustrated for benzene in the on-line mode (in units of ppt): 85 (ATD–GC–FID), 22 (ATD–GC–MS in the full scan mode), and 7 (ATD–GC–MS in the SIM mode). It is also the case in the 2-stage-desorb injection mode where LOD of benzene is found to be equal to 10 ppt (ATD–GC–FID), 11 ppt (ATD–GC–MS in the full scan mode) and 7 ppt (ATD–GC–MS in the SIM mode). Finally, all the investigated techniques permit to reach the targeted concentration of 1.6 ppb for benzene in European indoor environments. In addition, the sampling of low volumes is more sensitive to the presence of impurities and results in higher LOD values. Therefore, the sensitivity of ATD-based methods can be enhanced by increasing the sampling volume or decreasing the outlet split of the device. Note that GC–FID showed less variability than GC–PID and above all GC–MS resulting in achieving quantification on FID and

qualitative analysis on MS detector even if using both methodologies to analyze BTEX is more time consuming.

Although sensitivity is a choice criteria there are other ways to characterize performances of these analytical instruments. As specified in the introduction, transportable analyzers are sensitive and effective but only for a few compounds. Besides, they are often heavy and need some supply. ATD-based systems are of course more time-consuming techniques but potentially allow analysis of several tens of compounds in a single run. Furthermore, the ATD-based systems enable on-line sampling, the use of adsorbent cartridge or canister as collection media for air sampling. They can be directly analyzed thanks to the ATD unit avoiding sample preparation and therefore any eventual analytes losses.

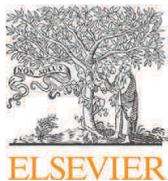
Finally, this study revealed that cartridge spiking is an appropriate alternative to on-line analysis especially to quantify BTEX at the sub-ppb level. Then, liquid cartridge spiking allows the use of liquid references that are easier to provide and have mostly a less important relative error on concentration than gas cylinder references.

References

- [1] G. Demirel, Ö. Özden, T. Doğeroğlu, E.O. Gaga, *Sci. Total Environ.* 473–474 (2014) 537–548, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.034>.
- [2] C.W. Sweet, S.J. Vermette, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 165–173, <http://dx.doi.org/10.1021/es00025a020>.
- [3] H. Guo, S.C. Lee, W.M. Li, J.J. Cao, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 73–82, [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00724-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00724-0).
- [4] L.A. Wallace, E. Pellizzari, B. Leaderer, H. Zelon, L. Sheldon, *Atmos. Environ.* 1967 21 (1987) 385–393, [http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981\(87\)90017-5](http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981(87)90017-5).
- [5] S. Sollinger, K. Levsen, G. Wünsch, *Atmos. Environ. Part B Urban Atmos.* 27 (1993) 183–192, [http://dx.doi.org/10.1016/0957-1272\(93\)90004-P](http://dx.doi.org/10.1016/0957-1272(93)90004-P).
- [6] J.L. Adgate, L.E. Eberly, C. Stroebel, E.D. Pellizzari, K. Sexton, J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol. 14 (2004) S4–S13, <http://dx.doi.org/10.1038/sj.jea.7500353>.
- [7] E. Ortiz, E. Alemón, D. Romero, J.L. Arriaga, P. Olaya, F. Guzmán, et al., *Sci. Total Environ.* 287 (2002) 241–248.
- [8] Air Quality Guidelines for Europe, 2nd ed., World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, 2000.
- [9] V. Simon, M. Baer, L. Torres, S. Olivier, M. Meybeck, J.P. Della Massa, *Sci. Total Environ.* 334–335 (2004) 177–183, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.065>.
- [10] T.T.N. Lan, P.A. Minh, *J. Environ. Sci. China* 25 (2013) 348–356.
- [11] P. Schneider, I. Gebefügi, K. Richter, G.W. Wolke, J. Schneille, H.E. Wichmann, et al., *Sci. Total Environ.* 267 (2001) 41–51.
- [12] E. Gallego, F.X. Roca, X. Guardino, M.G. Rosell, *J. Environ. Sci. China* 20 (2008) 1063–1069.
- [13] R.M. Cavalcante, M.V.F. de Andrade, R.V. Marins, L.D.M. Oliveira, *Microchem. J.* 96 (2010) 337–343, <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2010.05.014>.
- [14] H.S. Dórea, J.R.L. Bispo, K.A.S. Aragão, B.B. Cunha, S. Navickiene, J.P.H. Alves, et al., *Microchem. J.* 85 (2007) 234–238, <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2006.06.002>.
- [15] E. Woollenden, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 47 (1997) 20–36, <http://dx.doi.org/10.1080/10473289.1997.10464411>.
- [16] E. Woollenden, Thermal desorption for gas chromatography, *Gas Chromatography*, Elsevier, Amsterdam (2012) 235–289.
- [17] A. Allouch, S. Le Calvé, C.A. Serra, *Sens. Actuators B* 182 (2013) 446–452, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.03.010>.
- [18] J. Ji, C. Deng, W. Shen, X. Zhang, *Talanta* 69 (2006) 894–899, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2005.11.032>.
- [19] F.L. Dorman, J.J. Whiting, J.W. Cochran, J. Gardea-Torresdey, *Anal. Chem.* 82 (2010) 4775–4785, <http://dx.doi.org/10.1021/ac101156h>.
- [20] R.-S. Jian, Y.-S. Huang, S.-L. Lai, L.-Y. Sung, C.-J. Lu, *Microchem. J.* 108 (2013) 161–167, <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.10.016>.
- [21] J. Koziel, M. Jia, A. Khaled, J. Noah, J. Pawliszyn, *Anal. Chim. Acta.* 400 (1999) 153–162, [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00614-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00614-5).
- [22] S. Król, B. Zabiegała, J. Namiesnik, *TrAC Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 1092–1100, <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2010.05.007>.
- [23] Baseline-Mocon, Series 8900GC Application Note. BTEX in Ambient Air using a High-Sensitivity PID, (n.d.).
- [24] Environnement S.A., Analyseur de Composés Organiques Volatils (BTEX) par Chromatographie Gazeuse VOC72M, (n.d.).
- [25] E. Woollenden, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 2674–2684, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2009.12.042>.
- [26] I.E. Galbally, R.W. Gillett, J.C. Powell, S.J. Lawson, S.T. Bentley, I.A. Weeks, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 2788–2795, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.035>.
- [27] E. Rodolfo Sosa, A. Humberto Bravo, A. Violeta Mugica, A. Pablo Sanchez, L. Emma Bueno, S. Krupa, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 1038–1044, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.051>.

- [28] Compendium Method TO-14, U.S. Environmental Protection Agency: Research Triangle Park, NC, Compendium Method TO-14: "The Determination of VOCs in Ambient Air Using Summa, Passivated Canister Sampling and GC Analysis," (1988).
- [29] M.R. Ras, F. Borrull, R.M. Marcé, *TrAC Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 347–361, <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2008.10.009>.
- [30] C.-H. Wu, C.-T. Feng, Y.-S. Lo, T.-Y. Lin, J.-G. Lo, *Chemosphere* 56 (2004) 71–80, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.02.003>.
- [31] E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, G. Sánchez, P. Esplugas, *Waste Manag.* 32 (2012) 2469–2481, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.07.010>.
- [32] E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, X. Guardino, *Talanta* 81 (2010) 916–924, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2010.01.037>.
- [33] M. de Blas, M. Navazo, L. Alonso, N. Durana, J. Iza, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 5459–5469, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.08.072>.
- [34] M. Sarkhosh, A.H. Mahvi, M.R. Zare, Y. Fakhri, H.R. Shamsolahi, *Atmos. Environ.* 63 (2012) 307–312, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.09.058>.
- [35] X. Wang, G. Sheng, J. Fu, C. Chan, S.-C. Lee, L.Y. Chan, et al., *Atmos. Environ.* 36 (2002) 5141–5148, [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00640-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00640-4).
- [36] K. Liu, J. Quan, Y. Mu, Q. Zhang, J. Liu, Y. Gao, et al., *Atmos. Environ.* 73 (2013) 11–15, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.02.050>.
- [37] J. Sun, F. Guan, D. Cui, X. Chen, L. Zhang, J. Chen, *Sens. Actuators B* 188 (2013) 513–518, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.07.066>.
- [38] L.M.L. Nollet, *Chromatographic Analysis of the Environment*, third ed., Taylor & Francis Group, New York, 2005.
- [39] U. Wideqvist, V. Vesely, C. Johansson, A. Potter, E. Brorström-Lundén, K. Sjöberg, et al., *Atmos. Environ.* 37 (2003) 1963–1973, [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00029-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00029-3).
- [40] N.A. Martin, D.J. Marlow, M.H. Henderson, B.A. Goody, P.G. Quincey, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 871–879, [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)01000-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)01000-2).
- [41] J. Roukos, H. Plaisance, T. Leonardis, M. Bates, N. Locoge, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 8642–8651, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2009.10.018>.
- [42] C. Park, G.W. Schade, I. Boedeker, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 2605–2614.

**Development of a novel portable miniaturized GC
for near real-time low level detection of BTEX**



Development of a novel portable miniaturized GC for near real-time low level detection of BTEX



Rouba Nasreddine^{a,b}, Vincent Person^a, Christophe A. Serra^{b,c}, Stéphane Le Calvé^{a,*}

^a Institut de Chimie et Procédé pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES, UMR 7515 CNRS/ UdS), groupe physico-chimie de l'atmosphère, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 02, France

^b Institut Charles Sadron (ICS) – UPR 22 CNRS, groupe de Chimie Macromoléculaire de Précision (CMP), 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg, France

^c Université de Strasbourg, Ecole de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM), 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 July 2015

Received in revised form 1 September 2015

Accepted 14 September 2015

Available online 9 October 2015

Keywords:

BTEX

Miniaturized GC

Real-time analysis

PID

Indoor air

ABSTRACT

This paper reports on the development and optimization of a miniaturized GC/PID system dedicated to BTEX monitoring in near-real time conditions at ppb level. The system consists of a 6-ports valve, a capillary column and a mini-photoionization detector (PID), its final weight is around 4 kg. The system operates at very low flow rate (lower than 4 mL min⁻¹) irrespective of the carrier gas used. The device is controlled through homemade software which provides instrument control and real-time chromatograms collection. The system's performance was studied and optimized with two different carrier gases, namely hydrogen and nitrogen. The optimal experimental conditions of BTEX separation was determined according to the calculated H.E.T.P. and the total analysis time for a single run which was set to a maximum of 10 min. Using the optimal conditions, the detection limit, stability and repeatability of the analytical system were assessed. A detection limit of 1 ppb was found for benzene and toluene with both carrier gases and less than 3 ppb for other compounds of the family. A slight advantage in terms of separation was found with hydrogen especially for ethylbenzene and xylenes using the defined experimental conditions.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) are an important class of pollutants encountered in indoor air [1,2]. Some of these compounds are harmful to human health even at trace levels. Among VOCs, benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes isomers known as BTEX are of great concern. Their indoor emission sources are numerous and often caused by human activities. Cleaning products, candles [3], heaters, gas boilers [4], building materials such as paints and varnishes and places where gardening products and automotive fuels are usually stored are the main emission sources [5,6]. Among BTEX, benzene is the most dangerous due to its high carcinogenicity [7]. Consequently, in 2013, the European Union has fixed a threshold value of 5 µg m⁻³ (1.6 ppb) for benzene [8,9] in public indoor which will be decreased down to 2 µg m⁻³ (0.64 ppb) in 2018.

Various techniques are available for the determination of airborne BTEX. The most commonly used techniques are based on gas chromatography coupled to various types of detectors such as flame

ionization detector (FID), photo ionization detector (PID), mass spectrometry (MS) [10–12] or UV and IR spectroscopy [13–16]. These methods present several advantages such as a part-per-trillion (ppt) detection limit, high selectivity and high accuracy. However, these instruments are very heavy and bulky which represent the two main disadvantages for field monitoring. In addition, most of them do not provide “online” measurements but rather require sampling procedures on the field using for instance CarboPack[®] or Airtoxics[®] cartridge before analyzing the sample in the laboratory.

Open-path Fourier transform infra-red (OP-FTIR) spectroscopy and proton transfer reaction coupled to mass spectrometry (PTR-MS) are one of the techniques that could provide both a very low concentration detection and multi-chemical analysis in a near real-time mode [17–19]. However, these instruments are very bulky and very expensive. In addition, the OP-FTIR requires a long optical path (e.g. >100 m) when a very low detection limit is needed. Therefore, these instruments are rarely used for field monitoring.

To overcome these disadvantages, several kinds of portable sensors have been investigated in environmental applications. Quartz crystal microbalance (QCM), [20,21], cataluminescence sensors (CTL) [22], surface acoustic wave arrays (SAW) [23,24] and semi-conductor sensors [25,26] have recently attracted a lot

* Corresponding author.

E-mail address: slecalve@unistra.fr (S. Le Calvé).

Table 1
Weight, size and analytical characteristics of some commercial BTEX analyzers and some laboratory GC with different type of detectors.

		Weight ^a (kg)	Size length × width × height (cm)	LOD for benzene (ppb)	Carrier gas consumption ^b (mLmin ⁻¹)	Cycle time (minutes)	Sampling condition and injecting volume	References
Laboratory miniaturized gas chromatogra- phy	Portable GC/Sensor array	N/A	32 × 32 × 10	28–52 depending on polymer coat	4-(filtered dry air)	4	6 ports valve Multi bed trap (1L)	[36]
	Miniaturized GC/MOX array	N/A	N/A	0.1	15-(filtered ambient air)	60	2 commercial 3-way valves + Preconcentrator (2.75 L)	[37]
	Miniaturized GC/micro fabricated quartz crystal tuning forks	N/A	N/A	10,000	8-(filtered ambient air)	4	Online sampling	[38]
	μGC/μTCD MEMS technology	N/A	N/A	5000	2-(hydrogen)	3	6 ports valve Sampling loop (500 μL)	[39]
	Compact GC/PID	3	30 × 17 × 8	0.02	21-(purified ambient air)	15	Preconcentrator Multi bed trap (1L)	[40]
	μGC/μTCD MEMS technology	1.8	30 × 15 × 10	30	3-(helium)	4	Preconcentrator Single trap	[41]
Commercial analyzers	Miniaturized GC/PID	3	38 × 30 × 15	<1	2.5–3.5 (N ₂ or H ₂)	10	Without any preconcentration step	This work
	GC/PID 8900® Baseline	13.6	44 × 38 × 24	0.05	21 (N ₂ , 6.0)	12	10 ports valve Sampling loop (300 μL)	[42]
	airTOXICBTXPID®	20	48 × 60 × 22	0.01	54 (N ₂ , 5.0)	15	Single adsorbent trap (20–240 mL)	[43]
	Chromatotec VOC72M®	13	48 × 60 × 13	0.01	15 (N ₂ , 5.0)	15	Single adsorbent trap (50 mL)	[44]
	Environment SA Synspec GC955-600®	19	44 × 39 × 22	0.03	6 (N ₂ , 5.0)	15	10 ports valve Single adsorbent trap (sampling volume N/A)	[45]
	BTX Analyser Enviro Technology Services PetroPro Portable Gas Chromatograph IFICON	6.6	33 × 27 × 13	50	1150 (ultra pure air)	7	N/A	[46]

^a It corresponds only to the instrument weight and does not refer to the total weight of the operating system, i.e. it does not include any gas cylinder or generator.

^b All mentioned commercial analyzers use pure gases as carrier gas (Nitrogen 5.0 or 6.0 for baseline).

N/A, information not available.

of interest. Indeed, they provide a very fast response (less than 1 min) because of the high interaction between pollutants and the sensitive layer of the sensor [26]. Additionally, they are highly portable and perform a continuous monitoring of BTEX. In spite of their advantages, these chemical sensors are complicated to handle, and they have lack in sensitivity with detection limit ranging between few hundred of ppb to ppm and low specificity. Furthermore, they are not sufficiently stable to be used over a long period. For example, polymer-based sensors can suffer from moisture interference. In case of metal oxides sensors, the operating temperature needed for detection is high (300–400 °C) which leads to analytes oxidation thus causing a shifting of signal in time.

Many attempts were made to develop cheap, portable, rapid and highly sensitive BTEX analyzers [27–32]. Analyzers based on UV-visible spectroscopy are actively studied at the moment [27,33–35]. The most developed UV-analyzer was reported by Ueno et al. [34]. According to the authors, the system operates as follows: pre-concentration of ambient air sampled on mesoporous materials, flashed desorption and detection using UV-visible spectroscopy. However, the obtained detection limit of 10 ppb for benzene is still too high regarding the guideline values for indoor air concentrations [9].

Currently, considerable research efforts have been made in the development of micro gas chromatography for online BTEX detection. Griffin 460® (FLIR systems, Inc. USA) is an example of such GC/MS which could be used for online monitoring according to the manufacturer's specifications. But even if a high sensitivity (ppt to ppb level) is claimed, the weight of the instrument which is around 44 kg remains a severe limitation.

Many portable laboratory miniaturized GCs equipped with different kind of detectors have been recently reported [36–41] (see Table 1). Their gas consumption ranged between 2 mLmin⁻¹ for those based on MEMS technology and 21 mLmin⁻¹ for the GC equipped with PID. Their detection limit varied between 0.02 ppb and 10 ppm depending on the detector. On the other hand, commercial analyzers for online BTEX detection are also available (see Table 1).

GC/PID 8900® [42] (Baseline mocon-USA), airTOXIC BTX PID® [43] (Chromatotec-France), VOC 72M® [44] (Environment SA – France), Synspec GC955-600® [45] (Envri Technology, UK) and PetroPRO™ [46] (INFICON, Switzerland) are some examples of commercial transportable GC/PID. All the aforementioned analyzers are very sensitive (limit detection in sub ppb levels) and provide an answer in near real time (6–15 min). Despite their remarkable performances, these instruments are still moderately portable because of their weight (ca. 13 to 20 kg) and the need of a large and heavy gas cylinder for their operation. Thus a B10 cylinder would be used only during 28 days because of the gas carrier or make-up gas flow rates that could reach 50 mL min⁻¹.

If miniaturized GC/PID remains one of the most promising options for indoor air BTEX detection, the large gas consumption is still a severe drawback. To that extent, the aim of our study was to develop a novel portable miniaturized GC system able to detect BTEX concentrations lower than few ppb. The system should operate with a very low carrier gas flow rate (less than 5 mLmin⁻¹) which means that a B10 cylinder would allow 277 days of operation. And finally, the time resolution should be less than 15 min and the miniaturized GC's weight should not exceed 5 kg including gas cylinder.

2. Materials and methods

The system operates according to three steps: (i) sampling, (ii) separation and (iii) detection. Each step has been studied and optimized using two different carrier gases in isocratic mode. No make-up gas neither temperature ramp was needed to separate the BTEX. The instrument was controlled by a homemade software running under a windows operating system. More details about each analytical component will be given in the following sections.

2.1. Sampling module

The sampling module consists in a mass flow controller (MFC 3) with a dynamic range of 0–100 mL min⁻¹ purchased from Bronkhorst (Montigny les Cormeilles, France) which is placed before a mini-diaphragm air pump (270 EC, Schwarzer, Germany) connected to a solenoid 6 ports valve. The latter is a polyether ether ketone (PEEK) 1/16" valve (MTV-6LL-N32UF-1, Takasago, Japan) and its inlet pressure operation is limited to 5 bars. This valve is equipped with a PEEK 200 μ L sampling loop (CHEMINERT, Interchim, France) and connected to the gas feed lines with a Teflon tubing (0.5 mm ID \times 1/16" OD) purchased from Interchim (France). A capillary column (see Section 2.2) is directly connected to the valve in order to reduce the dead volume. The sampling volume of the loop has been chosen based on tests made with different volumes of 20, 50 and 200 μ L (see Section 3.1).

2.2. Separation module

A 20-m long low polar fused capillary column (0.18 mm ID \times 0.74 mm OD, Rxi-624 stationary phase, 1 μ m film thickness, Perkin Elmer) is used in this prototype. The column is coiled into a small circle of 7.5 cm diameter inside a 10 cm \times 10 cm \times 1 cm

aluminum plate. The column is heated-up with an electrical resistor equipped with a k-type thermocouple placed near the hot-plate resistor under the column. The oven temperature is controlled by a commercial temperature controller (Cal 3300, Farnell). The column is covered by a 2 cm of cork for thermal insulation. All analyses are performed at constant temperature.

The carrier gas flow rate inside the analytical system is insured by a pressure controller placed at the column input. It operates in the range of 0–8 bar with 0.05% uncertainty on full scale and an accuracy 0.4% on reading value obtained from Bronkhorst (Montigny les Cormeilles, France).

2.3. Detection module

The detector used in our system is a commercially available plug-in mini-PID unit (piD-TECH@plus white, Baseline MOCON, CO, USA). The PID detector is equipped with a high performance 10.6 eV ultra-violet lamp providing a full ionization of pollutants which have an ionization potential under 10.6 eV such as BTEX. The detector was purchased with a piD-TECH enclosure comprising from two different parts. The first one houses the mini-PID and has 1/4-28 UNF sample inlet and outlet ports. The second part is a threaded cap for easy mounting and is linked to a specific electronic card provided by the supplier in order to recover and to amplify the signal. The entire system is installed inside a homemade small metal box (7.5 cm \times 4.5 cm \times 2 cm) to create a Faraday shield for reducing the external electromagnetic noise. At the outlet of the detector, a 20 mL min⁻¹ flow controller is installed to measure the flow passing through the analytical instrument.

2.4. System integration and instrument operation

Fig. 1 represents a schematic drawing of the developed system. It operates according to two consecutive steps depending upon the

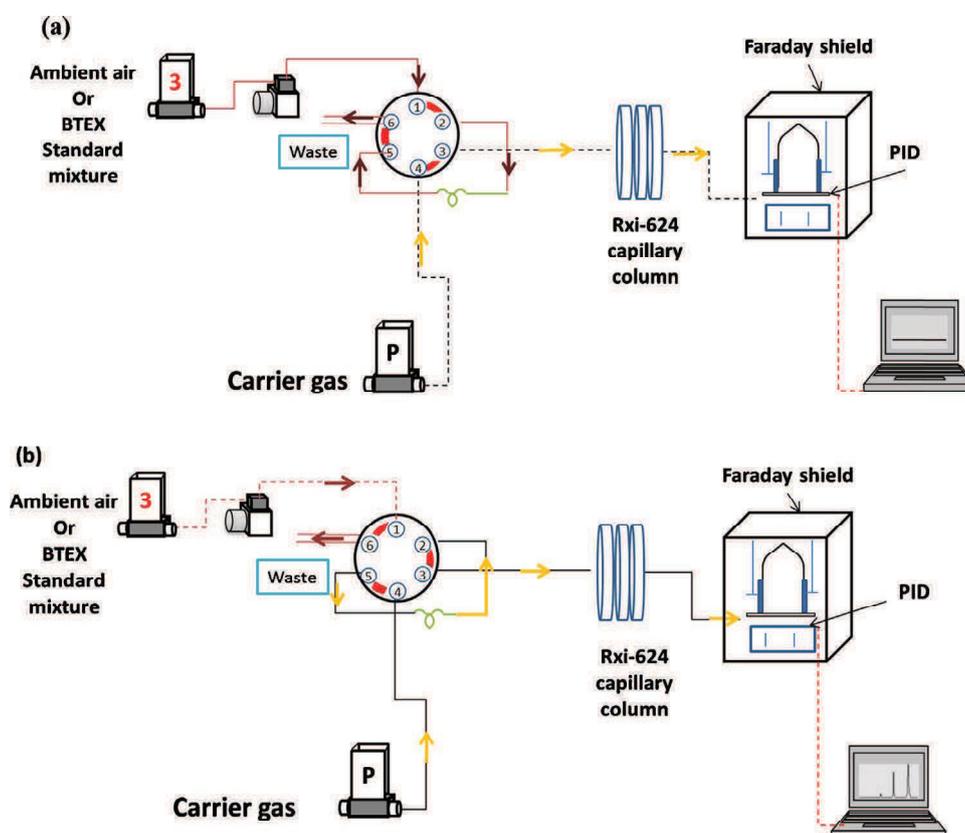


Fig. 1. Schematic drawing of the BTEX micro-device operating principle (a) sampling mode (b) analysis mode.

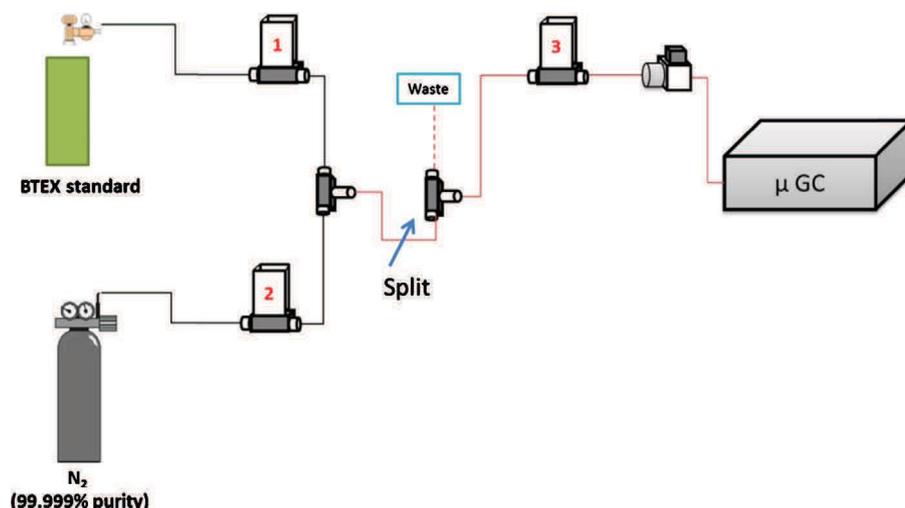


Fig. 2. Experimental setup used to generate different BTEX concentrations. MFCs 1 and 2 are used to generate the BTEX concentration, MFC 3 is used to have a constant flow rate inside the sampling loop.

solenoid 6 ports valve position: Sampling (Fig. 1a) and injection (Fig. 1b). The transition between the two positions is automatically controlled by the software.

During the sampling step, the 6 ports valve is unpowered (position 1); the ambient air or the standard mixture is sampled into the loop at a constant flow rate of 10 mL min^{-1} for few minutes. At the same time, the carrier gas is continuously passing through the column and the detector at a constant flow rate defined by the pressure controller (Fig. 1a). Once the sampling step is completed, the 6 ports valve is switched ON (position 2) and then the carrier gas passes through the sampling loop to carry the sampled gas into the capillary column where it is separated before being detected by the photoionization detector (Fig. 1b).

The software for real time chromatograms and for miniaturized GC parameter settings (sampling time, number of acquisitions, holding time for injection) is written using C#. The software can run on any type of windows operating system and provide real time chromatograms with automatic integration and concentration calculation. The analytical instrument operates in isocratic mode, the temperature is predefined before any analysis and no ramp is needed. In order to determine the best experimental conditions for separation, several parameters have been investigated: the nature of the carrier gas and its flow rate, the oven temperature and the sampling loop volume.

2.5. Experimental calibration setup

The setup used for gaseous BTEX generation is presented in Fig. 2. Different BTEX concentrations were generated using a certified gas mixture of BTEX purchased from Messer (Puteaux, France). The initial concentration for each compound was 100 ppb with 10% uncertainty. The concentrations used for calibration curves were obtained after dilution with nitrogen (99.999% purity) using mass flow controllers 1 and 2 obtained from Bronkhorst (Montigny les Cormeilles, France). The dynamic range of mass flow controllers were $0\text{--}100\text{ mL min}^{-1}$ (MFC1) for nitrogen and $0\text{--}30\text{ mL min}^{-1}$ for BTEX (MFC 2) which allow generating different concentrations in the range 2–100 ppb at a total flow rate of 100 mL min^{-1} . These MFCs present an uncertainty of 0.1% on full scale and an accuracy of 0.4% on the measured value, which will be taken into account in the evaluation of the uncertainty on the generated gaseous concentration of BTEX.

The concentrations were generated at a total rate of 100 mL min^{-1} . Only 10 mL min^{-1} of generated gas flow was

pumped through the loop using an outlet split. Using the same experimental calibration setup, the system's accuracy in ppb level was evaluated with three different concentrations of BTEX.

3. Results and discussion

Different series of experiments were conducted to optimize the separation and the detection of BTEX. We have specifically studied the following parameters: the nature and the flow rate of the carrier gas, the oven temperature and the sampling loop volume. The carrier gas flow rate was varied by changing the pressure at the column entrance through the pressure controller. For the sampling loop, three different volumes were tested in order to determine the best one leading to a detection limit lower than 1 ppb for benzene. In addition, two carrier gases were tested namely nitrogen and hydrogen. For the first one, a 99.999% purity nitrogen cylinder was used (Messer, Puteaux, France). For the second one, it was generated at 99.999% purity from a hydrogen generator purchased from PEUS instruments, Germany. The milli Q water needed for the hydrogen generator was obtained using Millipore Milli Q[®] (an ultrapure water purifier purchased from Merck KGaA, Darmstadt, Germany).

These two carrier gases were tested at different flow rates varying between 0.5 and 3.5 mL min^{-1} and at different oven temperatures ranging from 60 to 100°C .

3.1. Sampling loop volume

Three sampling loop volumes of 20, 50 and $200\ \mu\text{L}$ were tested in order to determine the most appropriate one for our analytical method. Using nitrogen as carrier gas at 2.0 mL min^{-1} and 70°C , these sampling volumes were tested with 20 ppb of standard BTEX generated according to the procedure already detailed in Section 2.5. Fig. 3 represents BTEX separation over RXi 624[®] capillary column using nitrogen as carrier gas at 2.0 mL min^{-1} and at 70°C . The BTEX appears according to their ebullition temperature which means benzene (80.1°C) appears first followed by toluene (110.6°C), then ethylbenzene (136.2°C), meta and para xylenes (138.2 and 139.1°C , respectively) which are co-eluted and finally ortho xylene (144.3°C).

The choice of the best sampling loop was based on the detection limits obtained for benzene and toluene. The aim was to determine the lowest sampling volume which provided 1 ppb as detection limit for benzene and for toluene. Table 2 presents the detection

Table 2Detection limit obtained from different sampling loop volumes using nitrogen as carrier gas at 2.0 mL min⁻¹ and 70 °C.

Compounds	LOD (ppb) with 20 µL	LOD (ppb) with 50 µL	LOD (ppb) with 200 µL
benzene	5.00	1.88	0.76
toluene	6.43	2.81	1.17
ethylbenzene	8.57	4.19	2.28
m and p-xylenes	10.00	4.39	2.78
o-xylene	11.25	5.46	3.21

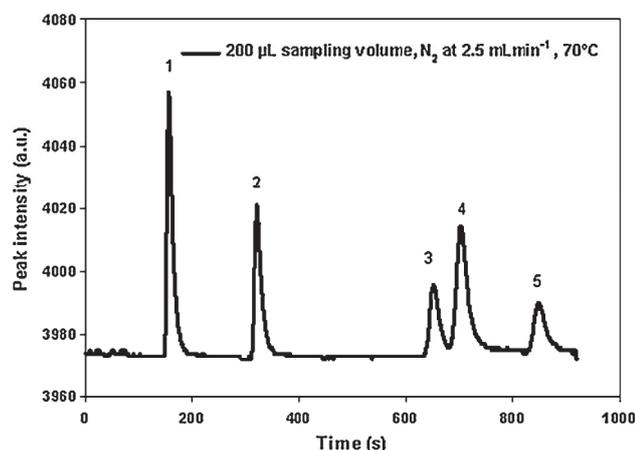


Fig. 3. Chromatogram of 20 ppb of BTEX separated on RXi-624® capillary column using 200 µL as sampling loop. The separation was carried out using 2.5 mL min⁻¹ of nitrogen as carrier gas at 70 °C. The order of elution is an increasing function of BTEX ebullition temperature. (1) Benzene, (2) toluene, (3) ethylbenzene, (4) m + p-xylene co-eluted and (5) o-xylene.

limits calculated with the tested sampling loop. Every concentration was injected 3 times and the detection limit was obtained using the signal over noise method ($S/N=3$).

As shown in Table 2, the detection limit decreases when the sampling volume increases from 20 to 200 µL according to the amount of BTEX injected in the analytical system. The required detection limit of 1 ppb for benzene was only reached with a sampling loop of 200 µL. Therefore the further optimization of the analytical instrument was conducted with a 200 µL sampling loop.

3.2. Carrier gas flow rate and oven temperature

The carrier gas flow rate and the temperature are the main parameters affecting the BTEX separation. In order to optimize the separation of BTEX compounds on RXi-624®, we defined the best flow rate of the carrier gas and the best oven temperature and coupled the two parameters in order to have a full separation in less than 10 min. In this context, many experiments were performed at a constant temperature with 20 ppb of BTEX; the flow rate was changed between 0.5 and 3.5 mL min⁻¹ for both carrier gases. The tested temperatures were 60, 70, 80, and 100 °C. For each couple (flow rate/temperature), the plate number (N) was calculated using the area height method (Eq. (1)) while the height equivalent to a theoretical plate (H.E.T.P.) was determined according to Eq. (2).

$$N = 16 \times \left[\frac{h_p \times t_r}{A} \right]^2 \quad (1)$$

$$\text{H.E.T.P.} = L/N = L \times \frac{1}{16} \left(\frac{A}{h_p \times t_r} \right)^2 \quad (2)$$

where:

h_p is the peak height (a.u.).

t_r is the retention time (seconds).

A is the peak area (a.u.).

L is the column length (m).

The capillary column efficiency for a given family of organic compounds is determined using the plate number (N) which should be the highest one in the defined experimental conditions according to Golay theory [47]. Besides, the effect of flow rate on the column efficiency is usually shown by plotting H.E.T.P. versus flow rate (or linear velocity). Note that the H.E.T.P. curve exhibits a minimum value which occurs at the optimum flow rate. Taking into account the optimum flow rate determined, a better separation is obtained for BTEX with shorter analysis time and higher sensitivities [48].

In this context, for each BTEX compound, H.E.T.P. was plotted versus the flow rate for every tested temperature and for both carrier gases. Fig. 4 shows the results obtained for benzene and toluene.

It is noticeable that regardless of the BTEX, the temperature and the nature of carrier gas, H.E.T.P. decreases when the carrier gas flow rate decreases so that the minimum H.E.T.P. could not be reached. Thus the smallest H.E.T.P. than can be experimentally obtained would have been for the lowest gas flow rate, 0.5 and 0.7 mL min⁻¹ for N₂ and H₂, respectively (Fig. 4 and S1.1). However, in such conditions, the time of analysis was higher than the desired value of 10 min even for the highest temperature, i.e. 100 °C. Moreover, regardless of the temperature and the nature of the carrier gas, a flow rate lower than 0.5 mL min⁻¹ (0.23 mL min⁻¹ for example) could not provide a stable detector baseline. This instability is probably due to the detector inherent characteristics. This latter requires a minimal flow rate of 0.5 mL min⁻¹ to work properly. Therefore, to determine the best couple (flow rate/temperature), the minimum value of H.E.T.P. was sought only for total analysis times around 10 min. For each temperature, a flow rate was selected based on the total analysis time with threshold value set between 650 and 550 s. Table 3 represents the selected flow rates, their corresponding pressures at the column entrance and the total analysis time obtained at different temperatures for both carrier gases.

As shown in Table 3, 60 °C could not provide a full analysis in less than 600 s using nitrogen as carrier gas due to the pressure at the column entrance which was limited to 4.6 bars according to the recommendation of the 6 ports valve manufacturer. At 70 °C using N₂, even with using the maximal pressure of 4.6 bars, the analysis time is slightly higher than 650 s. For all other experimental conditions reported in Table 3, there is at least a column entrance pressure and a carrier gas flow rate which allow a total analysis time of less than 10 min. It should be noted that at temperature higher than 100 °C for both carrier gases, a total co-elution is observed even at very low flow rates (<1.5 mL min⁻¹). In order to make a selection among the variety of the selected couples (temperature and flow rates reported in Table 3), flow rates and their corresponding H.E.T.P. were plotted versus temperature as illustrated in Fig. 5.

Fig. 5 shows that higher temperatures such as 100 °C are not convenient because the calculated H.E.T.P. were the highest for both carrier gases. For nitrogen, H.E.T.P. is minimum at 80 °C and for 2.5 mL min⁻¹ indicating the best optimized chromatographic separation for benzene (Fig. 5a) and toluene (Fig. 5b) and for other

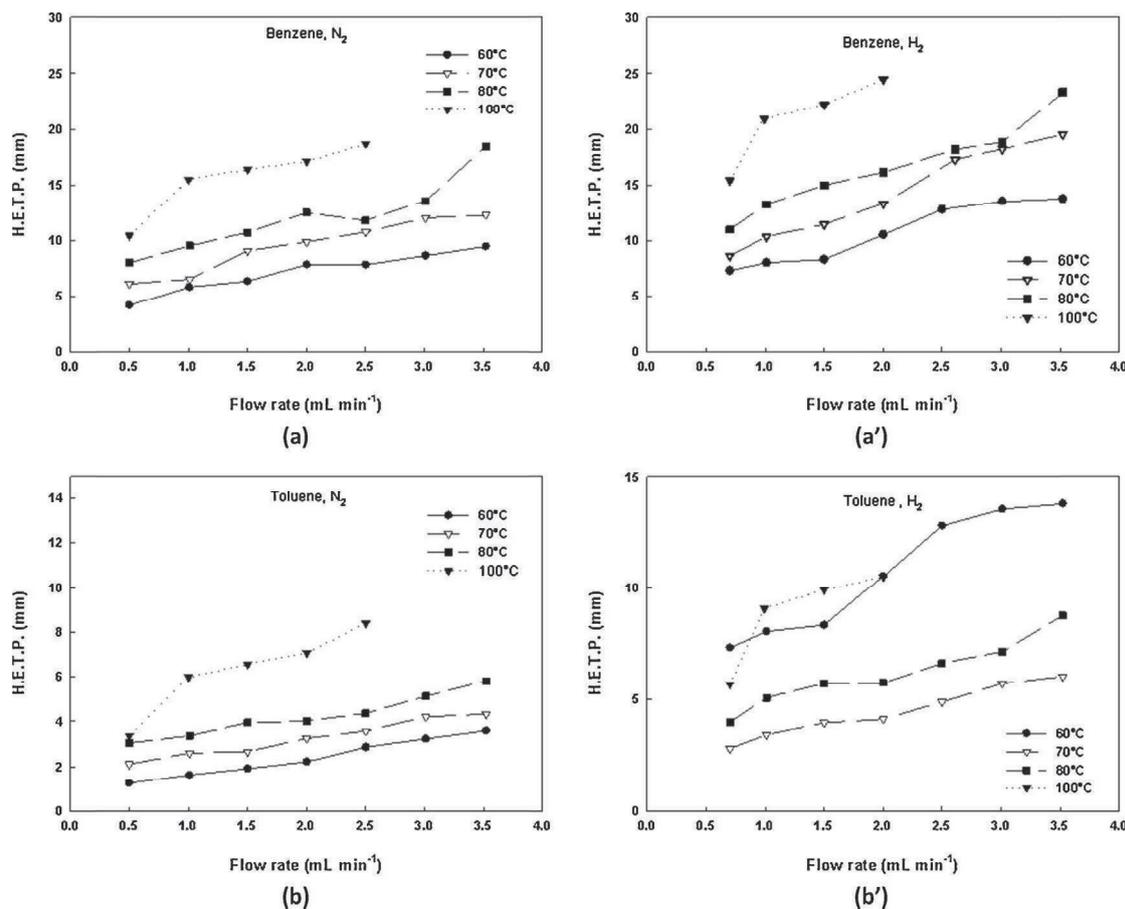


Fig. 4. Benzene (a, a') and toluene (b, b') H.E.T.P. for nitrogen (a, b) and hydrogen (a', b') gas carrier operated at different flow rates and temperatures.

Table 3

Pressure at column entrance and total analysis times for different gas carrier flow rates and temperatures.

Temperature (°C)	Nitrogen			Hydrogen		
	Flow rate (mL min ⁻¹)	Pressure (bar)	Analysis time (seconds)	Flow rate (mL min ⁻¹)	Pressure (bar)	Analysis time (seconds)
60	3.52	4.58	850	3.52	3.37	600
70	3.53	4.63	660	2.61	2.95	600
80	–	–	–	3.01	3.18	550
	2.49	4.01	650	1.51	2.38	650
100	3.01	4.39	550	2.01	2.68	550
	1.01	3.25	570	0.99	2.06	560

BTEX compounds (Fig. SI. II). In case of hydrogen, H.E.T.P. is more or less constant between 60 and 80° whatever the flow rates. Moreover, a separation carried out at 60°C and 3.5 mL min⁻¹ could be considered as the best choice for both BTEX (Fig. 5 a' and b').

3.3. Stability of our analytical instrument/Repeatability

The system repeatability was determined according to the following method: three BTEX concentrations were chosen for the repeatability test, i.e. 5, 20 and 50 ppb. Each concentration was injected 20 consecutive times in the analytical instrument at the same day using the optimal defined conditions (see Section 3.2) obtained with both carrier gases.

Fig. 6 shows the detector response for BTEX separation of the aforementioned concentrations depending on the nature of the carrier gas.

The retention time (t_r) and response peak areas were measured over 20 replicates for each concentration with both carrier gases. Fig. 7 represents the results of both parameters for 50 ppb of BTEX

as an example. As shown in Fig. 7, the retention times for all BTEX were very stable and varied less than 2.7 and 3.5% for nitrogen and hydrogen, respectively. The corresponding mean peak areas were 2643.3, 2246.4, 1388.8, 3489.4 and 1345 a.u. with nitrogen and 1730.6, 1943.2, 1531.3, 3670.5 and 1461.1 a.u. with hydrogen for benzene, toluene, ethylbenzene, m+p-xylenes and o-xylene, respectively. The mean peak areas for benzene and toluene were higher with nitrogen than those obtained with hydrogen while the mean peak areas of ethylbenzene, m+p-xylenes and o-xylene were higher with hydrogen. This result indicates that hydrogen present a slight advantage regarding to nitrogen for BTEX separation.

3.4. Calibration curves

Once the system stability and repeatability were evaluated, the miniaturized GC's calibrations were performed with six different gaseous concentrations of standard BTEX mixtures using the optimal conditions already defined for both carrier gases i.e. 2.5 mL min⁻¹ at 80°C and 3.5 mL min⁻¹ at 60°C for N₂ and H₂,

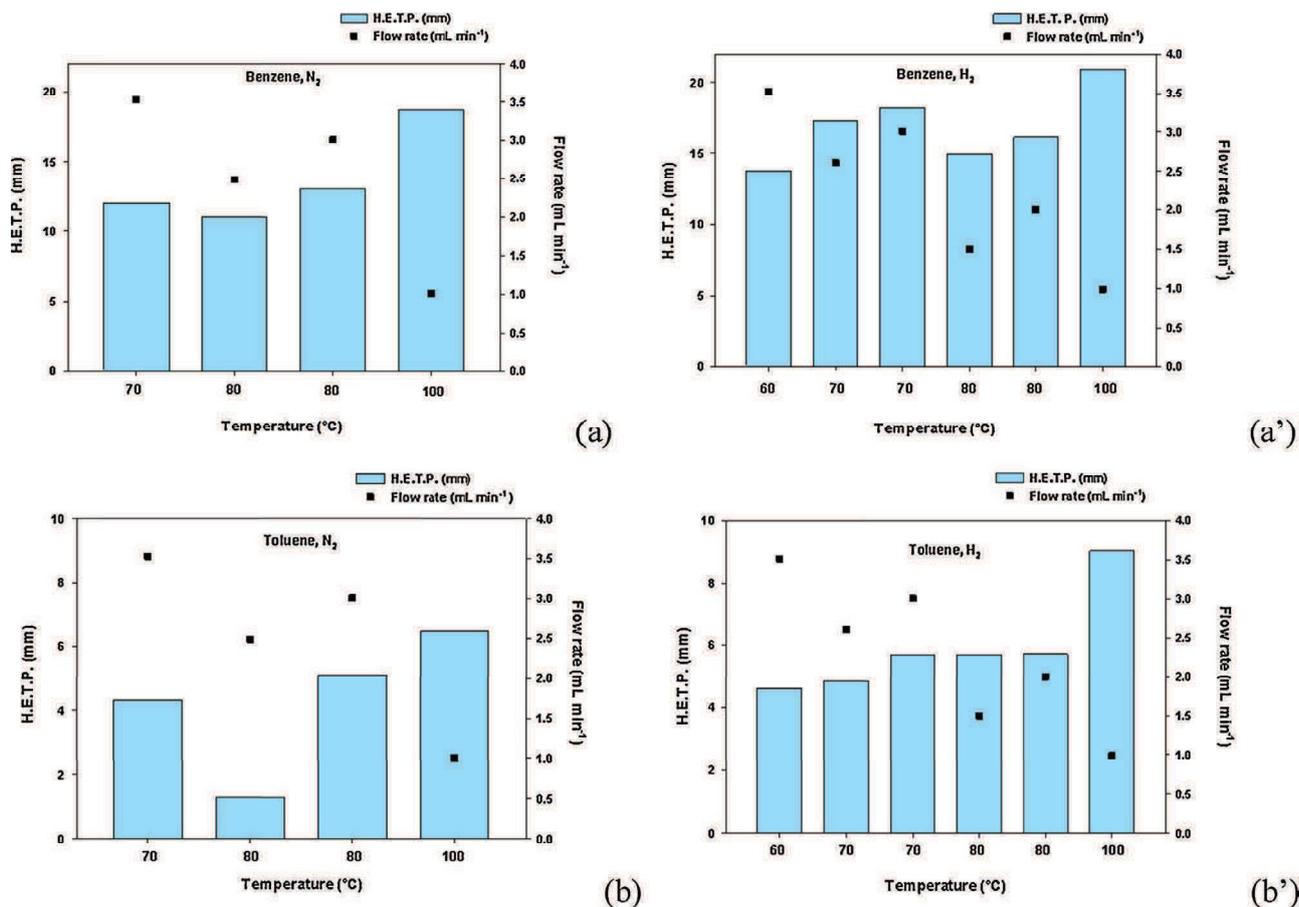


Fig. 5. Carrier gas flow rates and their corresponding H.E.T.P. versus temperature enabling benzene (a, a') and toluene (b, b') separation in less than 10 min for nitrogen (a and b) and hydrogen (a' and b').

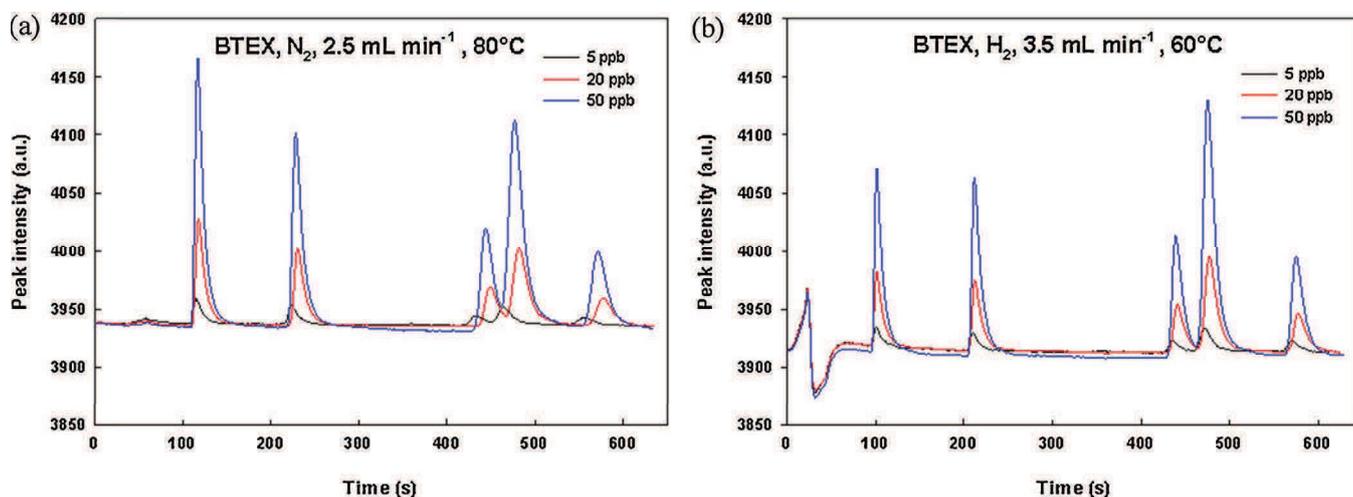


Fig. 6. Example of chromatograms of 5, 20 and 50 ppb of BTEX separated on RXI-624[®] capillary column using (a) nitrogen and (b) hydrogen as carrier gases in the optimized conditions.

respectively. The concentrations ranged between 2 and 100 ppb and analyses were performed in triplicates. For each BTEX compound, calibration curves were established by plotting the mean peak area versus their corresponding injected gaseous concentration. All calibration equations and retention times (t_r) are listed in Table 4.

The calibration curves obtained with both nitrogen and hydrogen are shown in Fig. 8. The vertical error bars represent the

standard deviation of the triplicates of peak areas. The horizontal ones represent the uncertainty evaluated on concentration generation which depends on the uncertainty of BTEX initial concentration and the accuracy of the mass flow controllers used for dilution. The calibration curves were highly linear in the studied concentration range. The correlation coefficients R^2 were high for all BTEX and for both carrier gases and varied between 0.9965 and 0.9991. The slopes obtained with hydrogen are slightly higher

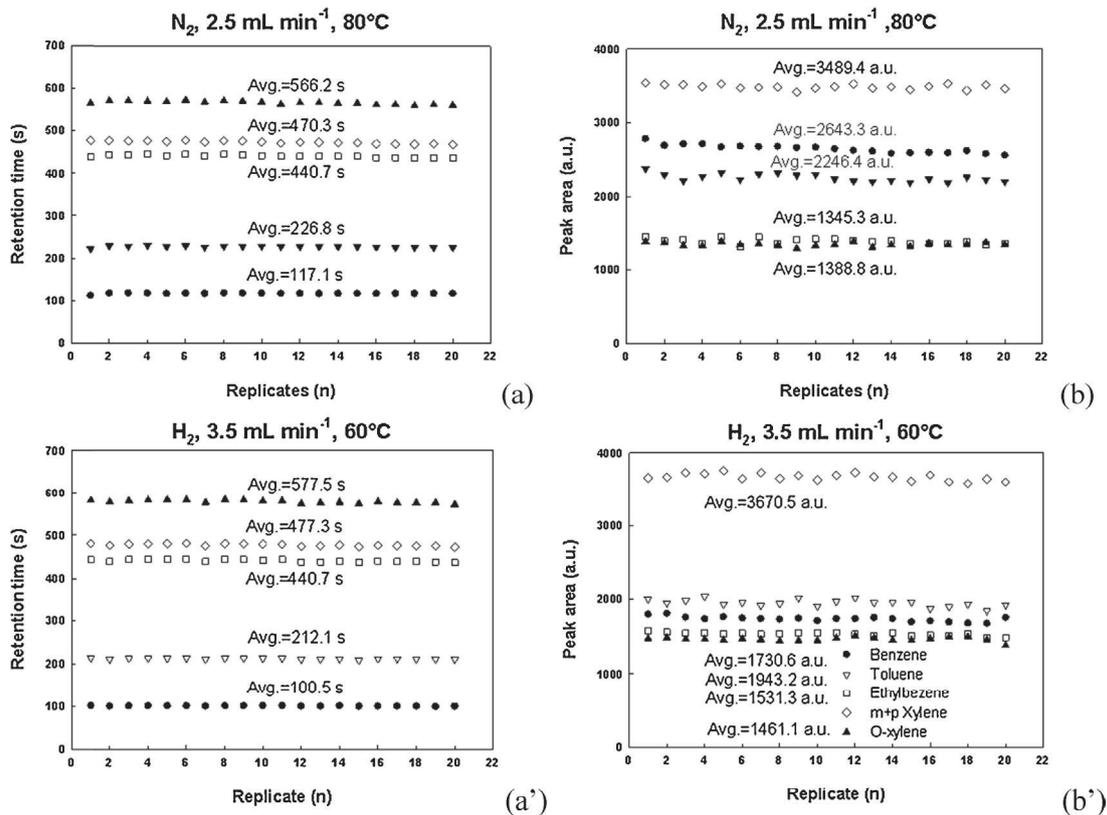


Fig. 7. Stability test of our miniaturized-GC obtained for 20 consecutive replicates. (a,a') retention time; (b,b') peak areas of (● benzene, ▼ toluene, □ ethylbenzene, ◇ m + p-xylenes and ▲ o-xylene) with (a, b) N_2 , 80°C , 2.5 mL min^{-1} and (a', b') H_2 , 60°C , 3.5 mL min^{-1} as carrier gases.

Table 4

Equations of calibration curves, linearity and detection limits of BTEX using nitrogen and hydrogen as carrier gases in optimal conditions.

Compounds	2.5 mL min^{-1} of nitrogen at 80°C					3.5 mL min^{-1} hydrogen at 60°C				
	t_r (s)	Calibration equation	R^2	LOD (ppb) ^a	LOD (pg) ^b	t_r (s)	Calibration equation	R^2	LOD (ppb) ^a	LOD (pg) ^b
benzene	117	$Y=47.84x$	0.9997	0.72	0.51	100	$Y=34.14x$	0.9999	0.96	0.68
toluene	228	$Y=37.08x$	0.9995	1.16	1.03	211	$Y=37.15x$	0.9999	0.98	0.87
ethylbenzene	445	$Y=22.32x$	0.9955	2.10	1.80	440	$Y=29.68x$	0.9999	1.42	1.23
m and p-Xylene	477	$Y=25.13x$	0.9985	1.40	2.68	476	$Y=34.29x$	0.9984	0.76	1.48
o-xylene	572	$Y=19.44x$	0.9974	2.63	2.37	575	$Y=27.19x$	0.9997	1.76	1.59

^a LOD (ppb) = $(3 \times \text{lowest injected concentration}) / (S/N \text{ of the lowest injected concentration, i.e. 2 or 5 ppb})$.

^b LOD (pg) = $[\text{LOD (ppb)} \times \text{Molar mass (g mol}^{-1}) \times V (\text{sampling loop in } \mu\text{L}) \times 10^6] / (\text{Molar volume in } \mu\text{L mol}^{-1})$.

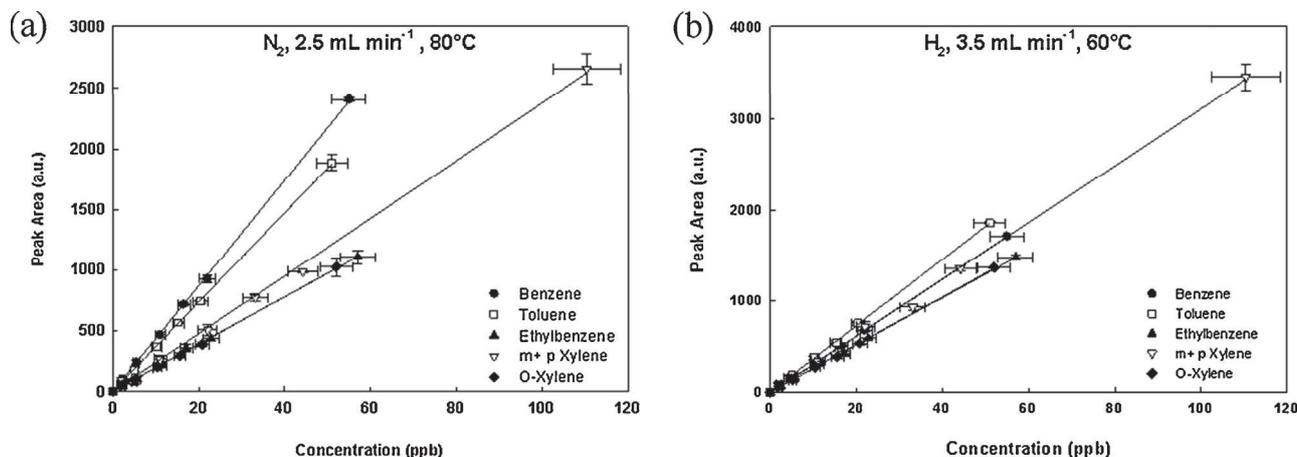


Fig. 8. Calibration curves obtained with (a) 2.5 mL min^{-1} of N_2 at 80°C , (b) 3.5 mL min^{-1} of H_2 at 60°C . The vertical error bars are the standard deviation of triplicates of areas while the horizontal ones represent the errors on the generated concentrations. These latter depend on the accuracy of the flow meter controllers and the initial uncertainty of the BTEX standard cylinder.

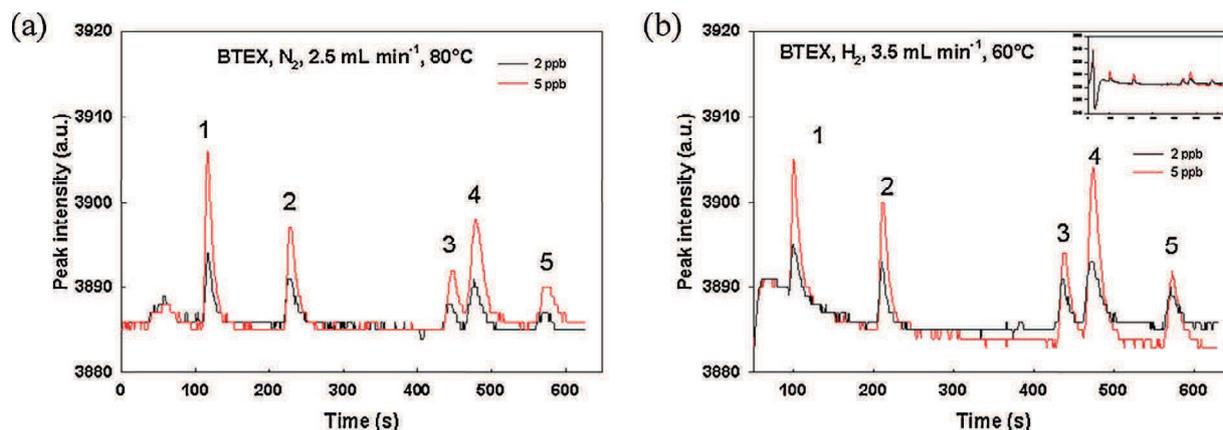


Fig. 9. Chromatograms of 2.0 and 5.0 ppb for BTEX obtained with (a) nitrogen and (b) hydrogen for (1) benzene, (2) toluene, (3) ethylbenzene, (4) m + p-xylenes and (5) o-xylene. Inset in graph (b) shows the original plot presenting a perturbation at the early stage of the elution.

than those found for nitrogen especially for ethylbenzene and for xylenes.

3.5. Detection limits

The detection limits of the system were calculated using signal to noise method ($S/N=3$) for both carrier gases and for each compound (see Table 4). The detection limits ranged respectively between 0.51 and 2.37 pg for benzene (0.72 ppb) and o-xylene (2.63 ppb) with nitrogen and from 0.68 to 1.59 pg for benzene (0.96 ppb) and o-xylene (1.76 ppb) with hydrogen. Fig. 9 shows chromatograms for 2 and 5 ppb BTEX mixtures with nitrogen and hydrogen (b). For those obtained with hydrogen (inset Fig. 9b), a perturbation is observed at the beginning of the chromatogram which is due to the difference of gases nature used for sample dilution (N_2) and for elution (H_2). As illustrated in (Fig. 9a), o-xylene (5) could not be clearly detected at 2 ppb with nitrogen because of the signal-to-noise ratio of 2.3; in contrast to the case of hydrogen for which the signal-to-noise ratio was significantly higher ($S/N=3.7$). In addition, except for benzene where its detection limit is increased by 25% with nitrogen, the other compounds present a detection limit lower with H_2 than those obtained with N_2 . This advantage obtained for benzene with nitrogen is due to the perturbation observed at the beginning which makes the baseline unstable as shown in Fig. 9b. The difference between both carrier gases in terms of detection limit is around 15% for toluene, 33% for ethylbenzene and o-xylene and it reaches 45% for m + p-xylenes. Therefore, hydrogen presents a slight advantage compared to nitrogen in terms of detection limits for BTEX.

3.6. Comparison with existing instruments

Table 1 summarizes the characteristics and analytical performances of both available commercial analyzers and some laboratory miniaturized GC. Firstly, our gas consumption is limited to 3.5 mL min^{-1} with a PID detector which is about 6 times lower than the consumption of the existing miniaturized-GC/PID [40]. In addition, the detection limit obtained for benzene with our system without any preconcentration step is advantageously 28 to 5000 times lower than other laboratory GC which operates with the same carrier gas consumption [36,39,41]. Regarding the mini GC/MOX, the lower detection limit of 0.1 ppb is obtained after a preconcentration of 2.75 L of air for 55 min at a sampling flow rate of 50 mL, increasing therefore significantly the time resolution

of this instrument compared to the one presented here. Secondly, our prototype presents a total weight 2–5 times lower and carrier gas consumption 10–20 times smaller compared to the available commercial analyzers while its cycle time of 10 min is slightly shorter. In addition, except for GC/PID8900, the low detection limit of all other commercial analyzers is obtained after a preconcentration step.

4. Conclusion

In this work, a new miniaturized GC that provides a rapid analysis for BTEX at ppb level in real conditions (10 min) was described. The miniaturized GC operates in isocratic mode without any additional gas for the detector neither a temperature ramp for the separation. Many parameters were studied and evaluated on the basis of H.E.T.P. values for each couple (flow rate/temperature). Optimal experimental conditions were successfully determined for both tested carrier gases (hydrogen and nitrogen) in near ppb level. The system is standalone, very portable since its final weight is around 4 kg, and its gas consumption is less than 4 mL min^{-1} . The system is fully controlled by homemade software which insures data acquisitions, storage and processing and allows using it successfully during a field campaign [49].

Our system offers the possibility of using two different carrier gases for running. A portable hydrogen generator using milli-Q water to generate H_2 would be perfectly adapted for on-site study over a long period although a small nitrogen cylinder would be large enough for measurements over 277 days (for B10 as an example).

In addition, the oven optimal temperature needed for BTEX separation was very low (60°C for hydrogen and 80°C for nitrogen) which will allow the use of battery as energy supply for the system. Furthermore, nitrogen and hydrogen used as pure carrier gases ensure a very long period operation for the system without having any problem of phase degradation of the capillary column. Indeed, the column degradation is caused by either the high temperature or the presence of oxygen in the system [50]. In case of using ambient air as carrier gas after being cleaned over a scrubber packed with charcoal and molecular sieve [40], the oxygen present in the gas could dramatically affect the analytical column after short period and consequently change the system performance especially in terms of detection limit and baseline stability.

The developed miniaturized GC achieved a fast separation and reliable detection of BTEX mixture using two different carrier gases. The detection limit of benzene and toluene were around ppb which

respects the guidelines values for indoor air concentrations. If lower detection limits are required, a preconcentration step should be added to the system in order to preconcentrate the sample before injecting in the analytical setup.

Acknowledgments

Financial support for this work has been provided by SATT CONNECTUS. This work was also supported by the French Environment and Energy Management Agency ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) through the MERMAID project (PRIMEQUAL 2 Program).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.09.077>.

References

- [1] O. Geiss, G. Giannopoulos, S. Tirendi, J. Barrero-Moreno, B.R. Larsen, D. Kotzias, The AIRMEX study – VOC measurements in public buildings and schools/kindergartens in eleven European cities: statistical analysis of the data, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 3676–3684, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.04.037>.
- [2] M. Sarkhosh, A.H. Mahvi, M.R. Zare, Y. Fakhri, H.R. Shamsolahi, Indoor contaminants from hardcopy devices: characteristics of VOCs in photocopy centers, *Atmos. Environ.* 63 (2012) 307–312, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.09.058>.
- [3] M. Derudi, S. Gelosa, A. Slipevich, A. Cattaneo, R. Rota, D. Cavallo, et al., Emissions of air pollutants from scented candles burning in a test chamber, *Atmos. Environ.* 55 (2012) 257–262, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.03.027>.
- [4] F. Reisen, C.P. (Mick) Meyer, L. McCaw, J.C. Powell, K. Tolhurst, M.D. Keywood, et al., Impact of smoke from biomass burning on air quality in rural communities in southern Australia, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 3944–3953, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.04.060>.
- [5] W. Ye, J.C. Little, D. Won, X. Zhang, Screening-level estimates of indoor exposure to volatile organic compounds emitted from building materials, *Build. Environ.* 75 (2014) 58–66, <http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2014.01.018>.
- [6] R.E. Dodson, J.I. Levy, J.D. Spengler, J.P. Shine, D.H. Bennett, Influence of basements, garages, and common hallways on indoor residential volatile organic compound concentrations, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 1569–1581, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.088>.
- [7] I. IARC, Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs, IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risk Chem. Hum. 1–42 (Suppl. 7) (1987).
- [8] A. Cicolella, Les composés organiques volatils (COV): définition, classification et propriétés, *Rev. Mal. Respir.* 25 (2008) 155–163, [http://dx.doi.org/10.1016/S0761-8425\(08\)71513-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0761-8425(08)71513-4).
- [9] Décret n° 2011-1727 du 2 décembre 2011 relatif aux valeurs-guides pour l'air intérieur pour le formaldéhyde et le benzène, 2011.
- [10] C. Liaud, N.T. Nguyen, R. Nasreddine, S. Le Calvé, Experimental performances study of a transportable GC-PID and two thermo-desorption based methods coupled to FID and MS detection to assess BTEX exposure at sub-ppb level in air, *Talanta* 127 (2014) 33–42, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.04.001>.
- [11] R. Aranda-Rodriguez, A. Cabecinha, J. Harvie, Z. Jin, A. Marchand, R. Tardif, et al., A method for quantification of volatile organic compounds in blood by SPME-GC-MS/MS with broader application: From non-occupational exposure population to exposure studies, *J. Chromatogr. B* 992 (2015) 76–85, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jchromb.2015.04.020>.
- [12] M. de Blas, M. Navazo, L. Alonso, N. Durana, J. Iza, Automatic on-line monitoring of atmospheric volatile organic compounds: Gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-flame ionization detection as complementary systems, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 5459–5469, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.08.072>.
- [13] A. Gonzalez, S. Garrigues, M. de la Guardia, S. Armenta, The ways to the trace level analysis in infrared spectroscopy, *Anal. Methods* 3 (2011) 43–52, <http://dx.doi.org/10.1039/C0AY00437E>.
- [14] J. Moreau, E. Rinnert, Fast identification and quantification of BTEX coupling by Raman spectrometry and chemometrics, *Analyst* 140 (2015) 3535–3542, <http://dx.doi.org/10.1039/C5AN00035A>.
- [15] R. Volkamer, T. Etkorn, A. Geyer, U. Platt, Correction of the oxygen interference with UV spectroscopic (DOAS) measurements of monocyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere, *Atmos. Environ.* 32 (1998) 3731–3747, [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00095-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00095-8).
- [16] H. Skov, A. Lindskog, F. Palmgren, C.S. Christensen, An overview of commonly used methods for measuring benzene in ambient air, *Atmos. Environ.* 35 (Supplement 1) (2001) S141–S148, [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00512-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00512-4).
- [17] F. Brilli, B. Gioli, P. Ciccioli, D. Zona, F. Loreto, I.A. Janssens, et al., Proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometric (PTR-TOF-MS) determination of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a biomass fire developed under stable nocturnal conditions, *Atmos. Environ.* 97 (2014) 54–67, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.007>.
- [18] M. Grutter, E. Flores, R. Basaldud, L.G. Ruiz-Suárez, Open-path FTIR spectroscopic studies of the trace gases over Mexico City, *Atmos. Ocean. Opt.* 16 (2003) 232–236.
- [19] L.-Y. Sung, R.-H. Shie, C.-J. Lu, Locating sources of hazardous gas emissions using dual pollution rose plots and open path Fourier transform infrared spectroscopy, *J. Hazard. Mater.* 265 (2014) 30–40, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.006>.
- [20] A. Kumar, J. Brunet, C. Varenne, A. Ndiaye, A. Pauly, M. Penza, et al., Tetra-tert-butyl copper phthalocyanine-based QCM sensor for toluene detection in air at room temperature, *Sens. Actuators B Chem.* 210 (2015) 398–407, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.01.010>.
- [21] M. Benz, L. Benz, S.V. Patel, High temperature mass detection using a carbon nanotube bilayer modified quartz crystal microbalance as a GC detector, *Anal. Chem.* 87 (2015) 2779–2787, <http://dx.doi.org/10.1021/ac504101a>.
- [22] K. Zhou, C. Gu, Z. Zhang, L. Xing, X. Li, C. Fu, A novel BTEX gas sensor utilizing cataluminescence on nanosized Bi₄MnO₈, in: 2011 Second Int. Conf. Digit. Manuf. Autom. ICDMA, 2011, pp. 81–84, <http://dx.doi.org/10.1109/ICDMA.2011.27>.
- [23] E.J. Staples, T. Matsuda, S. Viswanathan, Real time environmental screening of air, water and soil matrices using a novel field portable GC/SAW system, in: *Environ. Strateg.* 21st Century Asia Pac. Conf., 1998, pp. 8–10, <http://www.estcal.com/tech.papers/papers/Environmental/ENVPAP.pdf> (accessed 8.06.15).
- [24] W.A. Groves, E.T. Zellers, G.C. Frye, Analyzing organic vapors in exhaled breath using a surface acoustic wave sensor array with preconcentration: selection and characterization of the preconcentrator adsorbent, *Anal. Chim. Acta* 371 (1998) 131–143, [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00294-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00294-3).
- [25] E. Llobet, J. Brezmes, X. Vilanova, J.E. Sueiras, X. Correig, Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady-state responses of a thick-film tin oxide gas sensor array, *Sens. Actuators B Chem.* 41 (1997) 13–21, [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)80272-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(97)80272-9).
- [26] C. Chen, F. Tsow, K.D. Campbell, R. Iglesias, E. Forzani, N.J. Tao, A wireless hybrid chemical sensor for detection of environmental volatile organic compounds, *IEEE Sens. J.* 13 (2013) 1748–1755, <http://dx.doi.org/10.1109/JSEN.2013.2239472>.
- [27] T.E. Barber, W.G. Fisher, E.A. Wachter, Online monitoring of aromatic hydrocarbons using a near-ultraviolet fiber-optic absorption sensor, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 1576–1580, <http://dx.doi.org/10.1021/es00006a021>.
- [28] H. Ablat, A. Yimit, M. Mahmut, K. Itoh, Nafion film/K⁺-exchanged glass optical waveguide sensor for BTX detection, *Anal. Chem.* 80 (2008) 7678–7683, <http://dx.doi.org/10.1021/ac504101a>.
- [29] L.I.B. Silva, A. M-Costa, A.C. Freitas, T.A.P. Rocha-Santos, A.C. Duarte, Polymeric nanofilm-coated optical fibre sensor for speciation of aromatic compounds, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 89 (2009) 183–197, <http://dx.doi.org/10.1080/03067310802603958>.
- [30] Y. Ueno, T. Horiuchi, O. Niwa, H.-S. Zhou, T. Yamada, I. Honma, Portable automatic BTX measurement system with microfluidic device using mesoporous silica adsorbent with nano-sized pores, *Sens. Actuators B Chem.* 95 (2003) 282–286, [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00540-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00540-9).
- [31] A. Allouch, S. Le Calvé, C.A. Serra, Portable, miniature, fast and high sensitive real-time analyzers: BTEX detection, *Sens. Actuators B Chem.* 182 (2013) 446–452, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.01.010>.
- [32] S.-I. Ohira, K. Toda, Micro gas analyzers for environmental and medical applications, *Anal. Chim. Acta* 619 (2008) 143–156, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaca.2008.05.010>.
- [33] Y. Ueno, T. Horiuchi, M. Tomita, O. Niwa, H. Zhou, T. Yamada, et al., Separate detection of BTX mixture gas by a microfluidic device using a function of nanosized pores of mesoporous silica adsorbent, *Anal. Chem.* 74 (2002) 5257–5262, <http://dx.doi.org/10.1021/ac504101a>.
- [34] T. Horiuchi, Y. Ueno, S. Camou, T. Haga, A. Tate, Portable aromatic VOC gas sensor for onsite continuous air monitoring with 10-ppb benzene detection capability, *NTT Tech. Rev.* 4 (2006) 30–37.
- [35] Y. Ueno, T. Horiuchi, O. Niwa, Air-cooled cold trap channel integrated in a microfluidic device for monitoring airborne BTEX with an improved detection limit, *Anal. Chem.* 74 (2002) 1712–1717, <http://dx.doi.org/10.1021/ac0110810>.
- [36] C.-J. Lu, J. Whiting, R.D. Sacks, E.T. Zellers, Portable gas chromatograph with tunable retention and sensor array detection for determination of complex vapor mixtures, *Anal. Chem.* 75 (2003) 1400–1409.
- [37] S. Zampolli, I. Elmi, F. Mancarella, P. Betti, E. Dalcanele, G.C. Cardinali, et al., Real-time monitoring of sub-ppb concentrations of aromatic volatiles with a MEMS-enabled miniaturized gas-chromatograph, *Sens. Actuators B Chem.* 141 (2009) 322–328, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2009.06.021>.
- [38] R.A. Iglesias, F. Tsow, R. Wang, E.S. Forzani, N. Tao, Hybrid separation and detection device for analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in complex samples, *Anal. Chem.* 81 (2009) 8930–8935, <http://dx.doi.org/10.1021/ac9015769>.

- [39] J.H. Sun, D.F. Cui, X. Chen, L.L. Zhang, H.Y. Cai, H. Li, A micro gas chromatography column with a micro thermal conductivity detector for volatile organic compound analysis, *Rev. Sci. Instrum.* 84 (2013) 025001, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4789526>.
- [40] R.-S. Jian, Y.-S. Huang, S.-L. Lai, L.-Y. Sung, C.-J. Lu, Compact instrumentation of a μ -GC for real time analysis of sub-ppb VOC mixtures, *Microchem. J.* 108 (2013) 161–167, <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.10.016>.
- [41] A. Garg, M. Akbar, E. Vejerano, S. Narayanan, L. Nazhandali, L.C. Marr, et al., Zebra GC: A mini gas chromatography system for trace-level determination of hazardous air pollutants, *Sens. Actuators B Chem.* 212 (2015) 145–154, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.136>.
- [42] Baseline-Mocon, Inc. – Welcome, (n.d.), <http://www.baseline-mocon.com/index.html> (accessed 26.08.15).
- [43] Accueil – CHROMATOTEC, (n.d.), http://www.chromatotec.com/ANALYSEUR_GAZ-Home-18.html?lang=fr (accessed 26.08.15).
- [44] Environnement SA instruments de mesure gaz particules environnement, Environ. SA, (n.d.), <http://www.environnement-sa.fr/> (accessed 26.08.15).
- [45] Synspec GC955-600 BTX Analyser, (n.d.), <http://www.et.co.uk/products/air-quality-monitoring/continuous-gas-analysers/synspec-gc955-601-btx/> (accessed 26.08.15).
- [46] INFICON provides world-class instruments for gas analysis, measurement and control. – INFICON, (n.d.), <http://www.inficon.com/> (accessed 26.08.15).
- [47] L.S. Ettre, *Open Tubular Columns in Gas Chromatography*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [48] M.S. Klee, L.M. Blumberg, Theoretical and practical aspects of fast gas chromatography and method translation, *J. Chromatogr. Sci.* 40 (2002) 234–247.
- [49] R. Nasreddine, V. Person, C.A. Serra, C. Schoemaeker, S. Le Calvé, Portable novel micro-device for BTEX real-time monitoring: assessment during a field campaign in a low consumption energy junior high school classroom, *Atmos. Environ.* (2015) (Submitted).
- [50] W. Jennings, *Analytical Gas Chromatography*, Elsevier, 2012.

Biographies



Rouba Nasreddine received her Master's degrees specialized in analytical and environmental sciences in the Lebanese University (Lebanon) in 2012. Currently she is a third year PhD student at the University of Strasbourg (France). Her research work focuses on the development of an analyzer for BTEX detection in indoor air.



Vincent Person received his Engineering diploma specialized in electronic from INSA Strasbourg in 2014. Currently, he is working for the ICPEES, a component of the French CNRS, as electronic and computer engineer. His primary research interests include design and fabrication of gas sensors and sampling instruments.

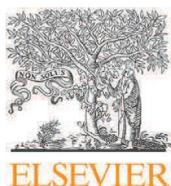


Christophe A. Serra is a professor at the University of Strasbourg teaching at the European School of Chemistry, Polymers and Materials (ECPM). He received his MS and PhD degrees in chemical engineering from the National Engineering School of the Chemical Industries (Nancy) and the Paul Sabatier University (Toulouse), respectively. His researches, conducted in the Charles Sadron Institute (ICS), concern the development of intensified and integrated microfluidic-assisted polymer processes for the synthesis of architecture-controlled polymers and functional polymer micro- and nanoparticles.



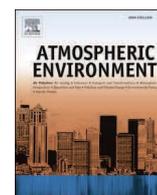
Stéphane Le Calvé received his PhD degrees specialized in atmospheric sciences in University of Orléans (France) in 1998 and spent his post-doc in UCD University of Dublin (Ireland). Since 1999, he is a scientist in CNRS in Strasbourg and his work is focused on the development of new analytical tools of atmospheric interest and on indoor air quality. For almost ten years, he was member of the scientific program PRIMEQUAL led by ADEME and the French Ministry of the Environment. From 2008, he is the Head of the group of atmospheric physical chemistry (ICPEES, Strasbourg).

Portable novel micro-device for BTEX real-time monitoring: Assessment during a field campaign in a low consumption energy junior high school classroom



Contents lists available at ScienceDirect

Atmospheric Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/atmosenv

Portable novel micro-device for BTEX real-time monitoring: Assessment during a field campaign in a low consumption energy junior high school classroom



Rouba Nasreddine^{a, b}, Vincent Person^a, Christophe A. Serra^{b, c}, Coralie Schoemaeker^d, Stephane Le Calvé^{a, *}

^a Institut de Chimie et Procédé pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES, UMR 7515 CNRS/UdS), groupe de physico-chimie de l'atmosphère, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France

^b Institut Charles Sadron (ICS) – UPR 22 CNRS, groupe de Chimie Macromoléculaire de Précision (CMP), 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg, France

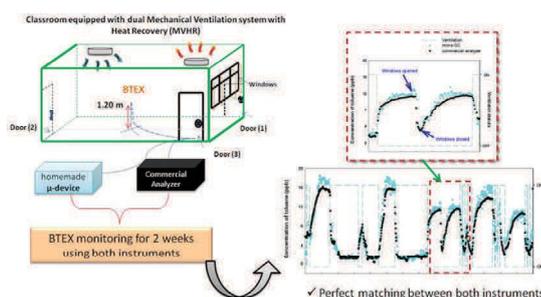
^c Université de Strasbourg, Ecole de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM), 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France

^d Laboratoire PC2A, UMR 8522 CNRS/Lille1, F-59655 Villeneuve d'Ascq, France

HIGHLIGHTS

- Assessment of a novel portable analytical micro-device during a field campaign.
- Indoor toluene concentration variations according to the ventilation.
- BTEX measurements performed in a low energy consumption junior high school classroom.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 August 2015

Received in revised form

30 October 2015

Accepted 2 November 2015

Available online 12 November 2015

Keywords:

Micro-device

BTEX

Field monitoring

Indoor air

ABSTRACT

A novel micro-device was deployed during an indoor field campaign to validate and demonstrate its ability to highlight rapid changes of atmospheric BTEX concentrations. The field campaign was carried out in a junior high school recently built respecting the thermal regulation of 2005 and equipped with a modern ventilation. BTEX concentrations were continuously measured using the novel micro-device and a commercial analyzer for two weeks during the winter holidays, both operating with a time resolution of 10 min. Toluene appeared to be the major VOC inside the investigated classroom. Its concentration varied between 1 and 18 ppb and was strongly correlated with the room ventilation status. This latter was partially programmed to mimic the school period. In order to compare the efficiency of the ventilation with natural ventilation, the windows were opened for 1 h when the ventilation was OFF. In all tested conditions, the toluene concentrations measured with our new micro-device were in very good agreement with those provided by the commercial BTEX analyzer. In addition, punctual short calibrations were performed during the campaign for both instruments (after 4 days and 9 days). Results showed that our micro-GC was more stable (gap less than 15% after 9 days) while the commercial analyzer required regular calibrations because of the loss of 60% of its sensitivity after 9 days of

* Corresponding author. Institut de Chimie et Procédé pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES, UMR 7515 CNRS/UdS), groupe de physico-chimie de l'atmosphère, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France.

E-mail address: slecalve@unistra.fr (S. Le Calvé).

continuous operation. Therefore, our micro-device, of about 3 kg and fully controlled by homemade software, appears to be suitable to monitor BTEX concentrations higher than 1 ppb in near real time.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

BTEX (Benzene, toluene, Ethylbenzene and Xylenes) are among volatile organic compounds (VOC) widely found in indoor air where their main sources are cleaning products, building materials and outdoor air supply (Guimaraes et al., 2010; Missia et al., 2010; Van Veen et al., 1999). Due to their harmful effects on human health and particularly their carcinogenicity, the European Union has established a threshold value of $5 \mu\text{g m}^{-3}$ (1.6 ppb) for benzene in indoor air of public buildings (Group 1, IARC, 1982), while other compounds of the family such as ethylbenzene and xylenes are considered to be known or probable carcinogens for humans (Group 2A or 2B, U.S. Environmental Protection Agency, 1999).

Many methods are often used for indoor BTEX quantification. These methods could be divided in several following categories.

The first category corresponds to laboratory gas chromatography (GC) coupled to different types of detectors such as Flame Ionization Detector (FID), Photoionisation Detector (PID) and Mass Spectrometry (MS) which are the most used (Aranda-Rodriguez et al., 2015; Liaud et al., 2014; Woolfenden, 1997). These techniques are very sensitive, presenting a detection limit at the sub-ppb level. They are often used for off-line analysis, i.e. those performed in the laboratory after passive or active *in-situ* sampling. They can also be used in an on-line mode; they have a typical time resolution higher than 1 h and therefore are not suitable for the monitoring of fast temporal variations of VOCs concentrations.

The second one is dedicated to the very sensitive and rapid techniques for BTEX quantification and detection. Open-Path Fourier Transform Infra-Red (OP-FTIR) spectroscopy and Proton Transfer Reaction coupled to Mass Spectrometry (PTR-MS) are the main ones (Brilli et al., 2014; Grutter et al., 2003; Lindinger and Jordan, 1998). Nevertheless, they present a major limitation in terms of weight and prices which limit their use for field monitoring. Sensors are alternative solutions combining both rapidity and portability required for easier *in-situ* measurements. Despite the large variety of existing sensors (Ablat et al., 2008; Barber et al., 1995; Chen et al., 2013; Kumar et al., 2015), they still suffer from poor sensitivity (few hundred of ppb to ppm level) and are also prone to various interferences. Other attempts were conducted to develop compact BTEX analyzers based on UV detection and operating in near real time with detection limits of few tens of ppb (Allouch et al., 2013; Ueno et al., 2003) which is again one order of magnitude higher than the threshold value fixed by the European Union.

Finally the third category consists in the portable gas chromatography which remains one of the attractive and powerful techniques for indoor air monitoring and particularly for BTEX detection (Garg et al., 2015; Narayanan et al., 2013; Sklorz et al., 2012; Xu et al., 2010). For instance, some transportable GC/MS such as Griffin 460[®] (FLIR systems, Inc. USA) are commercially available. Despite its high sensitivity, the instrument's weight of 44 kg remains a big limitation for field monitoring. Other commercial GC coupled to PID are also available, such as GC/PID 8900[®] (Baseline mocon-USA), airTOXIC BTX PID[®] (Chromatotec-France) and VOC 72M[®] (Environment SA-France). All these GC-PID are very sensitive (sub-ppb level) and provide answers in near real time (10–30 min). For example, Liaud et al. (2014) reported detection limits of 0.058 and 0.142 ppb ($S/N = 3$) for benzene and toluene, respectively. But these

transportable instruments are still not totally suitable for field monitoring. Indeed, their weight range between 15 and 20 kg and their carrier gas consumption can reach up to 50 mL min^{-1} because of the use of a makeup gas before the detector.

In this context, we recently reported the development and the optimization of a novel portable micro-GC based on photoionisation detection able to detect BTEX at ppb level (Nasreddine et al., 2015). The device is very portable; its final weight does not exceed 4 kg with a very low consumption of carrier gas, ca. less than 3.0 mL min^{-1} . This new device operates according to two consecutive steps, sampling and analysis. The system is standalone, fully controlled by homemade software and exhibits a time resolution of 10 min.

In order to assess its analytical performance, our micro-GC was used during a field campaign aiming at highlighting the temporal variations of various pollutants concentrations inside a newly built junior high school that follows the French thermal regulation of 2005 under the MERMAID project (Schoemaeker et al., 2014). The campaign was carried out during the winter holidays from February 23rd 2015 till March 6th 2015. The school was equipped with a dual flow controlled mechanical ventilation system with heat recovery (MVHR). The ventilation system aimed to ensure a good Air Exchange Rate (more than 2 h^{-1}) to provide a healthy atmosphere inside classrooms since many studies have shown the relation between the indoor air quality and the student achievements (Bako-Biro et al., 2012; Mendell and Heath, 2005). In this work, we report with a time resolution of 10 min the temporal variations of toluene which was found as the main VOC in the classroom. The measurements performed with our micro-GC were compared to those obtained with the commercial GC/PID 8900[®]-Baseline during the two weeks of measurements.

2. Materials and methods

2.1. Prototype of the micro-GC instrument

The micro-GC-PID (Fig. 1) detecting gaseous BTEX at ppb level was detailed elsewhere (Nasreddine et al., 2015) so that only a brief description is given here.

The system operates according to three steps: i) sampling, ii) separation and iii) detection. During the sampling step, the sampling loop of 200 μL connected to the solenoid 6 ports valve (between ports 2 and 5) (1/16" valve, MTV-6LL-N32UF-1, Takasago, Japan) is filled with the air sample. The sampling is insured by a mass flow controller with a dynamic range of 0–100 mL min^{-1} (El-Flow, Bronkhorst, France) placed before a mini air pump (270 EC, Schwarzer, Germany) to obtain a constant flow inside the loop. At the same time, the carrier gas is continuously injected into the column using a pressure controller (IQ+ Flow, Bronkhorst, France) placed at the column input and operating in the range 0–8 bar. Once the sampling step is achieved, the 6 ports valve is switched ON and the carrier gas passed through the sampling loop in order to carry the collected sample toward the capillary column (RXi-624, 20 m long, 0.18 mm i.d., 1 μm film thickness, Perkin Elmer) where the VOCs are separated. Finally, the detection is ensured by a PID (piD-TECH@plus white, Baseline MOCON, CO, USA) equipped with 10.6 eV UV-lamp and enclosed in

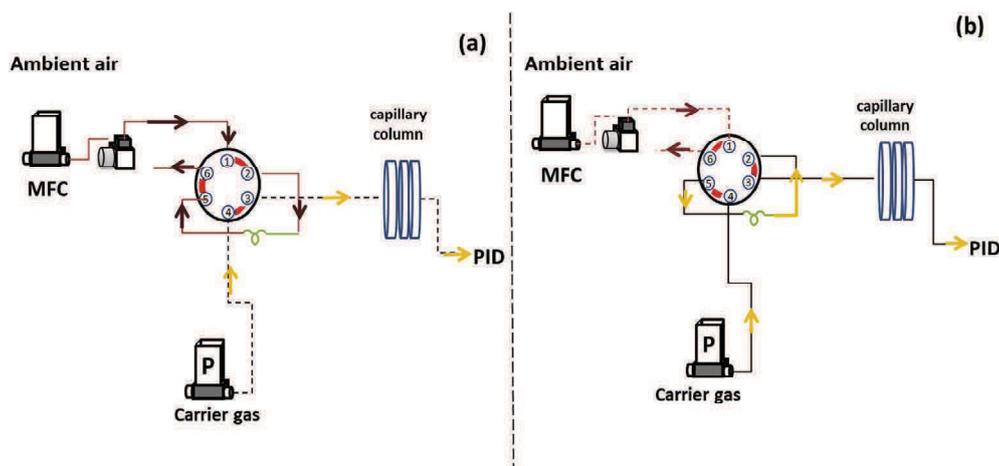


Fig. 1. Schematic drawing of the BTEX micro-device operating principle in: sampling mode (a) and analysis mode (b). MFC corresponds to mass flow controller and P is the pressure controller.

a Faraday shield to limit the electronic interferences. All fluidic interconnections are made with 1/16" Teflon tubes (0.5 mm ID x 1/16" OD, Interchim, France). The analytical system is standalone, fully controlled by homemade software which ensures real time chromatograms, automatic integration of BTEX peaks and concentration calculation. The analytical instrument operates in isothermal mode, the temperature is predefined before any analysis step and no ramp is needed. The carrier gas used during the field campaign was hydrogen obtained from a compact hydrogen generator purchased from PEUS instruments (Germany) avoiding the use of gas cylinder. According to our previous results, the hydrogen flow rate was fixed at 2.6 mL min^{-1} and the oven temperature at $70 \text{ }^\circ\text{C}$. These experimental conditions provided a full BTEX separation within only 10 min. PID connectors were designed and optimized to avoid the use of a makeup gas thus reducing significantly the pure gas consumption of our analytical setup (Le Calve, S. et al., 2014) compared to those found in the literature ranging typically from 20 to 50 mL min^{-1} (Jian et al., 2013; Liaud et al., 2014).

2.2. Commercial BTEX analyzer

In order to verify the performance of the micro-device, the results were compared with a transportable analyzer, GC/PID 8900[®]. This gas chromatograph is a commercial analyzer purchased from Baseline, MOCON (Lyons, CO, USA). It is a transportable GC (13.6 kg) equipped with a high sensitive photo ionization detector specific to measure VOCs such as BTEX with the following dimensions: $44.7 \text{ cm} \times 41.2 \text{ cm} \times 23.5 \text{ cm}$. The sampling is ensured with a sampling loop of $300 \text{ }\mu\text{L}$ connected to a 10 ports valve. The separation is carried out on a 40-m polar analytical column MXT-WAX (100% polyethylene glycol, 0.53 mm inner diameter \times $1 \text{ }\mu\text{m}$ film thickness) in isothermal conditions ($84 \text{ }^\circ\text{C}$) allowing a full separation of BTEX within 10 min. The carrier gas used is ultra-pure nitrogen (99.9999% purity) purchased from Messer (France). The total flow rate is equal to 21 mL min^{-1} (8 mL min^{-1} for the analytical column and 13 mL min^{-1} as a makeup gas for the detector). The data are treated using SkyChrom[™] software from Baseline.

2.3. Description of the school building and the chosen classroom

The investigated building was a junior high school located in a residential low populated urban area in North of France ($50^\circ 16'39''$ North, $3^\circ 58'24''$ East). The school was recently constructed

according to the French energy law of 2005 (RT 2005). It is a very tight and well isolated building constructed using environmental friendly materials aiming at reducing the overall energy consumption and pollutants levels. The selected classroom was located at the southern first floor and had a total volume of 140 m^3 ($7.9 \text{ length} \times 6.6 \text{ width} \times 2.7 \text{ height}$). The classroom was equipped with three different doors and three windows, green painted walls and vinyl type flooring.

2.4. Sampling conditions

During the intensive campaign, a large panel of instruments monitored indoor and outdoor parameters such as Temperature, Relative Humidity RH, light intensity and pollutant levels with high time resolution (minute range). The instruments deployed included: online analyzers for NO_x and ozone, homemade analyzers for HONO and HCHO, and Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) for particles. All the instruments used, including those for BTEX monitoring, were installed in an adjacent room. Sampling was insured using 1/4 inches Teflon tubes (Fig. 2, door 3). In order to avoid any depression problem in the sampling lines, each BTEX instrument had its own one. As shown in Fig. 2, the sampling lines were placed in the middle of the classroom at 1.20 m above the ground. The sampling flow rate used for the micro-analyzer was fixed at 10 mL min^{-1} which is a sufficient rate to limit the time to 4 min in the sampling line. Each analysis was completed in only 10 min. The system performed sampling and real-time continuous analysis for 10 days continuously.

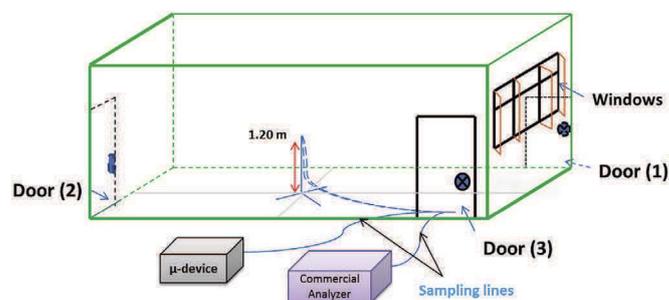


Fig. 2. Descriptive drawing for the chosen room in this work. Instruments were installed in an adjacent room. Sampling was carried out using 1/4" Teflon tubes via door 3. All sampling lines were placed at the same point in the studied room at 1.20 m above the ground.

2.5. Ventilation

2.5.1. Description

To insure comfort to the occupants and to provide a healthy atmosphere, the school is equipped with a dual flow controlled Mechanical Ventilation system with Heat Recovery (MVHR). Outdoor air is filtered, heated and then instilled into the different rooms. In the investigated classroom, the total indoor air was renewed about twice per hour, the ventilation rate when ON was approximately $300 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. In addition, the ventilation system installed in the school was programmable and was ON according to the presence of pupils to limit their exposure to pollutants. In order to reduce energy consumption, the ventilation system was usually stopped during student's absence, i.e. for short breaks, at nights and during the weekends and holidays.

2.5.2. Classroom ventilation conditions during the field measurements

The study was conducted in the selected classroom during the school winter holidays, i.e. from February 23rd to March 6th, 2015. During the field campaign, several ventilation conditions were tested and are detailed in Table 1 for the 8 days where both instruments were present together. During three days, the three windows were open almost 1 h, either after a long period of ventilation, i.e. February 27th or 28th 2015 (ventilation ON) or without ventilation at all, i.e. March 1st 2015 (ventilation OFF). The last period consisted to mimic the presence of pupils by reproducing the ventilation conditions usually used (Table 1). Thus, from March 2nd to March 4th 2015, the ventilation was switched ON from 8:10 to 9h45 (lecture), OFF from 9:45 to 10:10 (break), ON again from 10:10 to 11:45 (lecture), OFF from 11:45 to 13:30 (lunch break) and finally ON from 13:30 till the end of lectures at 17:20. In both cases, the indoor air was renewed with outdoor air which induced potential rapid variations of BTEX indoor concentrations monitored in near real time by the two aforementioned analytical instruments.

3. Results and discussion

3.1. Instruments calibration and detection limits

Both instruments were calibrated using the same standard mixture containing 13 VOCs including BTEX purchased from Air Liquide (France). The initial concentration of every compound is equal to 100 ppb with a 20% of uncertainty. The different BTEX produced concentrations were obtained by diluting the initial

Table 2

Variations percentage of calibration curves for both instruments obtained after 4 and 10 days respectively by comparison with the initial full calibration performed at the beginning of the field campaign.

Compound	GC/PID 8900-Baseline		Micro-device	
	Day 4 (%)	Day 10 (%)	Day 4 (%)	Day 10 (%)
Benzene	14.7	54.6	14.4	15.4
Toluene	11.5	57.9	13.1	15.9
Ethylbenzene	33.6	55.1	5.1	11.5
m-Xylene	31.7	57.0	5.2	10.1
p-Xylene	26.2	60.3		
o-Xylene	20.1	48.4	14.2	19.4

concentration with nitrogen (99.999% purity, MESSER, France) using mass flow controllers. For the commercial GC/PID 8900[®], the total flow rate used for the VOC generation was equal to 1.5 L min^{-1} (Liaud et al., 2014) while for the micro-device the total flow rate was equal to 100 mL min^{-1} . The sampling flow rates were fixed to 10 and about 223 mL min^{-1} for the micro-device and GC/PID 8900[®], respectively. For both devices, BTEX concentrations ranged from 5 to 50 ppb and calibration curves were obtained by plotting the peak area for each BTEX versus the corresponding gaseous concentrations.

Examples of BTEX chromatograms obtained using both instruments are presented in Fig. A1. As expected on such non polar capillary column, the m- and p-xylenes were coeluted.

At the beginning of the campaign, a full calibration of 5 concentrations was performed for both instruments, i.e. 5, 10, 20, 50 and 100 ppb. The detection limit ($S/N = 3$) of the commercial analyzer was close to 0.11 ppb for benzene and varied between 0.22 and 0.78 ppb for other compounds. For our micro-device, the detection limit varied between 1.6 and 3.0 ppb for the whole BTEX family. In all cases, correlation coefficients were higher than 0.996. The corresponding calibration equations, the correlation coefficients and the detection limits for both instruments are reported in Table A.1.

In addition, punctual short calibrations were performed during the campaign using two chosen concentrations, i.e. 5 and 50 ppb. They were injected in both systems at the same day and repeated twice. Table 2 presents the variation of slopes for both instruments calculated by comparison with the first calibration made at the beginning of the campaign (day 1). While our micro-device exhibited a good repeatability with variations lower than 15% along the field campaign, except for o-xylene after 9 days, the use of GC/PID 8900[®] seems to require a regular calibration. Indeed, after 4 days, its slopes were between 11 and 33% lower than those

Table 1

Ventilation conditions in the studied classroom during the field campaign. ON is when the ventilation was working, OFF is when it was stopped. ON/W is when the ventilation is working and windows were opened and OFF/W is when it was shut down with opened windows. Black font is for working ventilation, green is when it is not working and red is to indicate the windows opening.

Date\Hour	05:10	08:10	09:45	10:10	11:45	13:30	15:10	15:20	16:15	17:10	17:15	17:20	18:10	18:57	20:10
25/02/2015	OFF	ON	OFF	ON	ON	ON	OFF	ON	ON	ON	ON	OFF	OFF	OFF	OFF
26/02/2015	OFF	ON													
27/02/2015	OFF	ON	ON/W	ON/W	ON/W	ON/W	ON	ON	OFF						
28/02/2015	OFF	ON	ON/W	ON/W	ON/W	ON	ON	ON	ON						
01/03/2015	ON	OFF	OFF/W	OFF/W	OFF										
02/03/2015	OFF	ON	OFF	ON	OFF	ON	ON	ON	ON	ON	ON	OFF	OFF	OFF	OFF
03/03/2015	OFF	ON	OFF	ON	OFF	ON	ON	ON	ON	ON	ON	OFF	OFF	OFF	OFF
04/03/2015	OFF	ON	OFF	ON	OFF	ON	ON	ON	ON	ON	ON	OFF	OFF	OFF	OFF

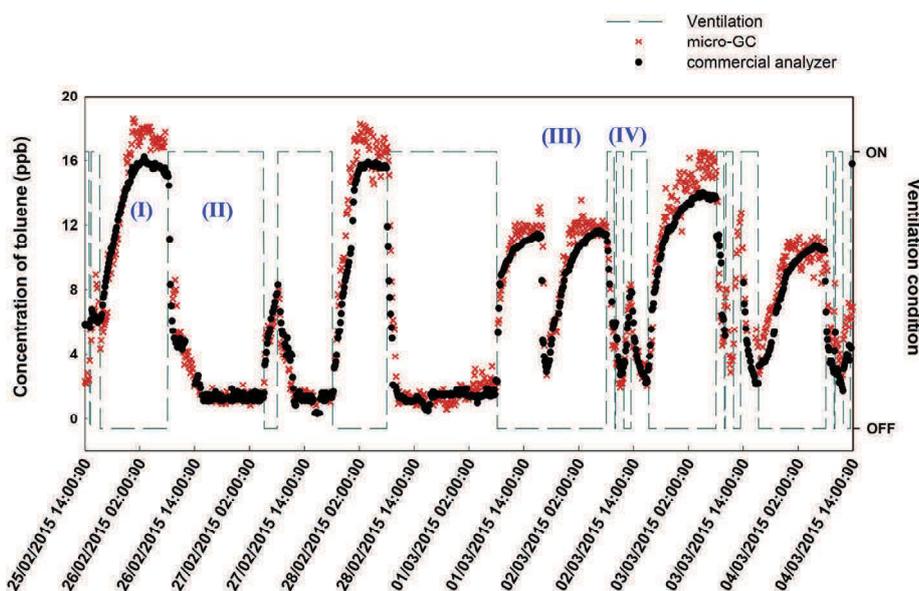


Fig. 3. Toluene concentration monitored using (×) micro-device and (●) GC-PID 8900[®] in the studied room for 8 days nonstop (from February 25th 2015 to March 4th 2015). The dotted line corresponds to the ventilation status, i.e. OFF (I) or ON (II). The part (III) corresponds to an OFF period with the opening of windows for 1 h and (IV) is the ventilation condition during normal school days. Both instruments were recalibrated two times during the field campaign, i.e. 26/02/2015 at 16:07 and 03/03/2015 at 15:00.

obtained for the initial full calibration, depending on the BTEX. These decreases reached 48–60% after 9 days. Such observations highlight a rapid and significant loss of sensitivity of this analytical instrument may be due to the decreasing of its PID lamp power.

3.2. Toluene monitoring in the studied classroom

Once all instruments were installed, indoor air sampling began for 2 consecutive weeks and instruments worked continuously. During measurements, doors and windows of the classroom were closed and nobody was allowed to enter inside the investigated classroom except for opening the windows. Ventilation conditions were preprogrammed for the whole day according to Table 1. The temperature inside the studied room varied between 18.9 and 26 °C and the humidity ranged from 20 to 40% when windows were closed and reaches up to 60% when windows were opened for 1 h.

Among BTEX, the major pollutant found in indoor air of the

studied room was toluene. Its concentration varied between 1 and 18 ppb depending on the ventilation status as shown in Fig. 3. For the other compounds of the family, their concentrations ranged from 0.2 to 0.5 ppb, and were detected only by the commercial analyzer.

Fig. 3 highlights the daily variation of toluene between Wednesday 25th of February (14:00) and Wednesday 4th of March (14:00) using the commercial analyzer GC-PID 8900[®] and our homemade micro-device. The toluene concentrations measured with our micro-device are in very good agreement with those determined with the commercial analyzer. Both have exactly the same profile of toluene concentrations which were mainly affected by the ventilation status of the studied room. Indeed, the daily variation of toluene ranged from 8 to 12 ppb for February 27th 2015 and March 3rd 2015, respectively. However, during nights when the ventilation was totally stopped, the concentration of toluene increased slowly and reached higher levels; 18 ppb was the highest night value during the campaign (February 26th 2015, Fig. 3 part I).

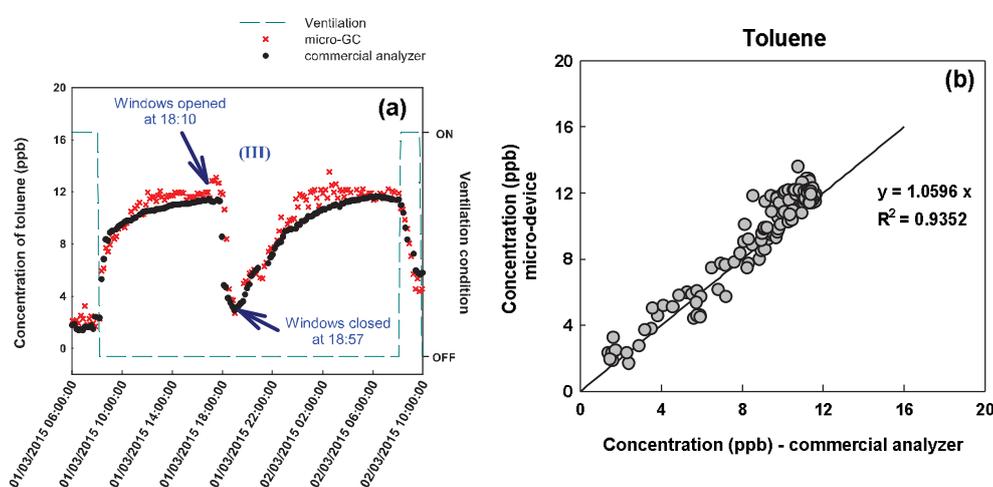


Fig. 4. Effect of outdoor air supply on toluene concentration by opening windows of the classroom for almost one hour when the ventilation was OFF. (a) Part (III) corresponds to the zoom of Fig. 3 when the windows were opened for 1 h without ventilation. The dotted line corresponds to the ventilation status, i.e. OFF or ON. (b) Inter-comparison of toluene concentration provided by our micro-device with those obtained with the commercial analyzer.

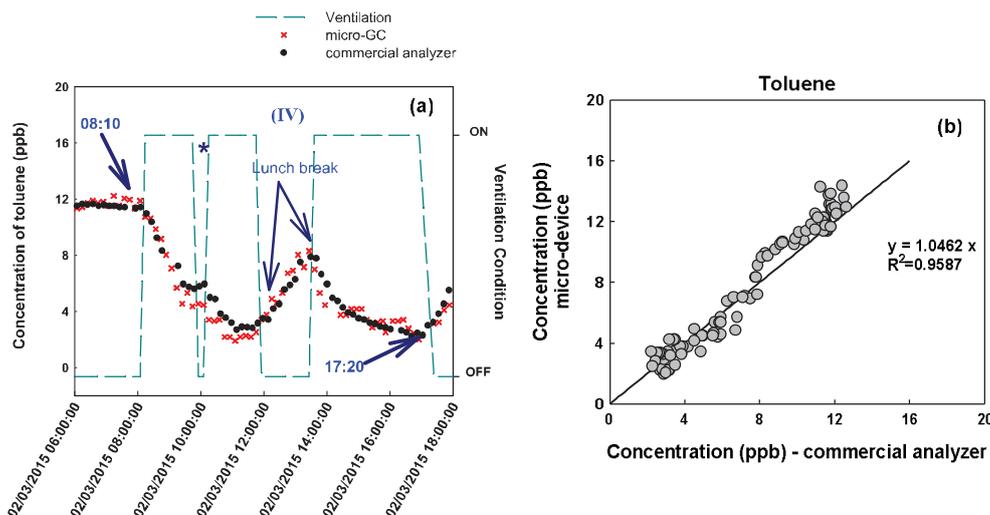


Fig. 5. Example of toluene concentration variations during a normal school day. (a) The ventilation was turned ON at 8:10 am at the beginning of classes and then shut down for 25 min at 9:45 during short break (*) and again at 11:45 for lunch time. Starting at 17:20, the ventilation was stopped for the night. Part (IV) is the zoom of Fig. 3 which corresponds to the ventilation condition during normal school days. (b) Inter-comparison of toluene concentration provided by our micro-device with those obtained with the commercial analyzer.

Once the ventilation system was turned ON at 8:10 in the morning, the toluene concentration decreased immediately to less than 5 ppb in less than 2 h (Fig. 3, part II). In order to test different ventilation strategies, different conditions inside the classroom were tested and permit to highlight the capacity of our micro-device to monitor BTEX concentrations in near real time. The results are detailed below and discussed in next section.

Two main ventilation conditions were tested in order to determine their effects on toluene concentration and were useful to check the robustness, sensitivity and the reliability of our micro device while comparing the obtained results with those provided by the commercial analyzer.

The first condition was the effect of the outdoor air supply on the toluene indoor air levels. This effect was studied after stopping the ventilation from 8:10 am till 18:10. Afterwards, the class windows were opened for almost one hour (47 min) (Fig. 4, part III). The second condition aimed at testing the rapidity of our analytical micro-device to detect any variation of toluene concentration when ventilation was stopped even for short periods of time. This was tested when normal ventilation usually used for working days. This condition was applied for two days, i.e. March 2nd and March 3rd 2015 (Fig. 5, part IV).

3.2.1. Outdoor air supply effect

Fig. 4a shows the effect of the outdoor air supply on indoor toluene levels when ventilation was stopped. When the ventilation was stopped at 8:10 am, the toluene concentration increased slowly from 1.5 ppb to 12 ppb after 5 h and remained stable. The three windows were then opened at 18:10 for almost one hour (47 min) Then, the toluene concentration decreased immediately down to 2.7 ppb as illustrated in Fig. 4a. After closing the windows, the toluene concentration increased slowly to reach the initial concentration of about 12 ppb. This dynamic variation highlights that our micro-device was able to detect all the variations of the toluene concentration obtained when the classroom windows were opened and shows that its measurements are in good agreement with those obtained with the commercial analyzer. In addition, these results highlight that the natural ventilation presents a rapid impact on toluene concentration inside the classroom.

In addition, Fig. 4b shows a very good agreement of our data obtained in the measured concentration range 2–12 ppb with our

micro-device with those found with the commercial instrument. The slope of 1.06 indicates an average deviation of 6% between both instruments.

3.2.2. Regular ventilation interruption: school day

The micro-device performance was also tested in a normal school day conditions during which the ventilation was stopped several times as shown in Fig. 5a for March 2nd 2015. Indeed, the ventilation was turned ON at 8:10 am when classes began and the toluene concentration decreased immediately from the maximum reached during the night (12 ppb) down to 4.5 ppb in 1h35 min, suggesting that the mechanical ventilation is less efficient than the natural one (decreasing from 12 to 2.7 ppb in 47 min). Then, the ventilation system was switched OFF during the short break of 25 min (Fig. 5, part *). One notices that even if the break time was very short (9:45 to 10:10 am), the toluene concentration increased slightly from 4.5 to 6 ppb. Afterwards, the ventilation system was switched ON and the toluene concentration decreased to reach 1.8 ppb after 1 h 35 min. At 11:45, beginning of the lunch break, the system was shut down for almost 1 h 45 min. As presented in Fig. 5a, the concentration climbed slowly and reached 8 ppb at the end of the break. Then, when the ventilation was turned ON again, the toluene concentration decreased to reach the same value obtained before the lunch break (1.8 ppb) at the end of classes at 17:20. For the night, the system was totally stopped till the next day at the same hour (8:10).

Here again, the micro-device was able to detect all toluene variation in the studied room depending on the ventilation condition inside the classroom. The micro-device presents exactly the same profile as of the commercial analyzer.

Again, our data obtained in the concentration range 2–14 ppb with our micro-device were in very good agreement with those determined with the commercial instrument. The slope of 1.05 indicates an average deviation of 5% between both instruments, similarly to that observed previously during the classroom windows opening.

4. Conclusion

In the present study, we compared our newly designed micro-device with respect to a commercial analyzer when monitoring

the BTEX concentration variations inside a high school. Both systems were used continuously over 2 weeks and provided measurements at the same temporal variation of 10 min. Toluene was found to be the major VOC pollutant encountered in classroom indoor air and its concentration, ranging from 1 to 18 ppb, was strongly influenced by the ventilation status.

Our micro-device had a detection limit at ppb level and allowed to monitor toluene concentration variations throughout the campaign with a carrier gas consumption limited to 2.6 mL min⁻¹, 8 times lower than the commercial one. However, the later permitted to quantify concentrations of other compounds of the BTEX family, such as benzene and xylenes which exhibited some indoor concentrations in the range 0.1–0.5 ppb.

Instruments stability was checked by doing punctual calibrations for both instruments. Results showed a decrease in the sensitivity at the end of the campaign of only 15% for the micro-device compared to the commercial analyzer where the gap reached 60%. Such results indicated that our micro-device was more stable. This field study also demonstrated the robustness and the reliability of our micro-device when operating continuously for two weeks.

In conclusion, our system presents several advantages over the commercial one especially in terms of carrier gas consumption and stability despite its detection limit which is slightly higher. Consequently, our compact highly portable and low consumable micro-device has shown its ability to detect every variation of toluene concentration in all tested conditions which makes it perfectly appropriated for indoor air monitoring over a long period.

Acknowledgments

Financial support for this work has been provided by SAT CONNECTUS I13-013. This work was also supported by the French Environment and Energy Management Agency 1262C0023 ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) through the MERMAID project (PRIMEQUAL 2 Program). Authors would like to thank all people working at the junior high school and the school administration for their support as well as the staff of the PC2A laboratory for the campaign organisation.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.005>.

References

- Ablat, H., Yimit, A., Mahmut, M., Itoh, K., 2008. Nafion Film/K⁺-exchanged glass optical waveguide sensor for BTX detection. *Anal. Chem.* 80, 7678–7683. <http://dx.doi.org/10.1021/ac800815g>.
- Allouch, A., Le Calve, S., Serra, C.A., 2013. Portable, miniature, fast and high sensitive real-time analyzers: BTEX detection. *Sens. Actuators B Chem.* 182, 446–452. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.03.010>.
- Aranda-Rodriguez, R., Cabecinha, A., Harvie, J., Jin, Z., Marchand, A., Tardif, R., Nong, A., Haddad, S., 2015. A method for quantification of volatile organic compounds in blood by SPME-GC-MS/MS with broader application: from non-occupational exposure population to exposure studies. *J. Chromatogr. B* 992, 76–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jchromb.2015.04.020>.
- Bako-Biro, Z., Clements-Croome, D.J., Kochhar, N., Awbi, H.B., Williams, M.J., 2012. Ventilation rates in schools and pupils' performance. *Build. Environ.* 48, 215–223. <http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.08.018>.
- Barber, T.E., Fisher, W.G., Wachter, E.A., 1995. Online monitoring of aromatic hydrocarbons using a near-ultraviolet fiber-optic absorption sensor. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1576–1580. <http://dx.doi.org/10.1021/es00006a021>.
- Brilli, F., Gioli, B., Ciccio, P., Zona, D., Loreto, F., Janssens, I.A., Ceulemans, R., 2014. Proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometric (PTR-TOF-MS) determination of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a biomass fire developed under stable nocturnal conditions. *Atmos. Environ.* 97, 54–67. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.007>.
- Chen, C., Tsow, F., Campbell, K.D., Iglesias, R., Forzani, E., Tao, N.J., 2013. A wireless hybrid chemical sensor for detection of environmental volatile organic compounds. *IEEE Sens. J.* 13, 1748–1755. <http://dx.doi.org/10.1109/JSEN.2013.2239472>.
- Garg, A., Akbar, M., Vejerano, E., Narayanan, S., Nazhandali, L., Marr, L.C., Agah, M., 2015. Zebra GC: a mini gas chromatography system for trace-level determination of hazardous air pollutants. *Sens. Actuators B Chem.* 212, 145–154. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.136>.
- Grutter, M., Flores, E., Basaldud, R., Ruiz-Suarez, L.G., 2003. Open-path FTIR spectroscopic studies of the trace gases over Mexico City. *Atmos. Ocean. Opt.* 16, 232–236. *CC Opt. Atmos. OKEANA*.
- Guimaraes, C.S., Custodio, D., Oliveira, R.C.S. de, Varandas, L.S., Arbillia, G., 2010. Comparative study of automotive, aircraft and biogenic emissions of aldehydes and aromatic compounds. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 84, 180–184. <http://dx.doi.org/10.1007/s00128-009-9891-5>.
- IARC, 1982. Benzene. In: IARC Monograph on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, vol. 29. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, pp. 93–148. Some Industrial Chemicals and Dyestuffs.
- Jian, R.-S., Huang, Y.-S., Lai, S.-L., Sung, L.-Y., Lu, C.-J., 2013. Compact instrumentation of a μ -GC for real time analysis of sub-ppb VOC mixtures. *Microchem. J.* 108, 161–167. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.10.016>.
- Kumar, A., Brunet, J., Varenne, C., Ndiaye, A., Paudy, A., Penza, M., Alvisi, M., 2015. Tetra-tert-butyl copper phthalocyanine-based QCM sensor for toluene detection in air at room temperature. *Sens. Actuators B Chem.* 210, 398–407. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.01.010>.
- Le Calve, S., Nasreddine, R., Person, V., Serra, C.A., 2014. Microdispositif de detection de composés organiques volatils et methode de detection d'au moins un composé organique volatil dans un échantillon gazeux. FR1462013.
- Liaud, C., Nguyen, N.T., Nasreddine, R., Le Calve, S., 2014. Experimental performances study of a transportable GC-PID and two thermo-desorption based methods coupled to FID and MS detection to assess BTEX exposure at sub-ppb level in air. *Talanta* 127, 33–42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.04.001>.
- Lindinger, W., Jordan, A., 1998. Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels. *Chem. Soc. Rev.* 27, 347–375. <http://dx.doi.org/10.1039/A827347Z>.
- Mendell, M.J., Heath, G.A., 2005. Do indoor pollutants and thermal conditions in schools influence student performance? A critical review of the literature. *Indoor Air* 15, 27–52.
- Missia, D.A., Demetriou, E., Michael, N., Tolis, E.I., Bartzis, J.G., 2010. Indoor exposure from building materials: a field study. *Atmos. Environ.* 44, 4388–4395. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.07.049>.
- Narayanan, S., Rice, G., Agah, M., 2013. A micro-discharge photoionization detector for micro-gas chromatography. *Microchim. Acta* 181, 493–499. <http://dx.doi.org/10.1007/s00604-013-1146-9>.
- Nasreddine, R., Person, V., Serra, C.A., Le Calve, S., 2015. Development of a novel portable miniaturized GC for near real-time low level detection of BTEX. *Sens. Actuators B Chem.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.09.077>.
- Schoemaeker, C., Verrielle, M., Hanoune, B., Petitprez, D., Leclerc, N., Dusanter, S., Le Calve, S., Millet, M., Bernhardt, P., Mendez, M., Blond, N., Hauglustaine, D., Clappier, A., Blondeau, P., Abadie, M., Locoge, N., 2014. Experimental and modeling characterizations of indoor air quality in low energy public buildings in France – the MERMAID program. In: *Indoor Air 2014*. Hong Kong SAR China, pp. 000–008.
- Sklorz, A., Janßen, S., Lang, W., 2012. Gas chromatograph based on packed μ GC-columns and μ -pre-concentrator devices for ethylene detection in fruit logistic applications. *Procedia Eng.* 47, 486–489. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.190>, 26th European Conference on Solid-State Transducers, EUROSENSOR 2012.
- Ueno, Y., Horiuchi, T., Niwa, O., Zhou, H.-S., Yamada, T., Honma, I., 2003. Portable automatic BTX measurement system with microfluidic device using mesoporous silicate adsorbent with nano-sized pores. *Sens. Actuators B Chem.* 95, 282–286. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00540-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00540-9). Selected Papers from Eurosensors XVI.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1999. Integrated Risk Information System (IRIS) on Ethylbenzene. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC.
- Van Veen, M.P., Fortezza, F., Bloemen, H., Kliest, J.J., 1999. Indoor air exposure to volatile compounds emitted by paints: experiment and model. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 9, 569–574.
- Woollenden, E., 1997. Monitoring VOCs in air using sorbent tubes followed by Thermal desorption-capillary GC analysis: summary of data and practical guidelines. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 47, 20–36. <http://dx.doi.org/10.1080/10473289.1997.10464411>.
- Xu, W., Manicke, N.E., Cooks, G.R., Ouyang, Z., 2010. Miniaturization of mass spectrometry analysis systems. *J. Assoc. Lab. Autom.* 15, 433–439. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jala.2010.06.004>.

Développement d'une méthode analytique et d'un Microanalyseur miniaturisé pour la détection des BTEX dans l'air

Résumé

Les BTEX est une famille de polluants très répandue en air intérieur. Ils présentent des effets nocifs sur la santé humaine à des faibles concentrations ce qui a emmené le législateur à fixer des seuils afin de limiter l'exposition des gens. L'objectif de ce travail de recherche est de développer et de mettre en place une méthode analytique sensible, précise et rapide basée sur un dispositif de mesure. Le dispositif ainsi mis en place est un chromatographe en phase gazeuse miniaturisé équipé d'un mini détecteur à photo ionisation dédié à la détection des BTEX en temps quasi-réel. Le système analytique est très portable ayant une consommation gazeuse très faible assurant une autonomie élevée sur de longues durées. Son mode de fonctionnement se base sur l'échantillonnage de l'air dans une boucle connecté à une vanne six voies. L'injection de l'échantillon sur une colonne analytique placée dans un four pour la séparation est assurée par le changement de la position de la vanne avant la détection par photo ionisation. Le nouveau dispositif miniaturisé a été déployé lors de deux campagnes intensives menées dans un collège énergétiquement performant. Cette étude a porté sur la surveillance temporelle de la concentration des polluants présents en air intérieur, y compris les BTEX. Les résultats ainsi obtenus pour les BTEX avec notre dispositif ont été comparés à ceux fournis par d'autres techniques dites techniques de référence. Ces campagnes de terrain ont permis donc de valider les performances analytiques, la robustesse et l'autonomie de cette nouvelle méthodologie.

Mots clés: BTEX, méthode analytique, chromatographie gazeuse, détecteur à photo ionisation, détection en temps quasi-réel, qualité de l'air intérieur, campagne de terrain.

Résumé en anglais

BTEX are very widespread indoor air pollutants. Their harmful effects on human health had led the legislator to set thresholds in order to limit the population exposure. The aim of this thesis is to develop a sensitive, accurate and fast analytical method based on a measurement device. Therefore, the device implemented is a miniaturized gas chromatography (GC) equipped with a mini photo ionization detector dedicated to BTEX detection in indoor air in near-real time. The miniaturized GC is very portable with a very low gas consumption which enhances its autonomy over a long period. Its operation mode is based on air sampling inside a sample loop which is connected to a six port valve. The injection over a heated analytical column is ensured by switching the valve position before detection by a photo ionization detector. This novel device was used in real conditions during two field campaigns conducted in an energy efficient college. This study focused on the temporal monitoring of indoor air pollutant concentrations including BTEX. The results obtained with our miniaturized device for BTEX were compared to those given by other techniques known as reference techniques. These field campaigns have therefore enabled us to validate the analytical performances, the robustness and the autonomy of this novel analytical method.

Keywords: BTEX, analytical method, gas chromatography, photo ionization detector, near-real time detection, indoor air quality, field measurements.