



HAL
open science

Développement d'analyseur de chromatographie en phase gazeuse à base de composants MEMS pour l'exploration in-situ d'environnements planétaires

Leila Bouchra

► **To cite this version:**

Leila Bouchra. Développement d'analyseur de chromatographie en phase gazeuse à base de composants MEMS pour l'exploration in-situ d'environnements planétaires. Instrumentation et méthodes pour l'astrophysique [astro-ph.IM]. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASP131 . tel-03939142

HAL Id: tel-03939142

<https://theses.hal.science/tel-03939142>

Submitted on 14 Jan 2023

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.

Développement d'analyseur de chromatographie en phase gazeuse à base de composants MEMS pour l'exploration in situ d'environnements planétaires

Development of a gas chromatograph analyzer based on MEMS components for in-situ exploration of planetary environments

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 127, Astronomie et Astrophysique d'Ile-de-France (AAIF)
Spécialité de doctorat : Astronomie et Astrophysique
Graduate School : Physique
Réfèrent : Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines

Thèse préparée dans l'unité de recherche **LATMOS** (Université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS) sous la direction de **Cyril SZOPA**, professeur, le co-encadrement de **Arnaud BUCH**, maître de conférences et la co-supervision de **Frédéric COURTADE**, chef de service (CNES)

Thèse soutenue à Guyancourt, le 13 décembre 2021, par

Leïla BOUCHRA

Composition du Jury

Valérie CIARLETTI Professeure, Université Paris-Saclay	Présidente
Karine MOUGIN Maîtresse de conférences, Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse	Rapportrice
Valérie PEULON-AGASSE Maîtresse de conférences, Université de Rouen Normandie	Rapportrice
Fabien BORGET Professeur, Université D'Aix Marseille	Examineur
Cyril SZOPA Professeur, Université Paris Saclay	Directeur de thèse

Titre : Développement d'analyseurs de chromatographie en phase gazeuse MEMS pour l'exploration in-situ d'environnements planétaires

Mots clés : Chromatographie en phase gazeuse, développements, MEMS

Résumé : La recherche de molécules organiques dans le système solaire est une étape importante dans notre compréhension des origines de la vie et la recherche de vie extraterrestre. Pour rechercher et caractériser cette matière organique dans le système solaire, l'analyse chimique in-situ est un outil nécessaire qui vient compléter les observations faites à distance.

La chromatographie en phase gazeuse a été choisie pour son intérêt analytique, à savoir séparer les composants présents dans un mélange gazeux, et pour sa relative simplicité permettant sa spatialisation. Mais compte tenu de l'évolution des missions spatiales et des ressources qui peuvent être allouées au fonctionnement des instruments scientifiques à bord des sondes, les instruments spatiaux visent à être miniaturisés et consommer moins de ressources. La chromatographie en phase gazeuse n'échappe pas à cette règle et l'émergence de nouvelles technologies, telles que les MEMS, pourrait permettre dans les années à venir de réduire drastiquement la masse, le volume, et l'énergie requise pour l'utilisation de ce type d'instrument, ouvrant des perspectives

d'utilisation dans un nombre de missions plus nombreuses, ou embarquant des petites charges utiles. L'objectif de cette thèse est de travailler à cette miniaturisation en utilisant les technologies MEMS dans un objectif de spatialisation pour l'exploration du système solaire. Dans ce cadre, j'ai étudié et contribué à l'amélioration des performances analytiques de composants MEMS nécessaires à procéder à l'analyse chromatographie (i.e. injecteur, colonne, détecteurs) pour aboutir à des composants qui pourraient être envoyés dans un instrument spatial. J'ai ensuite travaillé au développement et aux tests d'un premier prototype de chromatographie rassemblant les différents composants testés pour évaluer la qualité de l'analyse obtenue avec cet instrument. Si des améliorations restent à effectuer en vue d'une réelle spatialisation, ce travail a abouti à un prototype démontrant la capacité d'un chromatographie MEMS pouvant être adapté aux conditions spatiales, à effectuer des analyses performantes de molécules organiques. Ce travail a permis de déboucher sur la mise en place actuellement d'études techniques visant à développer un prototype plus proche d'un instrument spatial de vol.

Title: Development of MEMS gas chromatography analyzers for in-situ exploration of planetary environments

Keywords: Gas chromatography, development, MEMS

Abstract: The search for organic molecules in the solar system is an important step in our understanding of the origins of life and the search for extraterrestrial life. To research and characterize this organic matter in the solar system, in situ chemical analysis is a necessary tool that complements remote observations.

Gas chromatography was chosen for its analytical interest, namely to separate the components present in a gas mixture, and for its relative simplicity allowing its spatialization. But given the evolution of space missions and the resources that can be allocated to the operation of scientific instruments on board probes, space instruments aim to be miniaturized and consume fewer resources. Gas chromatography is no exception to this rule and the emergence of new technologies, such as MEMS, could allow in the years to come to drastically reduce the mass, the volume, and the energy required for the use of this type of instrument, opening up prospects for use in a greater number of missions, or carrying small payloads.

The objective of this thesis is to work on this miniaturization in use of MEMS technologies in an objective of spatialization for the exploration of the solar system. In this context, I studied and contributed to the improvement of the analytical performances of MEMS components necessary to carry out the chromatography analysis (i.e. injector, column, detectors) to lead to components that could be sent into a space instrument. I then worked on the development and testing of a first chromatography prototype bringing together the different components tested to assess the quality of the analysis obtained with this instrument. While improvements still need to be made with a view to real spatialization, this work has resulted in a prototype demonstrating the capacity of MEMS chromatography which can be adapted to spatial conditions, to perform efficient analyzes of organic molecules. This work has led to the implementation of technical studies aimed at developing a prototype closer to a space flight instrument.

Remerciement

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de cette thèse et qui m'ont aidée lors de la rédaction de ce mémoire.

Dans un premier temps, je tiens à remercier mon directeur de thèse M. Cyril Szopa, professeur à l'Université de Saclay ainsi que mon co-encadrant, M. Arnaud Buch maître de conférences à CentraleSupélec pour leur gentillesse, leur disponibilité et les encouragements qu'ils m'ont prodigués.

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire Atmosphères, Observations Spatiales dirigé par M. François Ravetta. Qu'il trouve ici mes remerciements pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Ces travaux n'auraient sans conteste pas pu voir le jour sans l'initiation et le financement par le CNES, représenté par M. Frédéric Courtade qui a suivi l'avancée de cette étude, et par le LABEX ESEP dirigé par M. Pierre Drossard.

Ms. Karine Mougin, maîtresse de conférences à l'institut des sciences des matériaux de Mulhouse et à Valérie Peulon-Agasse, maîtresse de conférences à l'université de Rouen Normandie m'ont fait le grand honneur de juger ce travail et d'en être rapporteuses. Mme. Valérie Ciarletti pour avoir acceptée d'être la présidente de mon jury et M. Fabien Borget d'avoir fait partie de mon jury.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour leur aide dans la réalisation de ce mémoire :

Tout d'abord, l'équipe technique du LATMOS qui a travaillé à mes côtés et qui ont répondu à toutes les questions que je me posais, Mrs. Jean-Pierre Pineau, Vincent Guerrini et David Coscia.

L'équipe du laboratoire SMS de Rouen sans qui une partie ce travail aurait été très difficile. Merci à vous M. Pascal Cardinael, Ms. Valérie Peulon-Agasse, Adeline Bigard et Axelle Marchant.

M. Tarik Bourouina de l'école ESIEE qui nous a fourni les composants sur lesquels j'ai travaillé tout le long de cette thèse.

Un grand merci aussi à ces deux personnes qui entraient dans mon bureau pour parler ou pour une tasse thé, je sais que vous vous reconnaitrez.

Et enfin, un énorme merci à toute ma famille pour leur présence, leur soutien durant les bons comme les mauvais moments.

A toi, maman qui est restée à mes côtés jusqu'au bout même quand je n'y croyais plus.

A toi, papa qui même parti reste avec moi.

Sommaire

Table des matières 1	8
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	8
1.1 Contexte de l'étude : caractérisation moléculaire des environnements planétaires	8
1.2 Chromatographie en phase gazeuse pour l'exploration in-situ	9
1.2.1 Historique de la chromatographie spatiale	9
1.2.2 Enjeux pour le futur	10
1.3 Chromatographie en phase gazeuse	11
1.3.1 Historique de la chromatographie en phase gazeuse	11
1.3.2 Principe d'un chromatographe en phase gazeuse	12
1.4 Miniaturisation	13
1.4.1 Contraintes en taille et poids des instruments spatiaux	13
1.4.2 Les technologies MEMS comme possibilité	14
TABLE DES MATIERES 2.....	18
CHAPITRE 2 : DEVELOPPEMENT ET ETUDE DE PIEGES D'INJECTION A DESORPTION THERMIQUE	18
2.1 Introduction	18
2.1.1 Besoin et objectif	18
2.1.2 Principe de l'injection par désorption thermique pour la chromatographie en phase gazeuse et paramètres clés.....	19
2.2 Etude des adsorbants	20
2.3 Etude des pièges d'injection	34
2.3.1 Piège et chromatographe en phase gazeuse	34
2.3.2 Caractérisation des performances du piège	46
2.3.3 Considérations techniques.....	63
2.4 Conclusion	65
TABLE DES MATIERES 3.....	68
CHAPITRE 3 : DEVELOPPEMENT ET ETUDE DES MICRO-COLONNES.....	69

3.1 Introduction	69
3.2 Matériels et méthodes.....	69
3.2.1 Colonnes chromatographiques MEMS	69
3.2.2 Etude des colonnes.....	73
3.2.3 Eléments de théorie	77
3.3 Résultats et discussions	85
3.3.1 Etude de la répétabilité et de la vitesse optimale du gaz vecteur pour les colonnes du premier lot	85
3.3.2 Comparaison des états de surface.....	90
3.3.3 Etude qualitative.....	96
3.3.4 Etude quantitative	101
3.3.5 Observations techniques.....	105
3.4 Conclusion.....	106
 TABLE DES MATIERES 4.....	 108
 CHAPITRE 4 : DEVELOPPEMENT ET ETUDE DES DETECTEURS THERMIQUES ET MECANIQUES.	 108
4.1 Introduction	109
4.2 Matériels et méthodes.....	111
4.2.1 Détecteurs utilisés et principe de fonctionnement.....	111
4.2.2 Etude des détecteurs	115
4.3 Résultats et discussions	121
4.3.1 Impact température.....	121
4.3.2 Comparaison des différents détecteurs.....	128
4.3.3 Etude qualitative.....	143
4.3.4 Etude quantitative	149
4.3.5 Observations techniques.....	151
4.4 Conclusion.....	152
 TABLE DES MATIERES 5.....	 154
 CHAPITRE 5 : DEVELOPPEMENT D'UN PREMIER PROTOTYPE DE MICRO-CPG A BASE MEMS...	 154
5.1 Introduction	154
5.2 Matériels et méthodes.....	155
5.2.1 Composants analytiques du chromatographe MEMS	155
5.2.2. Prototype opérationnel et banc d'essai.....	157
5.2.3. Echantillons de test.....	159

5.3 Résultats et discussions	159
5.3.1 Validation pas à pas du bon fonctionnement du prototype	159
5.3.2 Comparaison aux éléments seuls	165
5.3.3 Observations techniques	175
5.4 Conclusion	176
 CONCLUSION GENERALE.....	178
 ANNEXES.....	181
 GLOSSAIRE	184
 REFERENCES.....	186

Table des matières 1

<u>CHAPITRE 1 : INTRODUCTION</u>	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
<u>1.1 Contexte de l'étude : caractérisation moléculaire des environnements planétaires</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>1.2 Chromatographie en phase gazeuse pour l'exploration in-situ</u>	9
<u>1.2.1 Historique de la chromatographie spatiale</u>	9
<u>1.2.2 Enjeux pour le futur</u>	10
<u>1.3 Chromatographie en phase gazeuse</u>	11
<u>1.3.1 Historique de la chromatographie en phase gazeuse</u>	11
<u>1.3.2 Principe d'un chromatographe en phase gazeuse</u>	12
<u>1.4 Miniaturisation</u>	13
<u>1.4.1 Contraintes en taille et poids des instruments spatiaux</u>	13
<u>1.4.2 Les technologies MEMS comme possibilité</u>	Error! Bookmark not defined. 4

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Contexte de l'étude : caractérisation moléculaire des environnements planétaires

Le système solaire est actuellement le seul endroit connu dans l'Univers où la vie existe et s'est développée. Dans l'attente hypothétique de la découverte d'une exoplanète où la vie existe, l'étude du système solaire reste aujourd'hui le moyen le plus pertinent pour caractériser les mécanismes qui ont permis l'apparition et le développement de la vie. De plus, la proximité de ses différents objets à la Terre permet de les sonder efficacement à distance, par des méthodes spectrales notamment, mais également d'y envoyer des sondes d'exploration fournissant des informations plus détaillées ou inaccessibles aux mesures à distance.

Dans ce cadre, la caractérisation de la composition moléculaire des environnements planétaires est un objectif clé car il permet de déterminer l'état actuel de l'objet, son histoire, et d'apporter des informations sur la présence possible d'une forme de vie (présente ou passée) ou d'une forme de chimie prébiotique, initiatrice de l'apparition

d'organismes vivants. Si Mars est depuis longtemps le centre de l'attention pour cette recherche en raison des similitudes de son environnement de surface avec celui de la Terre lorsque la vie y est apparue, l'amélioration de nos connaissances du système solaire et de la biologie terrestre ces dernières décennies a permis d'étendre le spectre des environnements dit « habitables », notamment avec l'émergence du concept de mondes océans dont Titan (Mitri et al. 2021) ou Encelade (McKenzie et al. 2022) font partie. De plus, des missions spatiales récentes à destination des petits corps du système solaire ont renforcé l'idée qu'ils ont pu jouer un rôle clé dans l'apport de matériaux de base pour la vie à la surface des planètes, notamment en raison de leur richesse en matière organique (Yokoama et al. 2022).

En conséquence, la recherche et la caractérisation des molécules organiques présentes dans la majorité des objets du système solaire est amenée à s'amplifier dans le futur pour l'exobiologie et la planétologie. C'est dans ce cadre que s'inscrit mon travail qui a consisté au développement d'un prototype d'instrument miniaturisé d'analyse *in situ* de la composition moléculaire (inorganique et organique compris) des environnements planétaires.

La technique que j'ai utilisée est la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

1.2 Chromatographie en phase gazeuse pour l'exploration in-situ

1.2.1 Historique de la chromatographie spatiale

La chromatographie en phase gazeuse est utilisée dans l'exploration spatiale depuis les missions Viking dans les années 1970, qui ont exploré la surface de Mars à la recherche de traces de vie. L'instrument GC-MS servait à caractériser certaines espèces moléculaires provenant d'expériences de biologie embarquées dans la sonde, mais surtout à rechercher des molécules organiques dans les échantillons de sol prélevés par l'atterrisseur. Depuis, plusieurs chromatographes ont été développés pour caractériser la composition de l'atmosphère de Vénus et de Titan, la composition du

sol de Mars, ou la composition du noyau cométaire. L'annexe 1 présente les principales caractéristiques de ces chromatographes. Si avant les années 1990 la plupart de ces instruments utilisaient des capteurs physiques pour la détection, l'association systématique avec un spectromètre de masse fournissant une dimension structurelle à la détection a été effectuée. De plus, la séparation était opérée avec des colonnes chromatographiques remplies, de pouvoir de résolution limité, pour passer aux colonnes capillaires bien plus performantes.

Parmi les découvertes majeures faites avec ces instruments, on peut souligner la composition atmosphérique de Vénus, la détection de molécules organiques dans le sol de Mars, ou la confirmation de l'existence d'aérosols organiques dans l'atmosphère de Titan.

Ces instruments ont généralement une masse de quelques kilogrammes et occupent une colonne de plusieurs litres et consomment plusieurs dizaines de watts de puissance.

1.2.2 Enjeux pour le futur

L'évolution des missions spatiales et des contraintes technologiques et scientifiques associées tend à exercer une pression de plus en plus importante sur les instruments spatiaux embarqués. En effet, avec les progrès technologiques, il existe de plus en plus de techniques candidates à voler dans des sondes (e.g. spectrométrie de masse à très haute résolution ou chromatographie en phase liquide pour l'analyse moléculaire), les environnements explorés sont de plus en plus variés, la nature des sondes spatiales est en train de se diversifier avec l'émergence des cubesat... Par conséquent, le développement d'instrumentation de plus en plus miniaturisée doit permettre de répondre à ces évolutions soit en permettant d'embarquer plus d'instruments sur une sonde donnée pour maximiser le retour scientifique, soit pour pouvoir embarquer ces instruments sur des petites charges utiles, ou en permettant d'être intégrée dans une sonde nécessitant plus de ressources, comme pour la protection des instruments aux

radiations par exemple.

Bien que la chromatographie gazeuse soit une technique analytique spatiale depuis près d'un demi-siècle, elle ne déroge pas à la règle et sa miniaturisation permettrait d'ouvrir de nouvelles perspectives d'utilisation. L'idée directrice est toujours celle des instruments spatiaux à savoir de faire le moins encombrant, le plus léger et le plus sensible possible. C'est dans cette optique que s'inscrit mon travail de thèse qui vise à développer un chromatographe en phase gazeuse ultra miniaturisé à base de technologies miniatures.

1.3 Chromatographie en phase gazeuse

1.3.1 Historique de la chromatographie en phase gazeuse

En 1906 un chimiste russe, Tswett, (Ettre & Sakodynskii 1993), a séparé des pigments végétaux colorés sur une colonne remplie de carbonate de calcium pulvérulent, les pigments étaient entraînés avec de l'éther de pétrole (mélange pentanes et d'hexanes). Il a observé sur la colonne la formation de bandes de couleur différente (vert, orange, jaune...). Il a donné à cette technique le nom de chromatographie (écriture des couleurs) et a également défini les termes : chromatogramme, élution et rétention).

Cette technique fut quasi-abandonnée jusqu'en 1930, où Edgar Lederer (Lederer & Lederer 1953 ; Ettre & Zlatkis 1979) a purifié par la méthode de Tswett la lutéine du jaune d'œuf. Vers 1940, Martin et Synge développent la pratique et la théorie de la chromatographie, ils obtiennent le prix Nobel en 1952 (Kolomnikov et al. 2018).

En 1952, la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) est mise au point.

Le concept de chromatographie en phase gazeuse a été introduit par Archer Martin et Richard Synge en 1941 (Martin & Synge 1941). On distingue 2 types de chromatographie en phase gazeuse : i) Chromatographie gaz/solide (CGS) : chromatographie d'adsorption. Peu utilisée en raison des traînées dans les pics d'élution provoquées par la non linéarité du processus d'adsorption. ii) Chromatographie gaz/liquide (CGL), basée sur le partage des constituants à séparer, les solutés, entre une phase gazeuse mobile inerte appelée gaz vecteur et une phase

liquide fixée sur la surface d'un support poreux inactif.

1.3.2 Principe d'un chromatographe en phase gazeuse

La chromatographie est une méthode de séparation des constituants présents dans des mélanges variés. Elle sert, en analyse, pour identifier et quantifier des composés au sein d'échantillons divers. Le principe de base repose sur les équilibres de concentration qui apparaissent lorsqu'un composé est mis en présence de deux phases non miscibles. En chromatographie, l'une, dite stationnaire, est déposée dans une colonne ou fixée sur un support et l'autre, dite mobile, se déplace au contact de la première. Si plusieurs composés sont présents, ils se trouvent entraînés à des vitesses différentes, provoquant leur séparation. Ce procédé hydrodynamique a donné naissance à une méthode analytique instrumentale qui a un très grand domaine d'applicabilité et se trouve aujourd'hui très répandue.

Les échantillons sont injectés par phase mobile, gaz porteur, dans la colonne. Les parois internes de la colonne sont recouvertes d'une phase stationnaire liquide, immobile et immiscible. La phase stationnaire interagit physiquement avec l'échantillon injecté et les différents composés sont séparés en raison de leurs différentes affinités avec la phase stationnaire. Ainsi, chaque composant de l'échantillon parcourt la colonne à différentes vitesses et sort à au bout d'un temps qui lui est spécifique dans les conditions données de, qu'on appelle temps de rétention ou temps d'élution. La sortie de la colonne est reliée à un détecteur qui va enregistrer le passage des espèces éluées sous la forme d'un pic, généralement gaussien, qui représente la distribution statistique des molécules de l'espèce chimique élue dans la longueur de colonne dans laquelle elles se trouvent. L'identité et la quantité de chaque composant de l'échantillon peut être déterminé à partir de leur temps de rétention et de l'aire sous le pic.

La CPG, s'applique à des échantillons gazeux ou susceptibles d'être volatilisés par élévation de la température. Cette technique s'applique donc aux molécules de bas poids moléculaires ($PM < 500 \text{ g.mol}^{-1}$) et aux composés stables avec la température. Pour les composés thermolabiles ou peu volatils, l'analyse ne sera possible qu'après

des réactions de transformation (dérivatisation). Dans cette technique chromatographique : i) La phase stationnaire est un liquide à haut point d'ébullition (G/L), ou solide dans ce cas, la phase stationnaire est un polymère poreux (G/S), ii) La phase mobile est un gaz qui balaie en permanence la colonne et qui est encore appelé gaz vecteur ou gaz porteur (Tranchant 1967).

Cette chromatographie permet la séparation des produits légers et en particulier des gaz, i) La phase mobile est un gaz inerte (N₂, He, Ar...) ii) Les solutés à analyser sont injectés à l'état pur ou en solution. Les quantités de produit injectées sont de l'ordre de quelques microlitres (2 à 3 µL typiquement).

En résumé, le principe de la chromatographie est :

- La séparation de mélanges complexes d'espèces chimiques volatiles
- Basée sur des équilibres particuliers entre les composés et les deux phases (stationnaire et mobile)
- Différentes interactions peuvent entrer en jeu : absorption, partage, paires d'ions, échanges d'ions...
- L'affinité forte du produit avec la phase stationnaire : le produit progresse lentement dans la phase stationnaire, le temps de rétention du produit est long
- L'affinité faible du produit avec la phase stationnaire : le produit progresse rapidement dans la phase stationnaire, le temps de rétention du produit est court.

1.4 Miniaturisation

1.4.1 Contraintes en taille et poids des instruments spatiaux

Pour faire un résumé de la situation, l'exploration spatiale dépend du développement de l'instrumentation spatiale basée sur la technique analytique de la chromatographie gazeuse tels que le GC-MS (Cassini-Huygens), COSAC (Rosetta), SAM (MSL), GAP (Phobos-Grunt) ou encore MOMA (ExoMars). Cette technique permet d'injecter, séparer et détecter une vaste gamme de molécules volatiles d'intérêt

scientifique présentes dans les environnements planétaires.

La technologie utilisée est basée sur l'assemblage de composants discrets (tubes remplis d'adsorbants chimiques pour les pièges d'injection, colonnes chromatographiques pour la séparation moléculaire et un catharomètre miniature pour la détection) relié par un circuit pneumatique composé de tubes et de vannes pour contrôler la circulation et la distribution du gaz dans l'instrument). Cela demande un budget en ressources important avec une masse de 1 à 3 kg, une puissance électrique moyenne consommée de 30 à 90 W, un temps d'analyse de 10 à 60 min par cycle d'analyse et un encombrement de quelques dizaines de centimètres cube.

Depuis deux décennies, de grands progrès ont été accomplis dans le domaine de la micro fluidique ce qui permis le développement de composants miniatures, appelés MicroElectroMechanical Systems ou MEMS, en particulier dans le domaine de la chimie analytique applicables à la CPG. Ce type d'instrumentation, appliqué au domaine de l'exploration spatiale, permettrait de franchir un cap technologique comparativement aux instruments existants, en particulier pour gagner un ordre de grandeur sur les budgets technologiques. Un tel saut permettrait d'envisager d'embarquer des CPG à bord de missions à charge utile réduite ou de permettre de libérer des ressources pour d'autres instruments dans des sondes conventionnelles.

L'objectif de mon travail est de contribuer à la création d'un CPG miniature à base de technologie MEMS permettant l'analyse de molécules organiques et inorganiques jusqu'à des masses moléculaires de 150 u (qui correspond à une gamme d'hydrocarbures contenant jusqu'à une dizaine d'atomes de carbone) avec une sensibilité permettant une détection jusqu'à la picomole. Pour répondre à nos objectifs, le CPG miniature devrait avoir une masse de 300 g, une puissance de 20 W, un temps d'analyse de 5 à 10 min et un encombrement de 10 x 10 x 5 cm hors électronique et gaz, ces valeurs étant approximatives bien évidemment.

1.4.2 Les technologies MEMS comme possibilité

La miniaturisation et automatisation des systèmes d'injections permet une injection

de petit volume et la répétabilité des injections (Terry et al. 1979 ; Alfeeli et al. 2008 ; Zareian-Jahromi et al. 2008 ; Radadia et al. 2010 ; Lee et al. 2011).

Le premier CPG utilisant une technologie miniature fut développé en 1979 par Terry et al. Ce système est composé d'une colonne de taille 1,5 m x 200 μm x 30 μm (longueur x largeur x hauteur) et d'un détecteur TCD (Thermal Conductivity Detector). Le premier CPG miniature fonctionnel fut développé en 1994 par Kolesar et Reston (Reston & Kolesar 1994).

Les premiers composants miniatures à être utilisés dans le domaine de l'exploration spatiale sont les détecteurs de type TCD. Le TCD est un détecteur miniature composé d'une résistance qui est baignée par le gaz vecteur. La température de celui-ci est en fonction de la conductivité thermique du gaz porteur, et la température du filament est également caractéristique de sa résistance électrique. Les échantillons présents dans le gaz porteur provoquent généralement une chute de conductivité thermique (les gaz porteurs sélectionnées dans ce cas ayant une forte conductibilité thermique comme l'hélium), ce qui augmente la température du filament et modifie significativement sa résistance électrique. Cette variation est mesurée indirectement par une mesure de la tension aux bornes de la résistance, ce qui fournit le signal du détecteur.

Depuis le développement du premier CPG miniaturisé, l'émergence de micro-technologies a permis la réalisation d'analyseurs chimiques caractérisés par une petite taille, une faible énergie d'utilisation et un grand degré de portabilité. Par exemple, Reston et Kolesar (1994) ont développé un micro système GC avec une colonne rectangulaire de taille 0,9 m x 300 μm x 10 μm (longueur x largeur x hauteur). Ou encore, Zampolli et al. (2005) ont développé un micro système CPG afin de contrôler la qualité de l'air intérieur.

Cependant, peu ont été fait dans un but de spatialisation. Or les conditions de spatialisation, au cours du temps, sont de plus en plus strictes en ce qui concerne la

taille, le poids et l'énergie utilisée. Cette thèse a pour but le développement d'un micro-CPG dans un but de spatialisation et d'étude exobiologique.

Dans le cadre de mon étude, nous avons décidé de développer un chromatographe composé d'un piège pour l'injection, d'une colonne pour la séparation et d'un détecteur. Ces différentes parties du CPG ont été développées par des sociétés extérieures spécialisées dans les procédés MEMS.

Le piège est un tube de diamètre variable incrusté dans une plaque de silice et fermé par une plaque de verre. Différents adsorbants ont été testés pour choisir lequel servira à remplir les pièges. Les adsorbants choisis sont des adsorbants ayant déjà été utilisés pour l'exploration spatiale. Ils ont été étudiés sous trois angles. Les pièges sont remplis en laboratoire avec l'adsorbant choisi. Des tubes capillaires sont collés aux entrées et sorties des pièges pour permettre la connexion au reste du système.

Les colonnes, de la même manière que les pièges, ont une incrustation en serpentine dans la silice et sont fermées par une plaque de verre. Une résistance est placée sur la face en silice permettant le réchauffement des colonnes. Le dépôt de la phase stationnaire dans les colonnes est fait par le laboratoire SMS de Rouen. Une colonne commerciale, de même caractéristique que les colonnes MEMS, a été testée et les temps de rétention de composés de plusieurs familles chimiques ont été relevés afin d'être utilisés comme référence lors des tests des colonnes miniatures.

Les détecteurs miniatures ont déjà été utilisés dans des missions spatiales, e.g. Curiosity. Il est posé que le TCD peut être un remplacement pour les détecteurs industriels. Cependant la société fabricant les TCD déjà utilisés pour le spatial ne les fournissent plus. Il a donc été nécessaire de tester une nouvelle génération de TCD. De plus, une nouvelle génération de détecteur, le NEMS (NanoElectroMechanical System), a également été testé. Ce détecteur fonctionne avec des poutres piézoélectriques qui vibrent à une fréquence donnée lorsque le gaz vecteur le balaye. Lorsqu'un composé passe par le NEMS, il modifie la fréquence de vibration des poutres et cette variation peut être mesurée avec une assez grande précision, ce qui le rend généralement

beaucoup plus sensible que le TCD. Ce détecteur a rarement été cité dans des travaux précédent (Mo Li et al. 2010). Ce détecteur étant plus sensible pour des composés de grand poids moléculaires (toluène et plus) et inversement pour le TCD, il a été décidé de les tester en série et de voir une éventuelle utilisation des deux combinés.

Table des matières 2

<u>Chapitre 2 : Développement et étude de pièges d'injection à désorption thermique</u>	18
<u>2.1 Introduction</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>2.1.1 Besoins et objectifs</u>	18
<u>2.1.2 Principe de l'injection par désorption thermique pour la chromatographie en phase gazeuse et paramètres clés</u>	19
<u>2.2 Etude des adsorbants</u>	20
<u>2.3 Etude des pièges d'injection</u>	34
<u>2.3.1 Piège et chromatographe en phase gazeuse</u>	34
<u>2.3.1.1 Les différents pièges à dispositions</u>	34
<u>2.3.1.2 Le chromatographe en phase gazeuse</u>	42
<u>2.3.1.3 Echantillons de test et injection</u>	42
<u>2.3.1.4 Mode opératoire</u>	44
<u>2.3.2 Caractérisation des performances du piège</u>	46
<u>2.3.2.1 Efficacités de piégeage et de désorption</u>	46
<u>2.3.2.2. Influence de la désorption thermique sur l'efficacité de la séparation</u>	59
<u>2.3.2.3. Optimisation possible des conditions de températures et de débits de piégeage et de désorption thermique</u>	63
<u>2.3.3 Considérations techniques</u>	64
<u>2.4 Conclusion</u>	65

Chapitre 2 : Développement et étude de pièges d'injection à désorption thermique

2.1 Introduction

2.1.1 Besoin et objectif

La préparation d'échantillons solides pour en extraire les espèces volatiles est généralement complexe. Cela résulte souvent d'un temps de transfert de l'échantillon dans l'instrument d'analyse (chromatographe en phase gazeuse et spectromètre de masse) significativement long à l'échelle d'une analyse chromatographique.

De plus, une forte concentration de l'échantillon permet une augmentation de la sensibilité de détection (James et al. 2014). On utilise donc une technique de piégeage

afin de concentrer les échantillons durant un temps donné avant l'analyse. Cela peut avoir un intérêt pour l'étude des atmosphères.

Pour ces raisons, la technique de piégeage moléculaire par physisorption suivie d'une désorption thermique a été adaptée pour la première fois pour l'exploration spatiale dans l'instrument Sample Analysis at Mars (SAM) de la mission Mars Science Laboratory (MSL) (Mahaffy et al. 2009) qui explore le cratère Gale de Mars depuis 2012 et a été repris pour l'instrument Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) de la mission ExoMars 2020 (Goesmann et al. 2017). L'efficacité éprouvée de ce dispositif (Millan et al. 2017) incite à sa réutilisation dans les futurs chromatographes spatiaux.

Pour la chromatographie à base de composants MEMS, il est nécessaire d'effectuer une adaptation de cette technique pour qu'elle soit compatible avec les micro-volumes de ces instruments. Pour cette raison, j'ai mené une étude sur différents types d'adsorbants utilisés ou potentiellement utilisables dans le domaine de l'instrumentation spatiale afin de déterminer lesquels seraient les plus pertinents pour piéger le mieux les composés organiques dans les conditions données. En parallèle, j'ai contribué à développer, puis étudié, un type de micro-piège MEMS pour en évaluer les performances et la compatibilité pour un instrument spatial.

2.1.2 Principe de l'injection par désorption thermique pour la chromatographie en phase gazeuse et paramètres clés

Cela consiste en la présence d'un piège en amont de l'instrument d'analyse dans lequel se trouve un adsorbant (sous forme de poudre) permettant le piégeage des molécules par physisorption à basse température, et leur injection rapide dans la colonne chromatographique par désorption à haute température.

L'objectif de l'injection thermique est d'optimiser l'injection de l'échantillon dans la colonne chromatographique en limitant au minimum la durée d'injection, dans le cas où l'échantillon ne peut être directement injecté ponctuellement (c'est le cas des échantillons que nous devons analyser). Pour cela, les gaz à analyser sont piégés par adsorption physique sur un adsorbant (généralement une poudre) fréquemment

refroidi pour augmenter l'efficacité de l'adsorption. Les gaz à analyser sont ainsi piégés dans un petit volume qui représentera globalement le volume d'injection. Une fois l'échantillonnage achevé, les gaz peuvent être désorbés par chauffage rapide du piège, et envoyés vers la colonne chromatographique pour injection. Il faut souligner que cette focalisation permet également d'améliorer la sensibilité de l'analyse en concentrant les gaz à analyser.

La thermodésorption, ou désorption thermique, est un procédé visant à extraire les organiques du sol par application de chaleur. En effet, sous l'effet d'une température élevée les molécules se séparent de la matière minérale et se volatilisent. La thermodésorption se base sur la dégradation des molécules sous l'effet de l'augmentation de température.

Les paramètres clé de l'efficacité de ce processus sont :

- La nature et la quantité des adsorbants utilisés ainsi que la granulométrie de la poudre
- La nature, le volume de remplissage du piège, et la géométrie du volume de remplissage
- Les températures de piégeage (froide) et de désorption (chaude)
- La durée nécessaire à chauffer le piège dans l'étape de désorption thermique

C'est l'ensemble de ces paramètres que j'ai étudiés à des fins d'application pour l'exploration spatiale.

2.2 Etude des adsorbants

Si la technique de piégeage/désorption thermique est utilisée aujourd'hui de manière efficace dans des instruments spatiaux (Mahaffy, Cabane et al. 2009), elle utilise une technologie macroscopique (volume utile de plusieurs centaines de mm³) qui n'est pas adaptée au couplage avec des dispositifs MEMS pour des questions de compatibilité de volumes (quelques dizaines de mm³ au plus, voir partie 2.3.) et de de

quantités injectées au risque de saturer la colonne chromatographique. Mais cela touche également les adsorbants qui peuvent avoir des caractéristiques physiques incompatibles avec des composants MEMS (ex. taille des grains d'adsorbants). Pour cette raison, il était nécessaire de caractériser les adsorbants susceptibles d'être utilisés pour notre développement instrumental, au moins du point de vue physique. J'ai donc mené une étude poussée des caractéristiques physiques des principaux adsorbants utilisables pour nos chromatographes spatiaux, et à leur comportement lorsqu'ils sont soumis au stress thermique de la désorption thermique. Ce travail a fait l'objet d'une publication dans *Journal of Chromatography A* (Bouchra et al. 2021) inséré à la suite de cette partie. Le lecteur est invité à s'y reporter pour prendre connaissance des détails et des conclusions de l'étude.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Chromatography A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chroma

Thermal stability of adsorbents used for gas chromatography in space exploration

L. Bouchra^a, C. Szopa^{a,b,*}, A. Buch^c, D. Coscia^a

^aLaboratoire Atmosphère, Milieux, Observations Spatiales (LATMOS), LATMOS/IPS, UVSQ Université Paris-Saclay, Sorbonne Université, CNRS, CNES, 11 Bd d'Alembert, 78280 Guyancourt, France

^bInstitut Universitaire de France, Paris, France

^cLaboratoire Génie des Procédés et Matériaux, CentraleSupélec, Gif-sur-Yvette, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 September 2019

Revised 15 March 2021

Accepted 19 March 2021

Available online 22 March 2021

Keywords:

Gas chromatography

Thermal desorption

Adsorbents

Thermal stability

Space exploration

ABSTRACT

For analytical purpose, thermal desorption is now used in gas chromatographs developed to analyse the chemical composition of planetary environments. Due to technical constraints, the thermal desorption cannot be as finely controlled as in the laboratory resulting in possible thermal alteration of the adsorbents used. For these reasons, the influence of heat on physical and chemical properties of various adsorbents, either used or that could be used in gas chromatographs for space exploration, is studied. If the adsorbents made of carbon molecular sieves and graphitised carbon black that were tested show a very high thermal stability up to 800°C, the porous polymers tested are highly degraded from a minimum temperature that depends on the nature of the polymer. Poly-2,6-diphenylphenylene oxide is shown to be the more thermally robust as it is degraded at higher temperatures, confirming it is currently the best choice for analysing organic molecules with a space instrument. Finally, the products of degradation of the porous polymers tested were analysed after heating the porous polymers at 400 °C and 800 °C. They were identified and listed as potential contaminants of analyses performed with this type of adsorbent. If the exposure to the higher temperature produces numerous organic compounds, mainly aromatic ones, a few ones are also detected at the lower temperature tested, meaning they should be considered as potential contaminants. Again poly-2,6-diphenylphenylene oxide should be preferred because it releases less organic compounds, the structure of which is completely specific to the adsorbent composition.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Gas chromatography has been used for decades for space exploration [1]. Due to its robustness and relative technical simplicity, this instrumentation has been part of the scientific payload of several space probes that explored Venus [2], Mars [3,4], comets [5] and even Titan [6]. It is used for the analysis of the chemical composition of the atmospheres, and of condensed materials collected at the surface or in the atmospheres of these bodies. It is favoured to characterize the molecular composition of complex samples containing, or releasing, numerous gaseous compounds which cannot be directly identified with spectrometry alone (e.g. [7]). Through time, the complexity of space experiments increased to get more and more information from the analysed samples.

In particular, the preparation of samples (mainly the solid ones) has become more and more complex for gas chromatography in

space exploration, to reach the ambitious scientific goals of the instruments, and to meet the technical constraints imposed by the flight of the space probes and the *in situ* operations. For the last chromatographs we built to explore the surface of Mars, this results in quite long times of transfer from the sampling system to the gas chromatographs. For this reason, our team transposed the thermal desorption technique, commonly used in the laboratory to analyse breath samples [8] or to monitor air composition [9], to space application. During the sampling phase, it allows to trap the maximum amount of analytes (enrichment) and spatially focalize them for the transfer duration. During the injection phase, it allows to transfer the trapped chemical species into the chromatographic columns as fast as possible. The whole process is assumed to ensure to have the best possible separation of the analytes with the best detection sensitivity. We did it first successfully for the Sample Analysis at Mars (SAM) experiment onboard the Curiosity rover currently exploring the Mars surface [3], and we will improve it for future missions, as Exomars 2020 [10].

In this frame, adsorbents of different natures are used, depending on the chemical species to be analysed. For example, in SAM,

* Corresponding author at: Pr Cyril SZOPA, LATMOS/OVSQ, 11 boulevard d'Alembert, 78280 Guyancourt, France.

E-mail address: cyril.szopa@latmos.ipsl.fr (C. Szopa).

Table 1
Adsorbents used in this study and their main characteristics. Data from suppliers (Supelco, Sigma-Aldrich).

Adsorbent commercial name	Type of adsorbent	Density (g.mL ⁻¹)	Specific area (m ² .g ⁻¹)	Particle size (mesh)	Maximum operating temperature (°C)
Carbopack C	Graphitized carbon black	0.64	10	80-100	400
Carbopack B	Graphitized carbon black	0.38	100	60-80	400
Tenax® TA	Porous polymer	0.25	35	60-80	350
Tenax® TA	Porous polymer	0.29	35	80-100	350
Tenax® GR	Porous polymer	0.40	25	n.a. ^{***}	350
Porapak Q	Porous polymer	0.66	550	50-80	250
Carbosieve SIII*	Molecular sieve	0.72	975	n.a.	400
Molsieve 5A**	Molecular sieve	0.34	n.a.	80-120	300

* Carbosieve SIII is a graphitized carbon black but its specific area makes places it in the molecular sieves category.

** Molsieve 5A is a zeolite carbon molecular sieve.

*** Not available.

Carbosieve is used to trap the most volatile species and Tenax® (TA and GR) for the other volatile compounds. Some of these adsorbents have an upper temperature of thermal stability quite close to their usual recommended operational temperature (400°C as the limit temperature against about 300°C for operating Tenax®). Moreover, as on Earth, despite their interest for trapping the analytes, adsorbent can be a source of organic molecules which are finally observed in the chromatograms with the analytes released by the sample (see [11] for an example). Then, the compounds released by the adsorbent can be contaminants of the analysis and it is important to limit their contribution, and to clearly identify them in order to discriminate them from the analytes present in the samples. The knowledge of the nature of these possible contaminants prior to the *in situ* measurement is of high importance because the operation limitations of space instruments usually do not allow to perform systematic blank runs to identify background contributions.

Usually, these by-products are produced through thermal decomposition or alteration of the adsorbent. For space exploration, the need for building light, sturdy and relatively simple instruments, added to the fact that environmental conditions of the instrument cannot be perfectly stabilized, results in a much less accurate thermal control of the desorption unit compared to laboratory instrumentation. As a consequence, some adsorbent present in the trap could be submitted to a thermal stress (e.g. maximum temperature overshoot) sufficient to lead to an alteration of the adsorbent. These are the main reasons why we performed a systematic study of the behaviour of various adsorbents of interest for space application, when submitted to temperatures up to 800°C. This article presents observed changes of physical and chemical features of different adsorbents commonly used in analytical chemistry when submitted to thermal stress, and the lessons learned for their use in space instrumentation specifically.

2. Material and methods

2.1. Adsorbents

Three main types of adsorbents are commonly used for thermal desorption injection with gas chromatography: i. carbon black for organic molecules of low to medium weight; ii. porous polymers for organic molecules of medium to heavy weights; iii. and molecular sieves rather devoted to small molecules and noble gases. In this work, we studied these all three types of adsorbent materials which are listed in Table 1. We studied the all three categories of adsorbents, and we selected at least two different adsorbents of each type to compare their behaviour when submitted to thermal treatment.

For graphitized carbon blacks (GCB), Carbopack B is the more commonly used today but we also tested Carbopack C. For porous polymer, Tenax® TA is a critical adsorbent for analysing the trap-

ping and injection of organic molecules in the experiments developed to explore the surface of Mars [3,10], and an adsorbent commonly used to monitor the Earth atmosphere composition [12]. This is the reason why in addition to its nature, we also studied the influence of the size of Tenax® TA particles on its thermal behaviour. Tenax® GR is a mixture of Tenax® TA and GCB, and it is used for trapping lower molecular weight compounds. Both Tenax® adsorbents are used in the SAM experiment [3]. Porapak Q is another type of porous polymer that could be used in a gas analyser onboard a future Russian landing probe to the moon surface named Luna Resours [13]. Finally, among the molecular sieves, we studied Carbosieve SIII which is also used in the SAM instrument on Mars, and Molsieve 5A which is of different chemical composition and could have an interest for future applications in space exploration, especially for analysing very volatile organic and inorganic molecules, as well as noble gases.

2.2. Scanning electron microscopy

In order to physically characterize each adsorbent studied and their possible evolution when submitted to pyrolytic conditions, Scanning Electron Microscopy (SEM) was used. With this aim, a few particles of each adsorbent, either taken from their original vial, or collected in the pyrolysis cup after their heating, have been deposited on a double-sided tape composed of carbon to ensure the electric conduction required for performing SEM measurements. The adsorbents were analysed in low vacuum mode at a 0.45 torr pressure with an acceleration voltage of 15 kV. The particles of adsorbent were observed in an Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM FEI Quanta 200).

2.3. Thermal gravimetry analysis and evolved gas analysis

Thermal evolution study of most of the adsorbents selected were carried out using Thermal Gravimetry Analysis (TGA). Among the thermal analysis techniques, TGA is commonly used for characterizing the thermal properties of both inorganic and organic materials. It allows to measure the sample mass loss as a function of the sample temperature and time. TGA analyses were performed using a SENSYS evo (Setaram) TGA instrument, using a CALISTO software for data recording and treatment. The samples were placed in a 100 µL platinum crucible. The average sample mass put in the crucible was approximately 20 mg for each analysis. The samples were heated from the ambient temperature (-20 °C) to 1000 °C at a 10 °C.min⁻¹ heating rate and in an argon (chemically inert) atmosphere to prevent any reactivity of the sample with the carrier gas. Once the maximum temperature was reached, the samples were kept for one hour at the final pyrolysis temperature.

In complement to TGA, Evolved Gas Analyses (EGA) were performed to follow the chemical species released by the adsorbents as a function of temperature throughout their heating. With

this aim we used an EGA/PY-3030D micro-oven pyrolyser (Frontier Lab), installed on the split/splitless injector of a gas chromatograph (GC/Trace GC Ultra, Thermo Scientific) coupled to a quadrupole mass spectrometer (MS/ISQ LT, Thermo Scientific). A short-deactivated (Siltek™ process of silicon layer deposition, Restek) tube (2.5 m long, 0.10 mm internal diameter) made of stainless steel was installed between the injector and the MS. This geometry is used to ensure a fast transfer of the sample from the injector to the MS, and thus making the correlation between the sample temperature and the volatile species detected with MS easy. Moreover, the gas flow restriction induced by the capillary tube allows to maintain the pressure in the MS sufficiently low to operate it. The main operating conditions of the GC-MS instrument were set as follows: the injector was used in the split mode at a temperature of 250 °C; the column temperature was kept at 250 °C and the carrier gas (Helium, 99.9999% purity, Air Liquide) flow rate was set constant to 0.5 mL.min⁻¹ with a split flow rate of 10 mL.min⁻¹. The GC to MS transfer line was heated at 250 °C as the electron ionization ion source. The ionization energy was 70 eV and the ions produced were scanned in the 12 to 650 m/z range.

For pyrolysis, we applied the following program of temperature to all the adsorbents: 280 °C for 30 min, then heating at 10 °C.min⁻¹ up to 800 °C that was maintained for 5 min. The total time of the sequence was 82 min during which the mass spectrometer recorded the signal. Knowing the program of temperature of the pyrolyser as a function of time, the EGA curves representing the MS response as a function of the sample temperature can have been simply obtained by converting the time of analysis in temperature. A mass of 5.0 ± 0.1 mg of each adsorbent was pyrolyzed. It was chosen as a trade-off between the sensitivity of the method and the saturation of the MS signal.

2.4. Gas chromatography-mass spectrometry analysis of the products of decomposition of the adsorbents

The goal of this measurement is the identification of the products of degradation of the adsorbents, if they exist, as they can be possible contaminants in the chromatograms. With this aim, the same experimental set-up as described for the EGA measurements was used. Only the deactivated tube was replaced by a MXT-5 (Restek) chromatographic column with the following geometry: 30 m long, 0.25 mm internal diameter and 0.25 μm stationary phase film thickness. This is a metallic column (Siltek™ process) with a stationary phase made of poly diphenyl (5%) dimethyl (95%) siloxane bonded to the deactivated inner wall of the column. The operating conditions were similar except the flow rate that was set to 1.0 mL.min⁻¹ constant, and the program of temperature was 35 °C for 2 min then heating at 10 °C.min⁻¹ up to 300 °C maintained for 3 min. The MS was used in the full scan mode to detect all the ions in the 10–450 m/z range. The mass spectrum of the chemical species detected were compared to those of the National Institute of Standards and Technology (NIST) reference mass spectra library for identification. The less retained compounds (up to about 20 min retention) are identified with a significant degree of confidence. The more retained compounds have a more complex structure and usually a lower signal to noise ratio that increase the uncertainty of the mass spectra. The identification of the corresponding chemical species can be considered as essentially tentative. But the chemical structures given should be quite similar to the detected molecule's one.

As the adsorbents are heated too slowly to perform a brief injection of the gases released into the chromatographic column, a cryofocusing system (Frontier) was used to cool down the head of the column at the liquid dinitrogen temperature throughout the pyrolysis, and then to inject the species condensed in a small vol-

ume by stopping the cryocooling and heating the column. For each adsorbent studied, a specific program of temperature was used for pyrolysis. The different pyrolysis steps are summarized in Table 2 for each adsorbent. After each step, the molecular species released after reaching the final temperature were analysed with GC-MS. Prior to perform the pyrolysis itself, a first step consisted in desorbing the species trapped on the adsorbent by heating them at 280 °C for 20 min, temperature to which the tested adsorbents are not decomposed, as observed on the EGA and TGA analyses (even if Porapak Q could be slightly degraded), and because 280 °C is very close to the upper temperatures (300–350 °C) usually used to clean the adsorbents in order to limit the possible contamination [14–16].

For this study, we focused only on the main materials that were observed to decompose thermally, meaning Tenax® TA (60–80 mesh) and Porapak Q. Fig. 1 shows the chemical structure of these two organic polymers. Tenax® GR was not studied as it is composed in part of Tenax® TA which is the source of the mass loss observed using TGA. 5.0 ± 0.1 mg of material was introduced in the pyrolyser for Tenax® TA (60–80 mesh) and Carbosieve SIII, and 1.0 ± 0.1 mg of material for Porapak Q.

3. Results and discussion

3.1. Thermal decomposition

3.1.1. TGA analysis

The use of TGA allowed to follow the mass loss of each sample of adsorbent as a function of the temperature. The results obtained for all the tested adsorbents are presented in Fig. 2.

On Fig. 2, we can observe two general trends. First, there are adsorbents keeping their mass almost constant up to 1000 °C, the maximum temperature. This behaviour is representative of materials which are very stable to the temperature. The corresponding adsorbents are the molecular sieves and the graphitized carbon blacks. The mass loss observed at the lowest temperatures (from the ambient to ≈200 °C) for Molsieve 5A is attributed to the desorption of atmospheric gases which are efficiently trapped by this material. It is not observed for the carbon molecular sieves tested which are not efficient to trap these low mass species (see [17] as an example for an application to space science). This is not fully surprising to observe such a stability as the materials produced to make these adsorbents are usually obtained by controlled pyrolytic processes occurring usually at temperatures up to 700–800 °C. Now, when looking more carefully at the curves, we observe a small loss of mass for these materials (≈4% for Carbo-pack B, ≈5% for Carbosieve SIII, and ≈2% for Molsieve 5A), the loss occurring rather at the highest temperatures (typically above 800 °C). This indicates a very limited decomposition that should impact the superficial part of the adsorbent only or this could be ascribed to moisture vaporization [18,19].

Then, we observe that the adsorbents made of porous polymers are resistant to the increase of temperature up to a threshold temperature for which they are subjects to a significant mass loss of tens of percent. This corresponds to a massive thermal decomposition that should be accompanied by an outgassing of volatile molecules. Once this large mass loss is finished, we observe at the higher temperatures that the adsorbents still lose mass but at a much lower rate. It is interesting to notice that the massive mass loss is observed at the same temperature for Tenax® TA and Tenax® GR, as the material decomposing for both adsorbents is the same, *i.e.* Tenax® TA. It shows that the presence of graphitized carbon black in Tenax® GR does not catalyse the thermal decomposition of Tenax® TA. Moreover, the mass loss of Tenax® GR (≈45%) is about 30% less important than for Tenax® TA (≈55%) as there is only 70%wt of Tenax® TA in Tenax® GR. The results obtained are

Table 2

Pyrolysis steps used to characterize the nature of the molecules released by the adsorbents when they decompose into volatile molecules. For Tenax® TA and Porapak™ Q were first heated at 280 °C for desorbing the species trapped on the adsorbents, before starting the pyrolysis.

Adsorbent	Initial temperature	First pyrolysis step	Second pyrolysis step
Carbosieve SIII	80 °C (5 min)	10 °C.min ⁻¹ up to 300 °C (5 min)	10 °C.min ⁻¹ up to 800 °C (3 min)
Tenax® TA (60-80 mesh)	280 °C (5 min)	10 °C.min ⁻¹ up to 400 °C (3 min)	10 °C.min ⁻¹ up to 800 °C (3 min)
Porapak Q	280 °C (5 min)	10 °C.min ⁻¹ up to 400 °C (5 min)	10 °C.min ⁻¹ up to 800 °C (3 min)

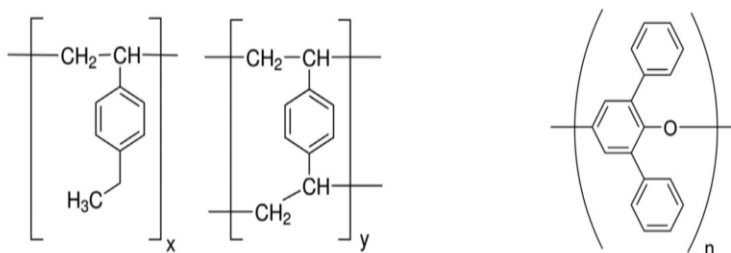


Fig. 1. Structural formulae of ethylvinylbenzene-divinylbenzene copolymer composing Porapak Q material (left), and of 2,6-diphenylphenylene oxide, monomer of the material composing Tenax® TA (right).

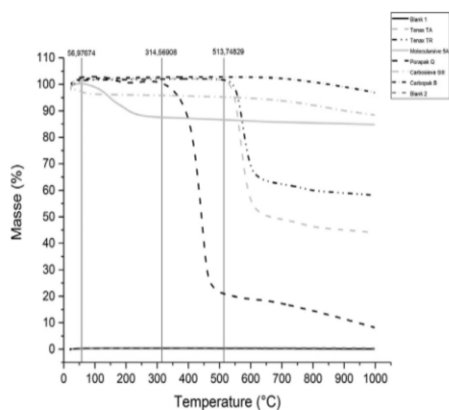


Fig. 2. Evolution of the sample mass with the temperature for the different adsorbents studied. Blank runs represent measurements performed in the absence of sample to estimate the instrumental contribution.

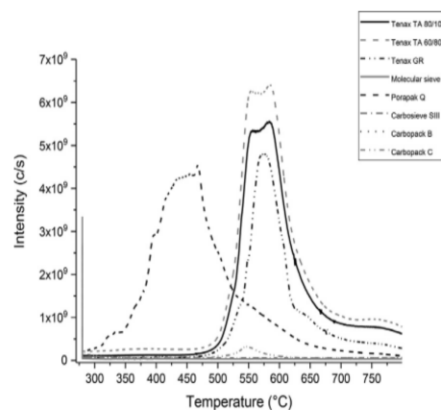


Fig. 3. Gases evolving from the adsorbents as a function of temperature. The total ion current of the mass spectrometer is plotted to follow all the gases released by the adsorbents.

therefore consistent with the composition of Tenax® GR. For Porapak Q, we observe that the temperature of massive mass loss is lower than for Tenax® TA (450 °C instead of 550 °C), in a range of temperatures similar to those observed in previous studies [20], and that the mass loss is much more significant ($\approx 80\%$). As for Tenax®, after the massive mass loss, Porapak Q continues to lose mass but at a much lower rate, down to $\approx 95\%$. These observations demonstrate that Porapak Q is made of a material much more fragile to the heat than Tenax® TA.

3.1.2. Evolved gas analysis

On Fig. 3 is plotted the evolution of total ion current of the mass spectrometer detector as a function of the temperature for each adsorbent. All the adsorbents were submitted to this diagnostic. Two main behaviours are observed.

First, all the adsorbents based on porous polymers show a significant outgassing observed when MS detector response significantly increase. For all three Tenax® adsorbents tested, this outgassing is observed from about 475 °C to 800 °C with a maximum observed at 570 °C. The major part of the gases are shown to be released from 475 °C to 677 °C. The major ion observed

throughout the outgassing has $m/z = 246$, which is typical of the m/z value of the ion formed from 2,6-diphenyl-p-phenylene oxide which is the monomer of the material composing Tenax®. For Porapak Q, the outgassing occurs at lower temperatures, basically from 300 °C to about 750 °C with a maximum gas release observed around 450 °C. The major ions observed throughout the outgassing have $m/z = 117$ and 132. These m/z values are typical from methylstyrene and ethylstyrene ions respectively. The peak observed is broader than those observed for Tenax® and most of the outgassing occurs from 350 °C to 600 °C. This may be due to the fact that Porapak Q is made of a copolymer of ethylvinylbenzene/divinylbenzene, making its decomposition slower than for pure 2,6-diphenyl-p-phenylene oxide polymer. Therefore, it can be concluded that porous polymers are not chemically stable when heated up to 800 °C, resulting in a probable loss of their adsorption properties and a possible contamination of the analytical set up with the gaseous molecular species produced if the minimum temperature at which they decompose is reached. As Porapak Q releases gases at lower temperature than Tenax®, it means it is more fragile when submitted to thermal stress. This explains why its maximum operating temperature recommended by the suppliers

Table 3

Retention time and name of each compound released by Tenax® TA (60-80 mesh) after each heating step applied to the adsorbent. Indices refer to the peak attribution given in Fig. 8.

280-400 °C first pyrolysis step (desorption)		400-800 °C second pyrolysis step (degradation)	
Retention time (min)	Compounds name	Retention time (min)	Identified compounds name
3.1	¹ CO ₂	3.3	¹ CO ₂
3.7	² H ₂ O	5.0/B ^a	² H ₂ O
13.7	*Stationary phase fragment	6.8/B	³ benzene
18.4	Stationary phase fragment	11.4/B	⁴ toluene
21.2	Stationary phase fragment	13.8	*Stationary phase fragment
23.7	Stationary phase fragment	15.2	⁵ ethylbenzene
26.0	Stationary phase fragment	15.7	ethynylbenzene
28.0	Stationary phase fragment	16.2	⁶ styrene
29.5	<i>1,1,3,3 tetramethylbutyl phen-2-ol^b</i>	17.0	methylethyl-benzene isomer
34.4	<i>m-tertphenyl-2-ol</i>	17.6	propenylbenzene
40.3/B	³ not identified	17.8	propylbenzene
49.3/B	*not identified	18.2	benzaldehyde
		18.4	*Stationary phase fragment
		18.5	phenol
		18.6	propenyl-2-benzene
		18.9	benzofuran
		19.4	ethenylmethylbenzene isomer
		19.6	ethenylmethylbenzene isomer
		19.8	propynylbenzene isomer
		19.9	methylphenol isomer
		20.2	acetophenone
		20.9	methylbenzofuran isomer
		21.2	*Stationary phase fragment
		21.7	methylindene isomer
		21.8	<i>4-methylbenzylvinylether</i>
		21.9	methylindene isomer
		22.3	⁷ Naphtalene
		22.7	3-phenyl-3buten-2-one
		22.8	<i>2,3 dihydro-3-methyl Inden-1-one</i>
		23.7	*Stationary phase fragment
		23.9	methyl naphthalene isomer
		24.3	methyl naphthalene isomer
		25.0	<i>4-phenyl 3-butene-2-one</i>
		25.3/B	⁸ biphenyl
		25.8	diphenylmethane
		26.6	methylbiphenyl isomer
		26.7	methylbiphenyl isomer
		27.1	⁹ hydroxybiphenyl isomer
		27.2	<i>dibenzofuran</i>
		27.9	<i>methylphenylphenol isomer</i>
		27.95	<i>phenalene isomer</i>
		28.0	<i>4-phenyl-4-cyclopentene-1,3-dione</i>
		28.2	<i>methylphenylphenol isomer</i>
		29.3/B	¹⁰ hydroxybiphenyl
		30.3	phenanthrene
		30.8	¹¹ biphenyldiol isomer
		30.9	<i>9-vinylnanthracene</i>
		31.0	<i>2-dibenzofuranol</i>
		31.1	terphenyl isomer
		32.2	¹² phenylnaphtalene isomer
		33.7	phenylmethyl naphthalene isomer
		33.9/B	¹³ tertphenyl isomer
		35.3/B	¹⁴ <i>m-tertphenyl-2-ol</i>
		35.6	phenyldibenzofuran isomer
		35.7	¹⁵ phenyldibenzofuran isomer
		37.5/B	¹⁶ tertphenylol isomer
		38.1/B	¹⁷ <i>4,4 hydroxyphenoxybiphenyl</i>
		38.8/B	¹⁸ not identified
		39.4	<i>9-phenyl-9-fluoreol</i>
		41.4	terphenyl-phenyl isomer
		42.1	<i>4-triphenylmethylphenol</i>
		43.3	<i>Triphenylphenol msse 322 proeminente</i>
		44.4	<i>Triphenylphenol</i>
		48.6	<i>Triphenylphenol</i>
		50.6	<i>Triphenylphenol</i>

^a B is indicated when the corresponding peak is broad in the chromatogram.

^b Chemical species written in italics are tentatively identified only, with NIST match score typically below 800.

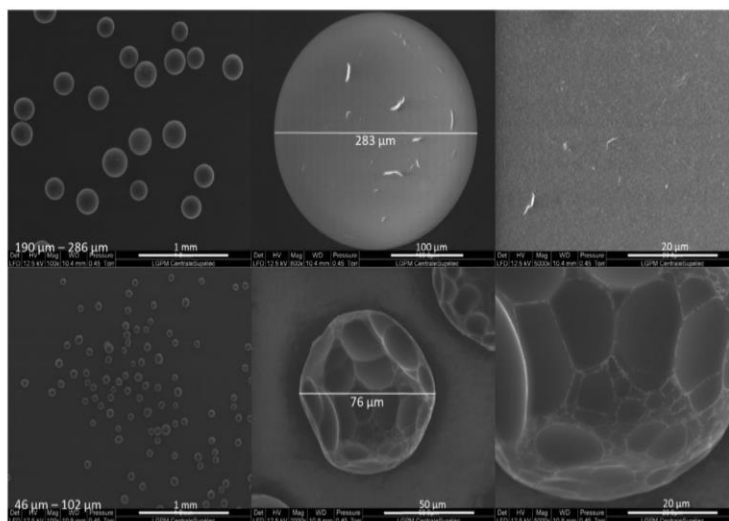


Fig. 4. SEM images of particles of Porapak Q before (upper figure) and after (downer figure) heating up to 800 °C. On the left are shown several particles of adsorbents with the range diameter of the sample in the bottom left-hand corner. On the middle one particle is isolated and the right image shows a close-up of the particle surface.

is much lower for Porapak Q compared to Tenax® (Table 1). It can be noticed that these maximum operating temperatures are effectively lower than the minimum temperatures at which the porous polymers start to release gases. It must also be underlined that results obtained with EGA are in agreement with the TGA measurements.

Now focusing on the different Tenax® adsorbents studied, we observe that the outgassing is similar for both adsorbents. The only difference observed is the peak area with more material outgassed for Tenax® TA (60-80 mesh) and the less observed for Tenax® GR. As the mass of adsorbent sampled is the same, it means there are chemical differences that should explain this observation. As said for interpreting TGA data, Tenax® GR contains 70% of Tenax® TA and 30% of graphitized carbon black, this last adsorbent being stable with the temperature. It thus results that the Tenax® GR sample has 30% less material that can decompose compared to pure Tenax® TA and this explains why the amount of gases observed to be released by Tenax® GR is the lowest one, the corresponding peak area being $\approx 77\%$ of the pure Tenax® TA peak area. Concerning the two pure Tenax® TA samples, we observe that the adsorbent with bigger particles (60-80 mesh) releases more gases than the adsorbent with smaller particles (80-100 mesh). It thus indicates that there is a particle size effect in the release of products of degradation and bigger particles are more subject to decompose than smaller ones.

On Fig. 3, the second behaviour observed is an absence of gases released by the molecular sieves and graphitized carbon blacks, whatever the temperature is. This confirms the results obtained with TGA that shows that these adsorbents are all thermally stable up to 800 °C. The only exception to this rule is Carbopack C which shows a low outgassing around 550 °C (major ions observed have $m/z = 91, 105$ and 119 , typical from alkylated aromatic species as toluene, or dimethylbenzene). This degassing may be due to the fact that the surface area is smaller for this adsorbent than for the other two.

3.2. Evolution of the adsorbent grains morphology

As we demonstrated the heating of adsorbents up to 800 °C could have a significant effect on adsorbents, we tried to follow the physical evolution of the adsorbent particles with temperature.

We limited this approach to Porapak Q, Tenax® TA and Carbosieve SIII as they are representative of the main behaviour observed for adsorbent to thermal stress and described above.

Fig. 4 shows images obtained before and after heating Porapak Q adsorbent particles up to 800 °C. It can be observed that the particle size drastically decreased from $\sim 230 \mu\text{m}$ down to $\sim 80 \mu\text{m}$, but the particles keep a roughly spherical shape. This size decrease is compatible with the significant mass loss of material observed both with TGA and EGA measurements. Looking at a given particle, the soft and homogenous spherical shape observed before thermal treatment, changed to a multi-faces carved surface. If we have no information about surface roughness of the particles with SEM, the decrease of the size of the particle should drastically limit its specific surface, and then its adsorption power. As an organic polymer, Porapak Q material should have significantly graphitized at the temperatures used for the pyrolysis, resulting in a modification of the adsorption properties.

Fig. 5 shows images obtained before and after heating Tenax® TA (60-80 mesh) adsorbent particles to 800 °C. As for Porapak Q, the particle size drastically decreased by a factor of about 2, but the particles roughly kept their initial shape. This size decrease is compatible with the significant mass loss of material observed with TGA and EGA measurements. Looking at a given particle, the surface globally looks like similar before and after the heating. But looking closer to the surface, it seems that the highly porous and sinuous surface observed initially, was flattened by the thermal stress. This could indicate a decrease of the porosity of the adsorbent which could induce a loss of adsorption efficiency. Similarly, to Porapak Q, the decrease of the size of the particles, and the likely graphitization of the polymer should drastically limit its adsorption properties.

Fig. 6 shows images obtained before and after heating Carbosieve SIII adsorbent particles to 800 °C. In this case, the particles keep their original size and shape after heating them up to 800 °C. This is consistent with the absence of mass loss observed with TGA and EGA measurements. The only change observed is related to the surface roughness of the particles. Indeed, if initially the particle surface is flat and soft, after heating up to 800 °C, we observe a fluffier material. This shows that if Carbosieve SIII is globally thermally resistant, its structure is modified by the thermal treatment. And this change should modify its adsorption proper-

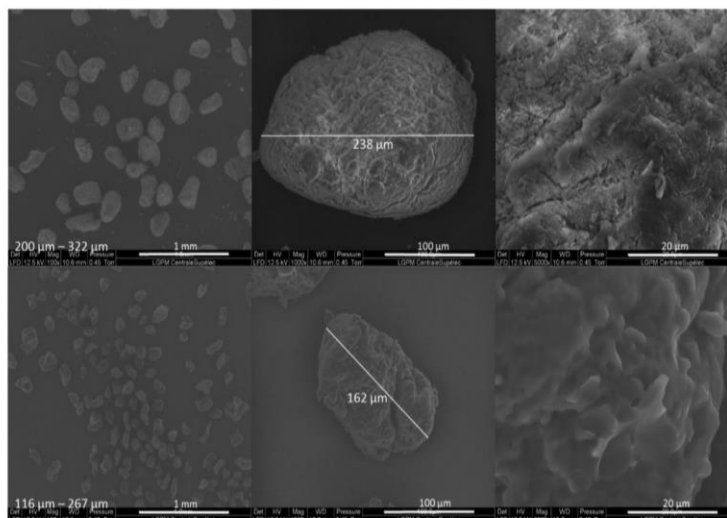


Fig. 5. SEM images of particles of Tenax® TA (60-80 mesh) before (upper figure) and after (downer figure) heating up to 800 °C. On the left are shown several particles of adsorbents with the range diameter of the sample in the bottom left-hand corner. On the middle one particle is isolated and the right image shows a close-up of the particle surface.

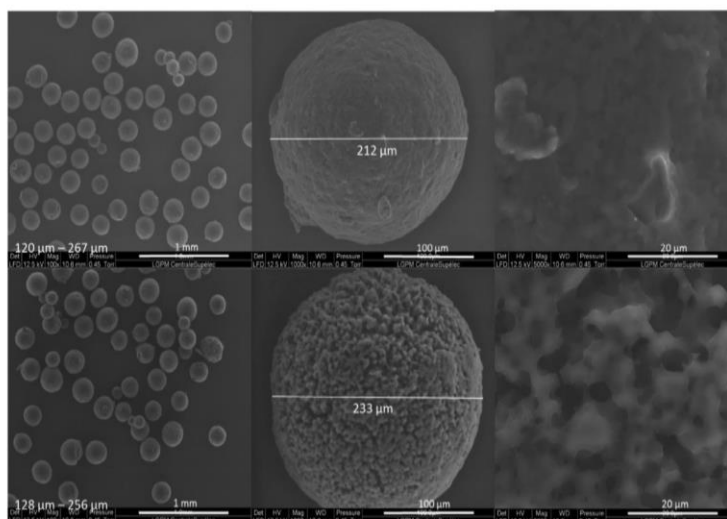


Fig. 6. SEM images of particles of Carbosieve SIII adsorbent before (upper figure) and after (downer figure) heating up to 800 °C. On the left are shown several particles of adsorbents with the range diameter of the sample in the bottom left-hand corner. On the middle one particle is isolated and the right image shows a close-up of the particle surface.

ties as the manufacturer recommend not to use it at temperatures higher than 400 °C (Table 1).

3.3. Volatile products of degradation

The programs of temperatures used to heat the different adsorbents were defined from the results obtained with TGA and EGA analyses. The different ranges of temperature defined correspond to different steps of mass loss from the adsorbents observed with TGA, which may correspond to steps of decomposition releasing different volatile molecules. By sharing the pyrolysis in steps, we wanted to test this assumption.

Fig. 7 shows the chromatograms obtained when analysing the gases released by Carbosieve SIII after the pyrolysis. It can be ob-

served that only a few compounds are detected. If we except the peaks attributed to column bleeding, only methanol, water and carbon dioxide are detected. Methanol and water are mostly observed at the lowest temperatures the adsorbent is heated, meaning these chemical species should be mainly desorbed from the adsorbent, and that they are not products of decomposition of Carbosieve SIII. Water comes from the atmosphere whereas methanol probably comes from residual solvent used to clean the material used to prepare the sample for pyrolysis. Carbon dioxide is observed on both chromatograms. This is compatible with background CO₂ present in the carrier gas which is trapped by the cold trap. This analysis confirms that Carbosieve SIII does not decompose into volatile species when heated to high temperatures, as already shown by TGA.

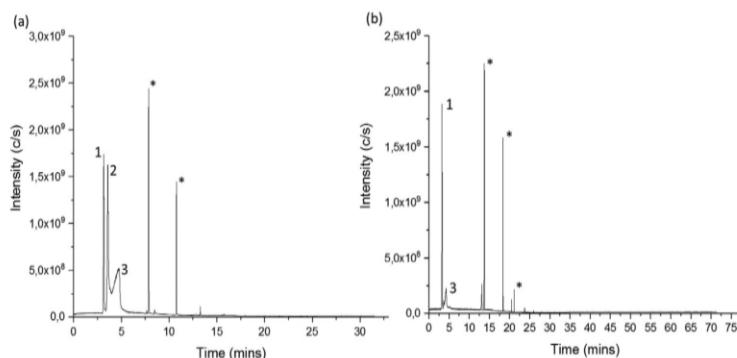


Fig. 7. Chromatograms obtained during the analyses of the gases released by Carbosieve SIII adsorbent heated from 80 °C to 300 °C (a) and then to 800 °C (b). Peaks identification: (*): column bleeding, (1): CO₂, (2): CH₃OH and (3): H₂O.

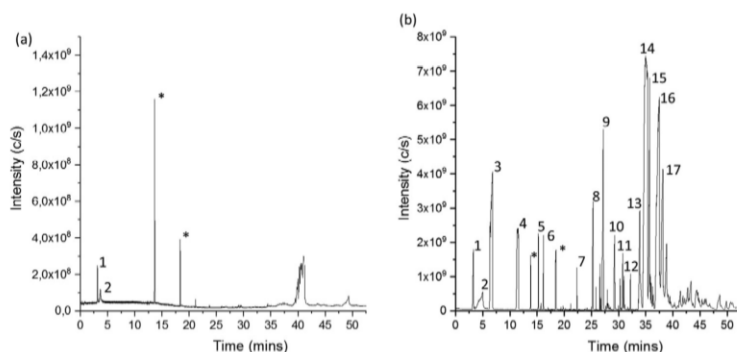


Fig. 8. Chromatograms obtained after the analyses of the gases released by Tenax® TA adsorbent heated from 280 °C to 400 °C (a) and then to 800 °C (b). Peaks identification is presented in Table 3, (*): column bleeding contribution.

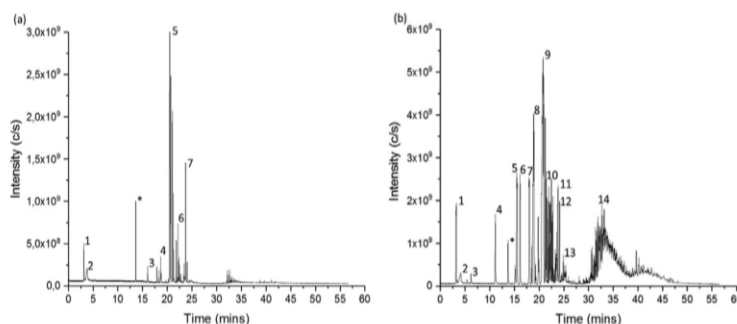


Fig. 9. Chromatograms obtained after the analyses of the gases released by Porapak Q adsorbent heated from 280 °C to 400 °C (a) and then to 800 °C (b). Peaks identification is presented in Table 4.

Fig. 8 shows the chromatograms obtained after analysing the products of pyrolysis of Tenax® TA (60-80 mesh) for the two steps of the pyrolysis it was submitted to. Most of the chemical species identified in these chromatograms are listed in Table 3.

For the lower pyrolysis temperatures range (from 280 to 400 °C), water and carbon dioxide mainly coming from the air present in the background of the carrier gas are detected. In addition to products of decomposition of the column's stationary phase, a few polyaromatic compounds are observed late in the chromatogram. These polyaromatic molecules tentatively identified from their mass spectra, have a structure which is compatible with

products of degradation from Tenax® TA because they include aromatic and cyclic structures that bear oxygen atoms. In spite of the detection of these degradation products, we can notice that they are limited in number, and that they have a really characteristic molecular structure compared to usual organic molecules targeted by the chromatographs used for space exploration. This demonstrates that Tenax® TA is quite thermally stable up to 400 °C, confirming the observations done with TGA and EGA analyses. This also in accordance with the maximum recommended operating temperature given by the supplier (350 °C), which should be the temperature around which these compounds should start to be released by Tenax® TA.

Table 4
Retention time and name for each compound released by Porapak Q after each heating step applied to the adsorbent. Indices refer to the peak attribution given in Fig. 9.

280–400 °C first pyrolysis step (desorption)		400–800 °C second pyrolysis step (degradation)	
Retention time (min)	Identified compounds name	Retention time (min)	Identified compounds name
3.1	¹ CO ₂	3.2	¹ CO ₂
3.8	² H ₂ O	3.4	butene isomer
13.6	^a Stationary phase fragment	4.1/B ^a	² H ₂ O
16.0	³ styrene	5.4	isobutyronitrile
17.9	ethylmethylbenzene isomer	6.2	³ benzene
18.4	Stationary phase fragment	11.1	⁴ toluene
18.7	⁴ propenyl-2-benzene	13.7	^a Stationary phase fragment
20.5/B	⁵ ethenylethylbenzene isomer	15.1	ethylbenzene
20.7/B	⁵ ethenylethylbenzene isomer		
21.0	diethenylbenzene isomer	15.5/B	⁵ xylene isomer
21.3	diethenylbenzene isomer	16.3/B	⁶ styrene
21.8	<i>methylbutenylbenzene^b</i>	17.9/B	⁷ ethylmethylbenzene isomer
22.2	⁶ not identified	18.5	^a Stationary phase fragment
22.4	not identified	18.9	⁸ propenyl-2-benzene
22.7	not identified	19.4	methylmethylethylbenzene isomer
			diethylbenzene isomer
23.4	<i>ethylphenylethanone isomer</i>	19.8	diethylbenzene isomer
23.7	⁷ phenylbutenone isomer	20.0	diethylbenzene isomer
24.0	<i>phenylbutenone isomer</i>	20.8/B	⁹ ethenylethylbenzene isomer
32.2	not identified	21.4	diethenylbenzene isomer
32.4	not identified	21.5	<i>methylbutenylbenzene</i>
32.6	not identified	21.9	<i>ethyltrimethylbenzene isomer</i>
		22.1	not identified
		22.2	<i>ethyltrimethylbenzene isomer</i>
		22.3	not identified
		22.5	¹⁰ not identified
		22.8	<i>ethylindene</i>
		23.1	<i>methyleneethylmethylbenzene isomer</i>
		23.4	<i>ethylmethylethylbenzene isomer</i>
		23.6	<i>bismethylethylbenzene isomer</i>
		23.8/B	¹¹ phenylbutenone isomer
		24.1/B	¹² phenylbutenone isomer
		24.9	¹³ <i>methylethenylphenylethanone isomer</i>
		25.1	<i>phenylbutenone isomer</i>
		25.2	not attributed
		25.3	<i>methylethenylphenylethanone isomer</i>
		25.4	<i>vinylbenzoic acid isomer</i>
		25.9	biphenyl
		26.5	<i>methylbiphenyl isomer</i>
		27.0	<i>methylbiphenyl isomer</i>
		From 28 to 41	Numerous peaks which cannot be identified from their spectrum. But their spectrum contains ions typical from monoaromatic fragments for most of them
		30.5	<i>bisphenylmethylpropane</i>
		31.0	<i>diphenylpentene</i>

^a B is indicated when the corresponding peak is broad in the chromatogram.

^b Chemical species written in italics are tentatively identified only, with NIST match score typically below 800.

For the higher pyrolysis temperature range (Fig. 8b), numerous organic compounds are detected in addition to air and products of degradation of the column stationary phase (Table 3). Most of these compounds are monoaromatic or polyaromatic compounds bearing oxygen or not. The two compounds the more retained detected after the low range of temperature pyrolysis are not present in this chromatogram. This is likely due to the higher temperatures used in this case that should prevent the formation of these species, or that could degrade them in lighter ones. The most abundant compounds detected in the chromatogram is the alcohol derived from 2,6-diphenyl-p-phenylene oxide (peak #14 in Figure b). This observation is in agreement with the TGA measurements. But many other molecules are observed in various abundances, with molecular structures which can be eas-

ily derived from the decomposition or rearrangement of 2,6-diphenylphenylene oxide. Then, the detected molecules must be released by Tenax® TA. This experiment shows the dramatic effect of heating Tenax® TA at temperatures higher than 400 °C because the number and the amount of degradation compounds produced is significant. In addition to the certain alteration of its adsorption properties, this result shows that this adsorbent must not be heated at temperatures higher than 400 °C because it can produce numerous organic molecules that can interfere with the detection and identification of molecules present in the analysed sample. Indeed, many of the degradation products detected (like benzene or phenol) are not strictly characteristic of the adsorbent because these chemical species can be found in many environments, including planetary ones [21]. Then their presence in the

chromatograms measured *in situ* would lead to confusing situations for the identification of molecules indigenous to the probed environment.

As a conclusion, this study shows that Tenax® TA is quite stable when heated up to about 400 °C, releasing only a low amount of polyaromatic molecules very specific to the polymer, but Tenax® TA is significantly degraded when heating it up 800 °C, leading to the massive release of numerous molecules susceptible to contaminate the analysis.

Fig. 9 shows the chromatograms obtained after analysing the products of pyrolysis of Porapak Q for the two steps of the pyrolysis it was submitted to. Most of the chemical species identified in these chromatograms are listed in Table 4.

For the lower pyrolysis temperatures range (from 280 to 400 °C, Fig. 9a), water and carbon dioxide mainly coming from the air present in the background of the carrier gas are detected. In addition to products of decomposition of the column's stationary phase, several aromatic and cyclic organic molecules are observed in the chromatogram. The detected molecules are mostly monoaromatic molecules which are either ramified or associated to a cyclic structure (aromatic or not). Such molecular structures are compatible with the pyrolysis of the ethylvinylbenzene-divinylbenzene copolymer that leads to the production of a monoaromatic motifs, combined with products of the alteration or modification of the linear carbon chain of the polymer. Then, for this organic polymer, the number and the amount of compounds released at relatively low temperature is significant. Moreover, the nature of the compounds, even if they are specific to the copolymer, can be difficult to discriminate from organic molecules indigenous to samples that can be analysed in planetary environments, like on Titan that is a medium rich in hydrocarbons (see [22–24] for instance). Therefore, Porapak Q is an adsorbent relatively thermally weak at 400 °C, producing several organic molecules that can interfere with the analysis of a sample. This explains why its maximum recommended operating temperature given by the supplier (250 °C) is lower than for Tenax® TA.

For the higher pyrolysis temperature range (Fig. 9b), numerous organic compounds are detected in addition to air and products of degradation of the column stationary phase (Table 4). As for low temperature pyrolysis, the majority of the detected compounds are monoaromatic alkylated hydrocarbons. A few biphenylic hydrocarbons are probably present in the last part of the chromatogram, but the uncertainty in the attribution of the chemical species from comparison with the NIST mass spectra library prevents their strict identification, as numerous peaks in this region of the chromatogram (for retention times longer than 30 min). These molecular groups being characteristic from those of ethylvinylbenzene-divinylbenzene, the detected molecules must be released by Porapak Q. As for Tenax® TA, this experiment shows the dramatic effect of heating this adsorbent to temperatures higher than 400 °C because the number and the amount of degradation compounds produced is significant. In addition to the certain alteration of its adsorption properties, this result shows that this adsorbent must not be heated at temperatures higher than 400 °C because it can produce numerous organic molecules that can interfere with the detection and identification of molecules present in the analysed sample. It can also be noticed that the number of species detected when pyrolyzing Porapak Q to 800 °C is significantly higher than for Tenax® TA, showing that ethylvinylbenzene-divinylbenzene can produce a larger variety of molecules compared to 2,6-diphenylphenylene oxide.

As a conclusion, this study shows that Porapak Q is relatively unstable when thermally stressed. Its use requires to limit strictly its heating to relatively low temperatures (250 °C from the supplier) whether it should start to pro-

duce many organic molecules susceptible to contaminate the analysis.

4. Conclusion

Among the adsorbents used, or that could be potentially used, in the development of instruments for space exploration, this study shows that carbon molecular sieves and graphitized carbon blacks are mechanically and chemically inert materials when submitted to temperatures usually used for thermal desorption (~300 °C) and pyrolysis (800 °C). Without presuming about the effect of thermal treatment on the adsorption properties of these materials, this result proves that these adsorbents can be used without any risk of contamination or degradation of the analytical system. Concerning the porous polymers tested, both are fragile materials when submitted to temperatures higher than ~300 °C but Tenax® TA is more robust as a significant degradation is observed only from 600 °C. As these adsorbents have similar adsorption properties, this means that Tenax® TA should be preferred as it is more able to resist to local or global overheats that can occur in space instrumentation. Moreover, Porapak Q produces more organic degradation products than Tenax® TA, which should be difficult to discriminate from analytes because they are mostly common monoaromatic hydrocarbons. Tenax® TA produces volatile degradation products which can be more easily identified due to their specific molecular structure, at least at reasonable temperatures relevant to thermal desorption (~300 °C). These results therefore strengthen the choice of adsorbents that were, or are still used for thermal desorption in space instrumentation, and they will be useful for the development of new instruments, and for the interpretation of the data collected in the planetary environments explored.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

CRediT authorship contribution statement

L. Bouchra: Investigation. **C. Szopa:** Writing - original draft, Writing - review & editing, Project administration, Funding acquisition. **A. Buch:** Investigation, Writing - original draft. **D. Coscia:** Investigation.

Acknowledgements

The authors acknowledge the funding support of the French National Space Agency (Centre National d'Etudes Spatiales/CNES) (µ-GC Research and Technology program grant).

They also thank Nathalie Ruscassier and Jamila El Bekri from CentraleSupélec, for their help to acquire images with Scanning Electron Microscopy, and TGA measurements.

References

- [1] R. Sternberg, F. Raulin, C. Szopa, A. Buch, C. Vidal-Madjar, Gas chromatography | Gas Chromatography in Space Exploration, in: I.D. Wilson (Ed.), *Encyclopedia of Separation Science*, Academic Press, Oxford, 2007, pp. 1–13.
- [2] V.I. Oyama, G.C. Carle, F. Woeller, J.B. Pollack, Laboratory corroboration of the pioneer venus gas chromatograph analyses, *Science* 205 (1979) 52.
- [3] P. Mahaffy, C. Webster, M. Cabane, P. Conrad, P. Coll, S. Atreya, R. Arvey, M. Barciniak, M. Benna, L. Bleacher, W. Brinckerhoff, J. Eigenbrode, D. Carignan, M. Cascia, R. Chalmers, J. Dworkin, T. Errigo, P. Everson, H. Franz, R. Farley, S. Feng, G. Frazier, C. Freissinet, D. Glavin, D. Harpold, D. Hawk, V. Holmes, C. Johnson, A. Jones, P. Jordan, J. Kellogg, J. Lewis, E. Lyness, C. Malespin, D. Martin, J. Maurer, A. McAdam, D. McLennan, T. Nolan, M. Noriega, A. Pavlov, B. Prats, E. Raean, O. Sheinman, D. Sheppard, J. Smith, J. Stern, F. Tan, M. Trainer, D. Ming, R. Morris, J. Jones, C. Gundersen, A. Steele, J. Wray,

- O. Botta, L. Leshin, T. Owen, S. Battel, B. Jakosky, H. Manning, S. Squyres, R. Navarro-González, C. McKay, F. Raulin, R. Sternberg, A. Buch, P. Sorensen, R. Kline-Schoder, D. Coscia, C. Szopa, S. Teinturier, C. Baffes, J. Feldman, G. Flesch, S. Forouhar, R. Garcia, D. Keymeulen, S. Woodward, B. Block, K. Arnett, R. Miller, C. Edmonson, S. Gorevan, E. Mumm, The sample analysis at mars investigation and instrument suite, *Space Sci. Rev.* 170 (2012) 401–478.
- [4] D.R. Rushneck, A.V. Diaz, D.W. Howarth, J. Rampacek, K.W. Olson, W.D. Dencker, P. Smith, L. McDavid, A. Tomassian, M. Harris, K. Bulota, K. Biemann, A.L. LaFleur, J.E. Biller, T. Owen, Viking gas chromatograph-mass spectrometer, *Rev. Sci. Instrum.* 49 (1978) 817–834.
- [5] F. Goesmann, H. Rosenbauer, R. Roll, C. Szopa, F. Raulin, R. Sternberg, G. Israel, U.J. Meierhenrich, W.H.P. Thiemann, G. Muñoz-Caro, COSAC, the cometary sampling and composition experiment on Philae, *Space Sci. Rev.* 128 (2007) 257–280.
- [6] H. Niemann, S.K. Atreya, S.J. Bauer, K. Biemann, B. Block, G.R. Carignan, T.M. Donahue, R.L. Frost, D. Gautier, J.A. Haberman, D. Harpold, D.M. Hunten, G. Israel, J.I. Lunine, K. Mauersberger, T.C. Owen, F. Raulin, J.E. Richards, S.H. Way, The gas chromatograph mass spectrometer for the Huygens probe, *Space Sci. Rev.* 104 (2002) 551–590.
- [7] C. Freissinet, D.P. Glavin, P.R. Mahaffy, K.E. Miller, J.L. Eigenbrode, R.E. Summons, A.E. Brunner, A. Buch, C. Szopa, P.D. Archer, H.B. Franz, S.K. Atreya, W.B. Brinckerhoff, M. Cabane, P. Coll, P.G. Conrad, D.J. Des Marais, J.P. Dworkin, A.G. Fairén, P. François, J.P. Grotzinger, S. Kashyap, L.L. ten Kate, L.A. Leshin, C.A. Malespin, M.G. Martin, F.J. Martin-Torres, A.C. McAdam, D.W. Ming, R. Navarro-González, A.A. Pavlov, B.D. Prats, S.W. Squyres, A. Steele, J.C. Stern, D.Y. Sumner, B. Sutter, M.P. Zorzano, M.S.L.S.T. the. Organic molecules in the sheepbed mudstone, Gale Crater, Mars, *J. Geophys. Res.* 120 (2015) 2014JE004737.
- [8] M. Xu, Z. Tang, Y. Duan, Y. Liu, GC-based techniques for breath analysis: current status, challenges, and prospects, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 46 (2016) 291–304.
- [9] A. Cecinato, C. Balducci, D. Mastroianni, M. Perilli, Sampling and analytical methods for assessing the levels of organic pollutants in the atmosphere: PAH, phthalates and psychotropic substances: a short review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (2012) 1915–1926.
- [10] F. Goesmann, W.B. Brinckerhoff, F. Raulin, W. Goetz, R.M. Danell, S.A. Getty, S. Siljeström, H. Mißbach, H. Steining, R.D. Arevalo, A. Buch, C. Freissinet, A. Grubisic, U.J. Meierhenrich, V.T. Pinnick, F. Stalport, C. Szopa, J.L. Vago, R. Lindner, M.D. Schulte, J.R. Brucato, D.P. Glavin, N. Grand, X. Li, F.H.W. van Amerom, M.S.T. the. The Mars organic molecule analyzer (MOMA) instrument: characterization of organic material in martian sediments, *Astrobiology* 17 (2017) 655–685.
- [11] P. Axel Clausen, P. Wolkoff, Degradation products of Tenax TA formed during sampling and thermal desorption analysis: Indicators of reactive species indoors, *Atmos. Environ.* 31 (1997) 715–725.
- [12] A. Kumar, I. Viden, Volatile organic compounds: sampling methods and their worldwide profile in ambient air, *Environ. Monit. Assess* 131 (2007) 301–321.
- [13] L. Hofer, P. Wurz, A. Buch, M. Cabane, P. Coll, D. Coscia, M. Gerasimov, D. Lasi, A. Saggir, C. Szopa, M. Tulej, Prototype of the gas chromatograph-mass spectrometer to investigate volatile species in the lunar soil for the Luna-Resurs mission, *Planet. Space Sci.* 111 (2015) 126–133.
- [14] A. Sonnette, M. Millet, R. Ocampo, L. Alleman, P. Coddeville, Tenax-TA spiking approach of thermal desorption coupled to GC-MSMS for the quantification of PAHs in indoor air and dust, *Polycycl. Aromat. Compd.* 37 (2017) 170–177.
- [15] L. Chu, S. Deng, R. Zhao, J. Deng, X. Kang, Comparison of adsorption/desorption of volatile organic compounds (VOCs) on electrospun nanofibers with Tenax TA for potential application in sampling, *Plos One* 11 (2016) e0163388.
- [16] B. Glas, B. Stenberg, H. Stenlund, A.-L. Sunesson, A novel approach to evaluation of adsorbents for sampling indoor volatile organic compounds associated with symptom reports, *J. Environ. Monitor.* 10 (2008) 1297–1303.
- [17] S.A. Aseev, M.V. Gerasimov, M.A. Zaitsev, A.G. Saggir, Analysis of volatile lunar compounds: the study of gas retention time on CarboSieve SIII adsorbent with respect to temperature, *Cosm. Res.* 54 (2016) 358–365.
- [18] F. Cataldo, A study on the thermal stability to 1000°C of various carbon allotropes and carbonaceous matter both under nitrogen and in air, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* 10 (2002) 293–311.
- [19] F. Cataldo, A study on the thermal stability of the photopolymer, the ozopolymer, and the photochlorinated derivative of C60 fullerene, *Fuller. Sci. Technol.* 9 (2001) 55–61.
- [20] C.N. Caçaval, V. Neagu, The thermal degradation of copolymers of vinyltoluene and divinylbenzene, *Poly. Degrad. Stab.* 45 (1994) 423–427.
- [21] S. Vinatier, B. Schmitt, B. Bézard, P. Rannou, C. Dauphin, R. de Kok, D.E. Jennings, F.M. Flasar, Study of Titan's fall southern stratospheric polar cloud composition with Cassini/CIRS: detection of benzene ice, *Icarus* 310 (2018) 89–104.
- [22] C.M. Anderson, R.E. Samuelson, D. Nna-Mvondo, Organic Ices in Titan's stratosphere, *Space Sci. Rev.* 214 (2018) 125.
- [23] M.L. Cable, S.M. Horst, R. Hodyss, P.M. Beauchamp, M.A. Smith, P.A. Willis, T. Tholins, Simulating titan organic chemistry in the Cassini-Huygens Era, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1882–1909.
- [24] M. Morisson, C. Szopa, N. Carrasco, A. Buch, T. Gautier, Titan's organic aerosols: molecular composition and structure of laboratory analogues inferred from pyrolysis gas chromatography mass spectrometry analysis, *Icarus* 277 (2016) 442–454.

2.3 Etude des pièges d'injection

2.3.1 Piège et chromatographe en phase gazeuse

2.3.1.1 Les différents pièges à dispositions

Au cours de ma thèse, j'ai bénéficié de l'approvisionnement de deux sortes de composants différents permettant de fabriquer des pièges à thermodésorption.

Pièges produits par la société APIX.

Le premier type de puces MEMS utilisées pour cette étude a été produit et fournis par la société APIX Analytics (Grenoble).

Ce sont des puces rectangulaires (7,6 mm x 21 mm x 300 nm ou 500 nm) de silicium gravé par un sillon linéaire refermé par un capot en verre par soudure anodique¹. Ce sillon peut être plus ou moins volumineux en fonction du choix de la gravure (Tableau 1). Deux trous d'interface carré de 400 µm de côtés sortent dans le plan de la puce permettent le collage de tubes en silice fondue de diamètre externe de 360 µm (Figure 2). Ces puces sont équipées d'un dépôt conducteur sur la face externe en silicium comprenant une piste chauffante et deux sondes de température de type PT² (Figure 2).

¹Scellage d'un substrat en verre et d'un substrat en silice à une température voisine de 420°C, en appliquant une pression mécanique et une tension continue de plusieurs centaines de volts.

²Capteurs de température aussi appelé RTD (Décteur de Température à Résistance) fabriqué à partir de platine.

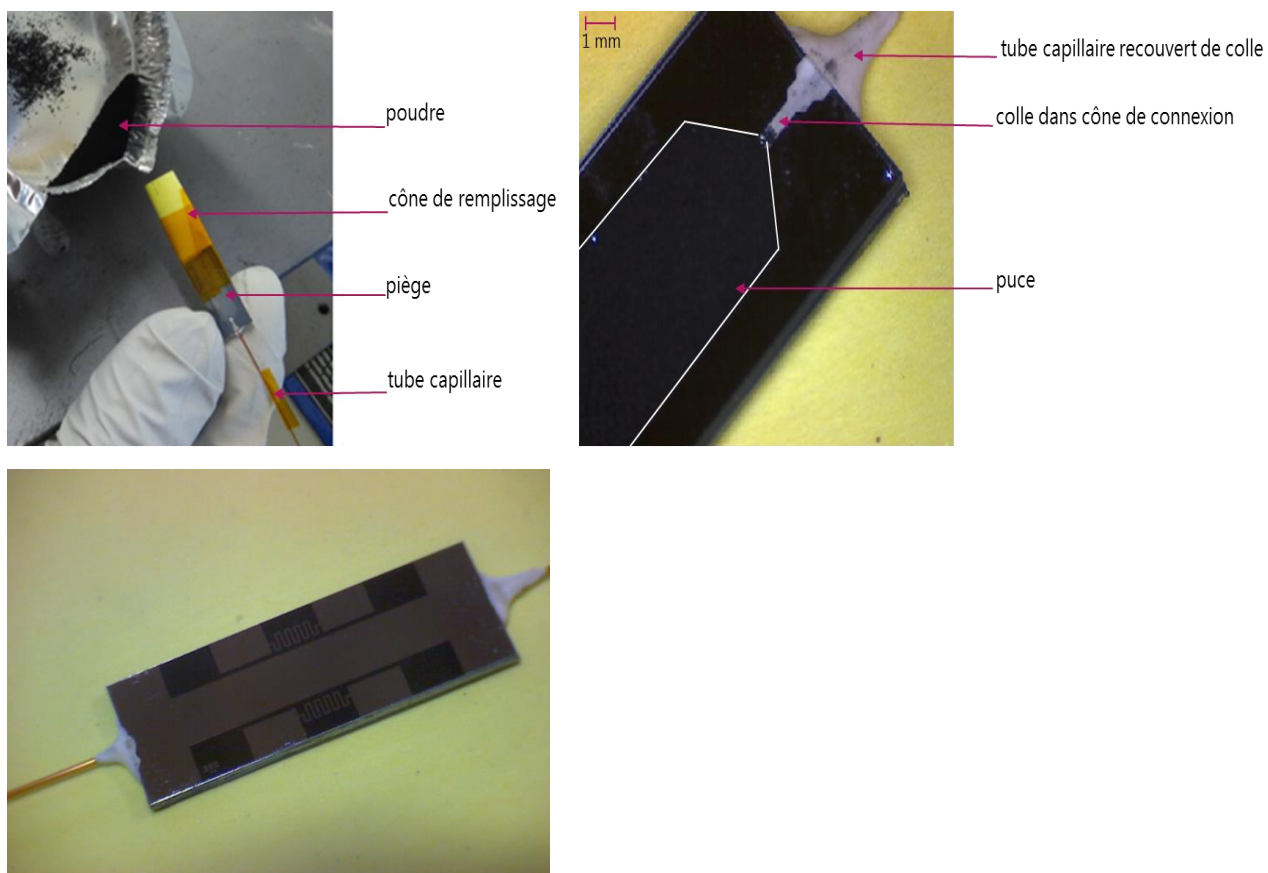


Figure 1 : Remplissage du piège APIX, gros plan sur le capillaire collé à l'une des sorties du piège et vue du point de collage coté Silicium.

Le remplissage de ces puces a été mis au point et réalisé au LATMOS (Figure 1) à l'aide d'un montage simple (entonnoir et remplissage des poudres vertical avec l'aide de la gravité et de l'agitation mécanique du piège). Un tube capillaire désactivé est inséré à l'une des extrémités du piège puis celui-ci est rempli de Tenax® TA (60 – 80 mesh), de particules de tailles moyennes 0,15 – 0,25 mm, à l'aide d'un entonnoir par l'autre extrémité. Le Tenax® TA a été sélectionné car il a la capacité d'adsorber une large gamme de molécules organiques qui sont la principale cible de nos analyses et il est utilisé dans des instruments spatiaux développés par l'équipe (Mahaffy et al. 2012) et (Goesmann, Brinckerhoff et al. 2017). La granulométrie a été retenue parce que cette taille de particules permet une bonne adsorption des gaz et de les faire entrer dans le piège. Lorsque le piège est rempli, un second tube capillaire est inséré dans le trou de

remplissage et un tube identique dans l'orifice de sortie. Les tubes capillaires utilisés sont faits de silice fondue de 360 µm de diamètre externe qui permettent la connexion avec les autres composants du chromatographe. Une fois insérés, les tubes capillaires sont collés au composant avec une colle en « silice » pour assurer la bonne adhérence sur les matériaux mis en contact (Figure 1), la résistance mécanique ainsi que l'étanchéité de la connexion.

Le collage des tubes capillaires est un point technologique sensible du point de vue mécanique en raison des grandes variations de températures subies par le piège lors de son fonctionnement (variation de température de ~ -40°C à ~ 300°C). Une colle au coefficient de dilatation thermique proche des matériaux du piège (silice, verre et silicium) a été choisie : AREMCO CERAMABOND 618N. Cette colle permet de minimiser la dilatation thermique différentielle entre le point de colle et les matériaux en contact. La robustesse des points de collage a été validée par notre partenaire ELEMCA grâce à des mesures de coefficient de dilatation thermique et des tests de survie aux chocs thermiques.

Il faut souligner ici la difficulté de cette opération compte tenu de la faible dimension de l'orifice d'interface qui rend difficile l'opération de collage (possibilité de bouchage et nombreux casses de composants suite aux cycles de chauffe).

Série Pcx7	Epaisseur de platine* = 500 nm		Série Pcx1	Epaisseur de platine = 300 nm	
Référence	Nombre De pièges	Volume (µl)	Référence	Nombre De pièges	Volume (µl)
Pcx7V2	2	88,5	Pcx1V2	6	88,5
Pcx7V3	14	27,4	Pcx1V3	5	27,4
Pcx7V4	9	13,2	Pcx1V4	3	13,2
Pcx7V5	3	6,1	Pcx1V5	3	6,1
Pcx7V6	3	2,9	Pcx1V6	3	2,9
Total	31		Total	20	

*Tableau 1 : Liste des pièges approvisionnés auprès de la société APIX pour l'étude. Deux séries de pièges ayant des pistes de platine d'épaisseurs différentes ont été approvisionnés. Différents volumes de pièges ont également été utilisés pour tester des aspects quantitatifs du piégeage et de l'injection. *Epaisseur de la phase en silicium*

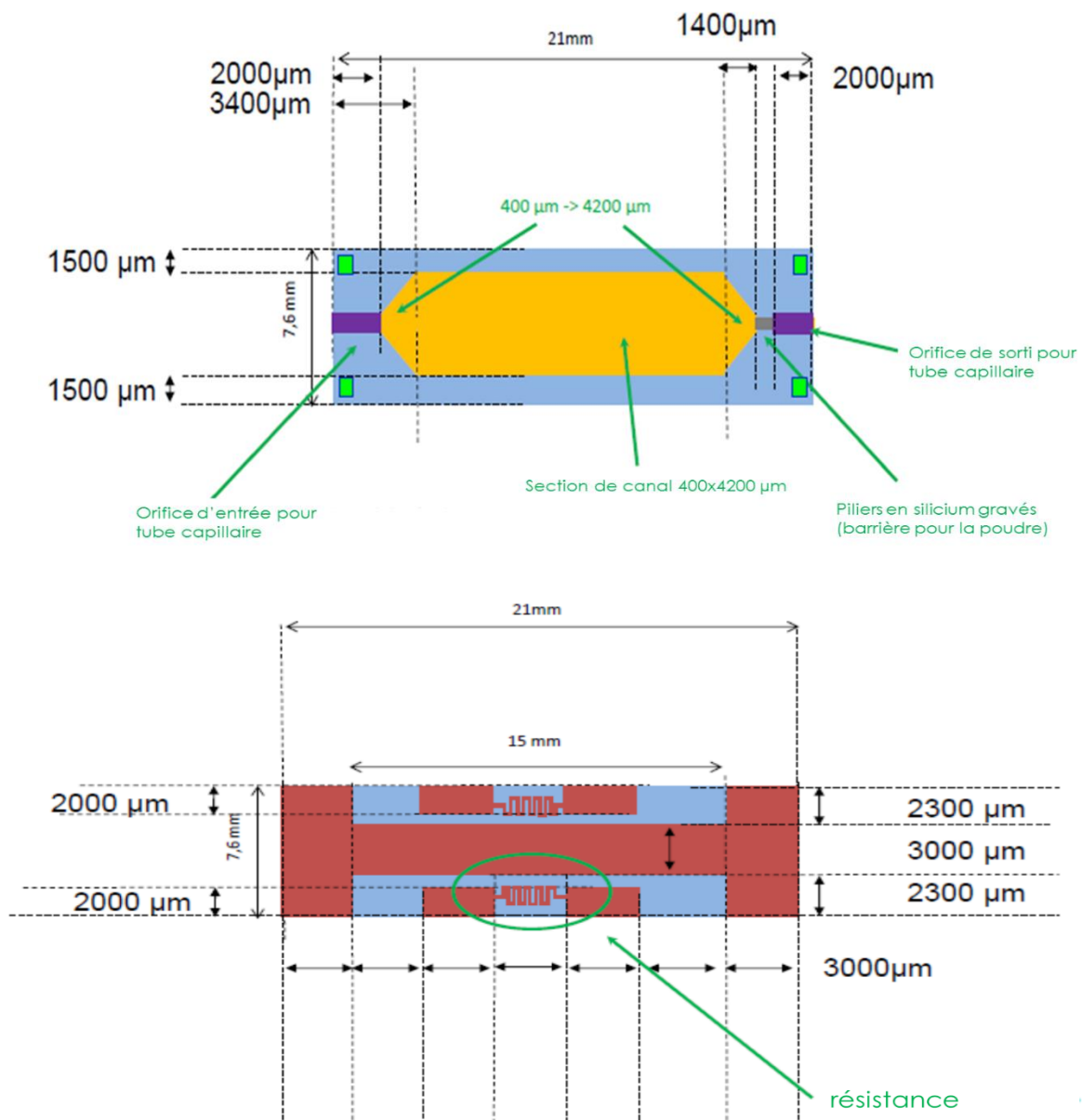


Figure 2 : Schéma de la face avant (en haut) et arrière (en bas) du piège. Ce schéma correspond au piège le plus volumineux ayant un canal droit qui occupe l'essentiel de la surface du composant. Sur la face arrière, on distingue les résistances utilisées pour chauffer le piège.

Pièges produits par l'École supérieure d'ingénieurs en électrotechnique et électronique (ESIEE)

En dépit de résultats positifs des pièges fournis par la société APIX (voir plus loin), compte tenu de difficultés d'approvisionnements futurs de ces composants auprès de la société APIX, et de l'existence d'autres géométries de composants de type « pièges »,

nous avons identifié d'autres puces d'intérêt développées par l'École supérieure d'ingénieurs en électrotechnique et électronique (ESIEE) dont une des spécialité est le développement de composants MEMS pour des usages analytiques variées (chromatographie, spectroscopie...). Nous avons donc établi un partenariat avec cette école.

Un deuxième lot de pièges a été produit par le département d'Ingénierie des Systèmes de l'ESIEE. Ces puces rectangulaires (13 mm x 27 mm) sont fabriquées de manière similaire aux puces fournies par la société APIX. En effet, elles sont gravées sur une plaque de silicium refermée par un capot en verre. Le volume des puces est de 30 +/- 5µL pour être en adéquation avec les puces APIX ayant un volume de 27 µL et que j'ai testées. La différence principale entre les deux types de puces réside dans les orifices d'interfaces de la puce ESIEE qui sortent perpendiculairement au plan de la puce (Figure 3) et qui sont de plus petit diamètre.

Les deux orifices aux extrémités sont des cercles de 800 µm de diamètres et des piliers de silicium sont placés à la sortie pour empêcher la fuite de la poudre adsorbante. Ces orifices sont en forme d'entonnoir qui se rétrécis à l'intérieur de la puce pour atteindre 700 µm.

Les orifices de la puce étant de dimension réduite, les particules d'adsorbants utilisés précédemment sont trop grandes pour remplir raisonnablement le canal. Pour cette raison nous avons contacté la société Buchem (All.) qui est spécialiste de la fabrication des polymères poreux de type Tenax®. Cette société a accepté de produire du Tenax® TA de plus petite granulométrie (140 – 170 mesh, soit des particules de tailles moyennes 0,10 – 0,09 mm) ce qui doit permettre un remplissage plus aisé et plus abouti de la puce. Un procédé de remplissage humide a été testé (suspension des particules dans l'hexane) mais n'a pas été concluant (difficulté d'évaporation du solvant, constitution d'amas de particules bouchant le canal...). Un remplissage par procédé sec, effectué par le laboratoire Sciences et Méthodes Séparatives (SMS), a donc été effectué avec succès. Dans ce procédé, le Tenax® TA est insérée dans le piège et tassé par vibration. Le trou d'entrée est ensuite bouché par de la laine de verre. Les premiers de

ces pièges n'ont été produits que très récemment ce qui explique le nombre limité de résultats présentés dans ce manuscrit.

Ces puces sont équipées d'une piste chauffante sur la totalité de puce avec deux sondes de températures internes à la puce (au centre et à l'extrémité) afin d'enregistrer la graduation de température qui a lieu dans la puce lors de la chauffe.

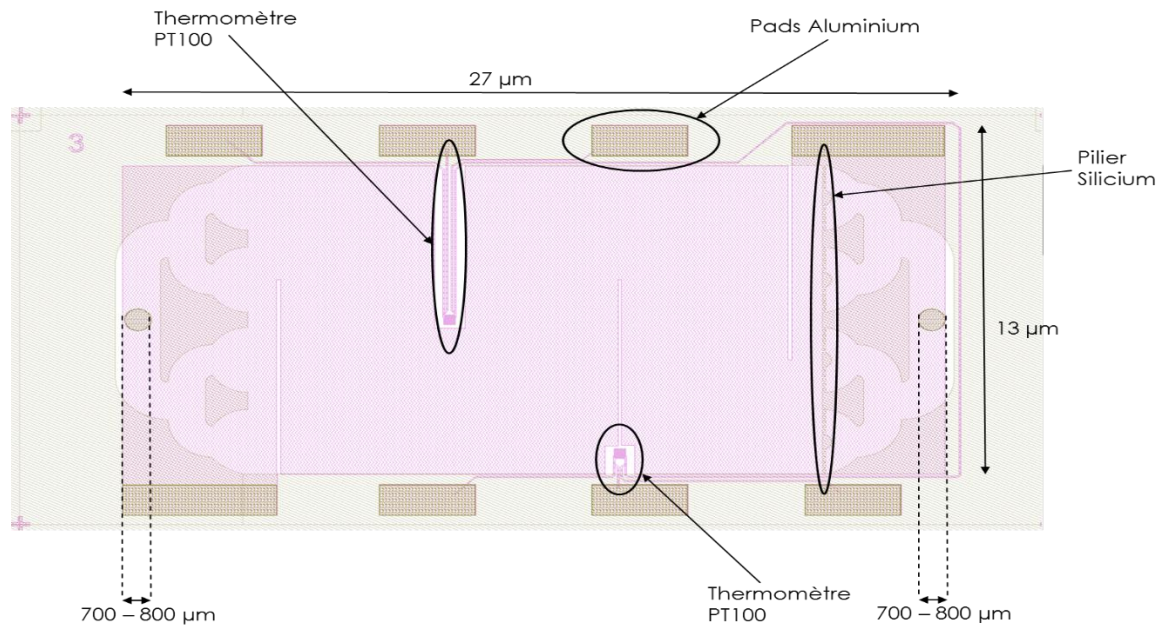


Figure 3 : Schéma du plan du piège ESIEE. En violet, la piste chauffante avec les deux interstices pour les thermomètres au centre et au bord de la puce. La barrière qui permet de stopper la progression des particules d'adsorbants et les trous en forme de cône de 700µm en surface atteignant 20 µm à l'intérieur de la puce.

Interface fluidique

Les pièges ont été intercalés entre le système d'injection du chromatographe (vanne à gaz ou injecteur seringue) et la colonne chromatographique placés en amont du chromatographe sur une interface fluidique puis reliés à l'instrument avec des capillaires désactivés (0.1 mm de diamètre interne et 0.1 µm d'épaisseur). Ces dimensions de capillaires ont été sélectionnées afin d'avoir une continuité de section du canal pour limiter l'existence de volumes morts, et pour limiter la diffusion des espèces dans le gaz vecteur et obtenir la meilleure résolution chromatographique.

Les pièges sont reportés sur un circuit imprimé (PCB=Printed Circuit Board) en céramique pour assurer un support mécanique aux puces qui sont relativement fragiles et une connexion électrique entre la puce et le circuit imprimé. Le choix de la céramique

au lieu de l'époxy habituellement utilisé est dû à la nécessité d'avoir une résistance thermique à des températures de l'ordre de 300°C. Les puces sont connectées électriquement au PCB par « bonding ». Le PCB est développé et fabriqué par Thin Film Products, le collage du piège sur le circuit imprimé par le LATMOS et la réalisation du « bonding » entre la puce et le PCB par la société SYSTREL. On couple le piège à un refroidisseur de type élément Peltier (TEC ou Thermo Electric Cooler) afin d'atteindre des températures de piégeage de 40 à 60°C sous la température environnementale. Il faut souligner que travaillant dans l'atmosphère du laboratoire, nous ne nous approchons pas de 0°C pour les tests afin d'éviter la condensation de l'eau qui perturbe le fonctionnement du dispositif. Un TEC à double étage et de puissance maximale à 6,0 W a été sélectionné pour être intégré au montage mécanique. L'échauffement du TEC étant limité à 100°C maximum pour éviter sa dégradation, on utilise une isolation basée sur le PCB et le capot en verre du piège. Pour cela, le piège est collé côté verre au PCB (côté Silicium vers le haut) et cet ensemble est reporté mécaniquement sur le TEC. Une validation par modélisation thermique a été réalisée par ELEMCA. L'ensemble est plaqué sur un radiateur couplé à un ventilateur afin d'évacuer la chaleur générée par l'élément Pelletier en phase de piégeage (Figure 4 et Figure 5). Le PCB est doté de 8 pads, l'emplacement proche du piège est destiné à la liaison électrique entre le pad et la piste du piège (piste de chauffe ou sonde PT interne), le second emplacement est destiné à la soudure du harnais filaire électrique (alimentation du piège et lecture des 2 sondes PT interne).

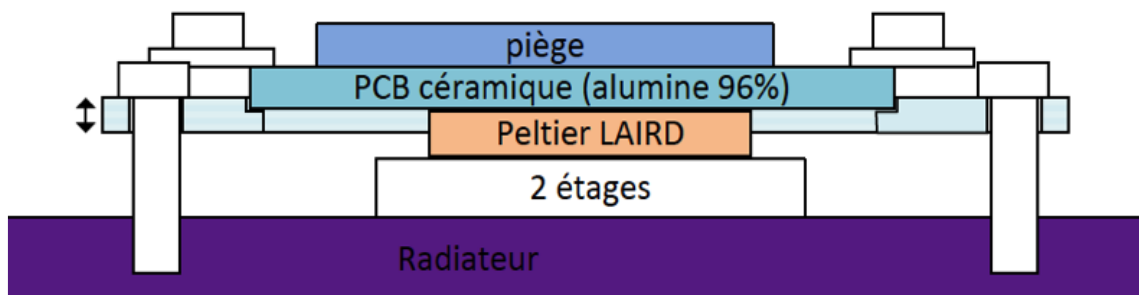


Figure 4 : Schéma du dispositif de montage du piège sur l'élément Peltier refroidisseur.

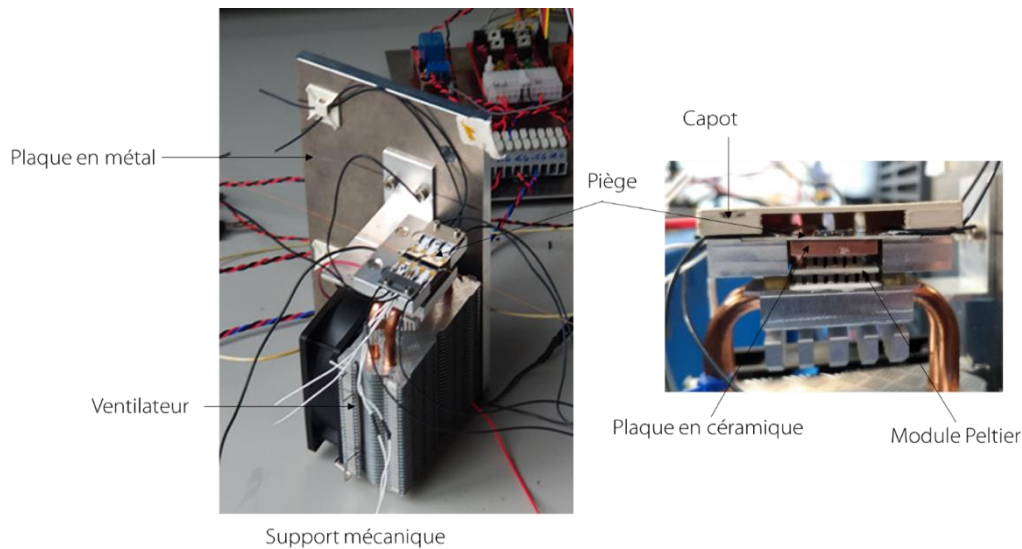


Figure 5 : Photo du dispositif de montage des pièges de la société APIX. A gauche : vue d'ensemble du dispositif. A droite : Zoom sur le piège (photo schéma figure 4).

Au cours des tests, un problème avec les sondes de températures internes aux composants a été rencontré. En effet, les sondes se sont décollées en raison de la haute température atteinte par piège, ce qui a engendré une fausse lecture de la température et une surchauffe du piège qui a endommagé les « bonding » le rendant inutilisable. Pour y remédier, une sonde de température de type PT100 a été collée sur la piste chauffante avec une colle en silice capable de soutenir les hautes températures atteintes par le piège, et permettant de mieux contrôler la température du piège.

Pour les pièges ESIEE, une interface différente est utilisée. Cette différence de conception permet d'avoir une interface différente des puces de la société APIX, qui peut être moins fragile. Cette interface consiste en une plaque métallique sur laquelle le composant est plaqué. Des orifices débouchant sur des tubes métalliques sont percés dans la plaque, et les voies d'entrée et sortie de la puce. L'étanchéité est assurée par des joints en Viton³. La plaque d'interface peut alors être connectée au dispositif analytique.

L'électronique et le programme permettant de piloter le refroidissement et la chauffe du piège ont été développés en interne au LATMOS.

³ Le Viton est une qualité de caoutchouc pour des applications générales utilisée dans plusieurs industries. Il a une résistance extraordinaire à la chaleur, aux agents chimiques et une excellente compression.

2.3.1.2 Le chromatographe en phase gazeuse

Les tests individuels des pièges ont été effectués avec un chromatographe de laboratoire Thermoscientific Trace 1300 comprenant un injecteur seringue de type split/splitless, une vanne à gaz automatique pour l'injection directe des espèces gazeuse à des volumes de l'ordre du microlitre à plusieurs centaines de microlitres, une colonne commerciale (AGILENT DB-5MS / 30 m de long, 0,25 mm de diamètre interne et 0,25 μm d'épaisseur de phase), et un détecteur à ionisation de flamme (FID). L'acquisition des données et le pilotage du chromatographe ont été effectué avec le logiciel Xcalibur (Thermoscientific). La vanne d'injection utilisée vient de chez Valco-Vici et comprend 2 positions/6 ports. Cette vanne est pilotée manuellement grâce à un boîtier déporté et 2 commutateurs (position A et B) ou par commande externe par microcontrôleur et 2 relais. Pour les tests individuels de composants, la vanne d'injection est contrôlée manuellement (Figure 6).

L'hélium (pureté > 99,9995%) est utilisé comme gaz vecteur et provient de la société Air Liquide.

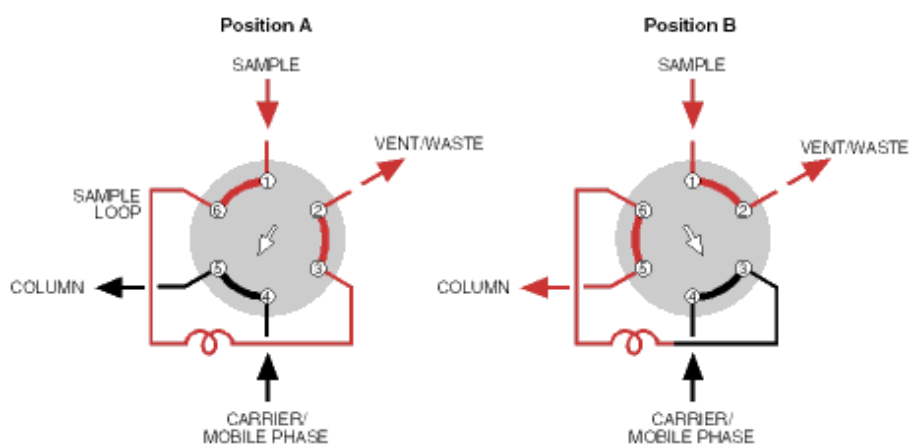


Figure 6 : Position A et B de la vanne d'injection Valco-Vici.

2.3.1.3 Echantillons de test et injection

Echantillons

De manière à effectuer des tests répétables en limitant les quantités d'espèces chimiques injectées pour éviter des problèmes de saturation de l'adsorbant du piège, j'ai utilisé un mélange gazeux d'hydrocarbures standard dilués à 100 ppmv dans l'hélium (pureté > 99%) fabriqué par la société Air Liquide. Les hydrocarbures choisis

sont le butane, le pentane, l'hexane, le benzène et le toluène car ils sont volatils et couvrent une gamme d'hydrocarbures linéaires et aromatiques variés. Ces espèces moléculaires étant relativement légères, la validation de leur piégeage permet de valider le piégeage de l'ensemble des espèces organiques de poids moléculaires similaires ou plus élevés. Le but était de faire une étude systématique avec ce mélange afin de comparer les performances des différents pièges sur une gamme de produits donnés, puis d'élargir la gamme de produits testés une fois l'optimisation des pièges faite. Enfin ces hydrocarbures peuvent être séparés de manière satisfaisante sur la colonne chromatographique utilisée.

En plus de ce mélange standard, j'ai également utilisé un mélange (Air Liquide) de méthane et benzène gazeux dilués dans l'hélium à 1000 ppmv et 500 ppmv respectivement afin de faire des tests quantitatifs sans avoir besoin de modifier le dispositif expérimental. Les principales propriétés de ces gaz sont listées dans le Tableau 2.

Injection

L'injection des gaz se fait au travers d'une vanne à gaz 6 voies (Valco) sur laquelle une boucle d'injection du volume de mon choix peut être installée. Lors de l'injection, la voie d'échantillonnage est balayée à un débit de $16 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 5 min avec le gaz échantillon afin d'en purger l'air. La vanne est alors activée pour que le volume de la boucle soit injecté dans le flux de gaz vecteur alimentant le chromatographe.

Nom composé	Masse molaire g.mol ⁻¹	Masse Volumique kg.m ⁻³	Conductivité thermique W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Utilisation
Méthane	16,04	163	0,034	Non retenu/temps mort
N-Butane	58,12	573	0,017	Carbone linéaire simple
N-Pentane	72,15	626	0,14	Carbone linéaire simple
N-Hexane	86,18	232	0,12	Non polaire/carbone linéaire simple
Benzène	78,11	879	0,15	Retrouvé sur analyse de Mars
Toluène	92,14	292	0,14	Retrouvé sur analyse de Mars

Tableau 2 : Principales caractéristiques des hydrocarbures utilisés pour tester les performances des pièges à désorption thermique.

2.3.1.4 Mode opératoire

Le logiciel utilisé pour le test des pièges a été créé au LATMOS en utilisant LabVIEW (Figure 7). Il permet de contrôler et piloter les températures des différents composants à l'aide de modules de contrôle Arduino et d'alimentations électriques adaptées. La variation d'énergie étant plus importante lorsque l'on descend la température et prenant plus de temps pour se stabiliser, la température minimale choisie est 0°C.

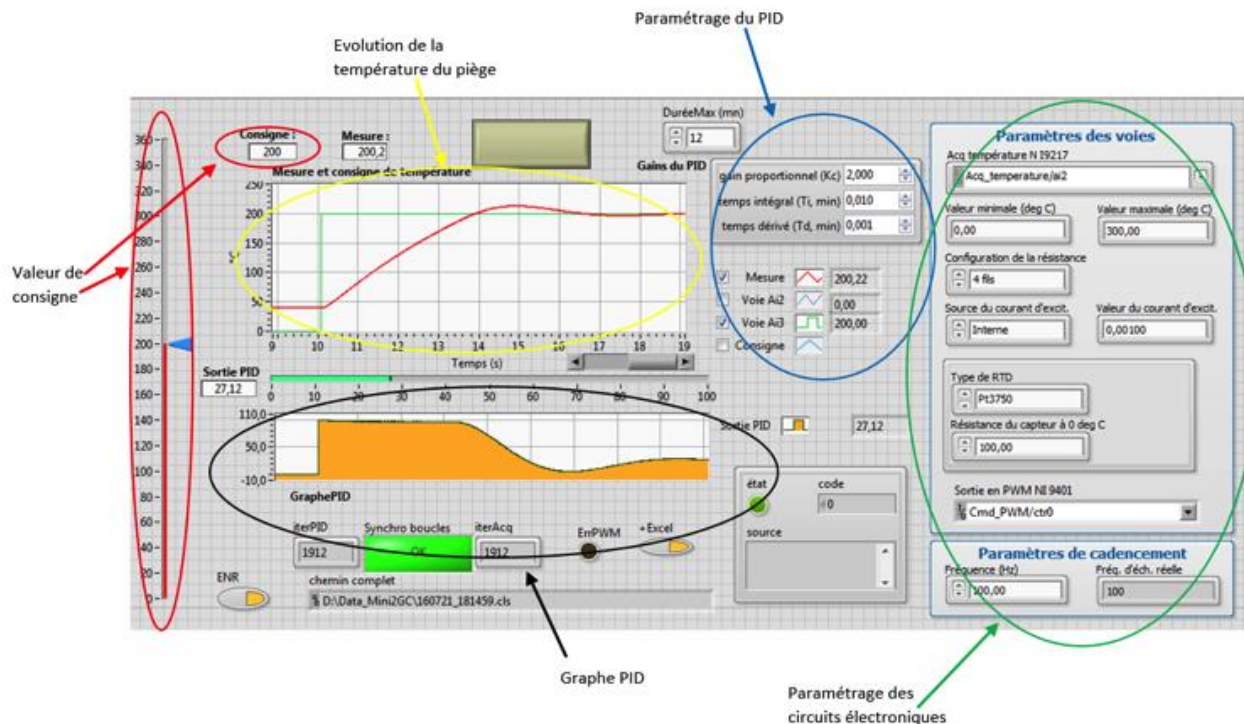


Figure 7 : Vue de l'IHM de contrôles des commandes pu piège.

Lors des tests de température sur les pièges, j'ai découvert un problème technique. En effet, lorsque la température est trop haute, la colle utilisée pour coller les thermomètres sur les puces se dilate. Les thermomètres ne sont plus connectés, la température lue sur le logiciel n'est donc plus la température des puces. En effet, la température lue est plus basse que celle des puces, ce qui peut détériorer l'adsorbant dans les pièges et éventuellement les pièges eux-mêmes. Les thermomètres se décollant pour une température supérieure à 150°C, la température maximum choisit est 150°C. Lorsque la colle utilisée pour les PT100 a été changée, la température a été augmentée à 180°C.

En premier lieu, le refroidissement du piège est maintenu pendant 30 minutes après l'injection de 10 μL du mélange gazeux. Un flux constant d'azote sec balaie la partie extérieure du piège durant son refroidissement afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau de l'atmosphère du laboratoire sur le piège et en perturber le fonctionnement. Le temps de refroidissement à 30 minutes correspond au temps de préparation des échantillons dans l'expérience SAM à la surface de Mars, et permet de

vérifier que le piège ne laisse pas passer de composés durant la phase de refroidissement.

Ensuite, le piège chauffe en 1 à 2 secondes et la température est maintenue pendant 2 minutes. En effet, la rampe de chauffe doit être rapide afin d'assurer la désorption rapide des composés chimiques et leur injection ponctuelle dans la colonne chromatographique (ordre de grandeur inférieur à 1 seconde pour un composé donné). Le piège est chauffé à deux températures différentes : 150°C et 180°C comme expliqué plus haut.

Une analyse à blanc (sans injection de composés) est enregistrée après chaque injection afin de vérifier que le piège soit « propre » et que les injections suivantes ne soient pas entachées d'erreur. Cette analyse est répétée si des résidus de composés injectés pour l'analyse précédente sont observés.

La colonne chromatographique est chauffée de manière isotherme à 90°C pendant 30 minutes avec une pression de 200 kPa en tête de colonne qui génère un débit d'hélium en sortie de piège de 5 ml.min⁻¹ et en sortie de colonne de 1,7 ml.min⁻¹ avec le dispositif que j'utilise.

2.3.2 Caractérisation des performances du piège

2.3.2.1 Efficacités de piégeage et de désorption

L'efficacité de piégeage est la capacité de l'adsorbant à piéger les composés à basse température et l'efficacité de désorption est la capacité du piège à relâcher la totalité des composés à haute température. J'ai étudié ces deux aspects de la désorption thermique pour les pièges sélectionnés. Le protocole utilisé et les résultats obtenus sont décrits dans cette partie.

Pièges utilisant les composants de la société APIX

TEST COMPARATIF

Pour commencer, j'ai effectué des tests préliminaires afin de comparer les pièges à notre disposition. Je présente ci-dessous les résultats obtenus pour les pièges Pcx7V3 n°2 (P2) et Pcx7V3 n°4 (P4) de 27,35 µL de volume avec une injection au piège à 10°C de 10µL du mélange méthane et benzène et une chauffe à 150°C. Avant chaque test,

une analyse à blanc préliminaire est effectuée pour vérifier que l'adsorbant utilisé dans le piège ne désorbe pas de composés durant la phase de chauffe. Ceci garantit que le piège est propre et que les résultats des tests de piégeage ne sont pas biaisés. La température d'injection du piège est à 10°C du fait de la difficulté à atteindre une température de 0°C avec le logiciel LabVIEW. Plus tard le problème a été résolu et les 0°C ont pu être atteints sans difficulté.

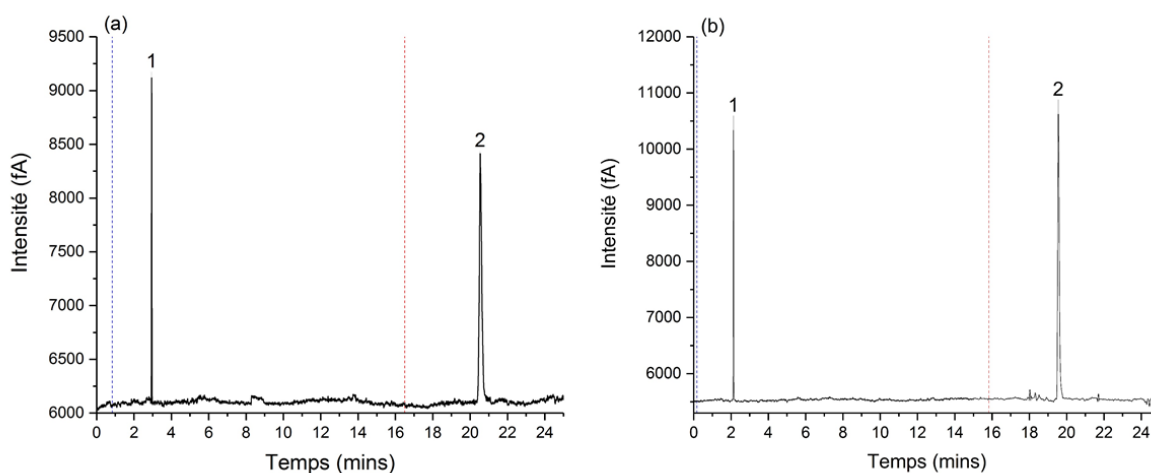


Figure 8 : Chromatogramme des pièges P2 (a) et P4 (b) avec injection du mélange méthane/benzène. La ligne bleue en tiré représente l'injection des produits dans le piège à 10°C et la ligne rouge en tiré représente la chauffe du piège à 150°C. 1 : méthane et 2 : benzène. Température colonne 100°C.

D'après la Figure 8, on constate une fuite du méthane pour les deux pièges. En effet, celui-ci n'est pas retenu dans le piège, ce qui est sûrement dû à la température du piège à 10°C. On verra plus tard que le méthane est bien retenu dans le piège quand il est à 0°C.

On peut voir dans le Tableau 3, une amélioration des résultats avec le piège P4 que ce soit pour le signal avec la hauteur ou l'amplitude du bruit. On constate un même temps de rétention pour les deux pièges.

Nom composé	Méthane		Benzène	
	Pcx7V3 n°2	Pcx7V3 n°4	Pcx7V3 n°2	Pcx7V3 n°4
Référence piège				
Aire (min.fA)	67,0	108,3	341,9	511,9
Largeur à Mi-Hauteur (mins)	0,30	0,02	0,13	0,09
Temps de rétention (mins)	2,12	1,96	4,04	3,72
Hauteur (fA)	3059	4952	2296	5191
Rapport S/B	30	80	22	84

Tableau 3 : Tableau de données des pièges P2 et P4 pour le méthane et le benzène.

A partir de ce résultat comparatif des deux pièges à ma disposition, j'ai décidé de continuer les tests avec le piège P4 du fait de ces meilleures performances.

TEST INTERJOURNALIER

Dans un second temps, j'ai fait un test à des jours différents afin de vérifier la répétabilité interjournalière. Je présente ci-dessous les résultats obtenus avec le piège P4 aux dates 04/08/2017 et 09/08/2017 avec une injection de 10µL du mélange méthane et benzène à 3°C et une chauffe à 150°C et une colonne à 100°C. Une analyse à blanc a été effectuée avant le test afin que les résultats ne soient pas biaisés.

Date	04/08/2017		09/08/2017	
Nom composé	Méthane	Benzène	Méthane	Benzène
Aire (min.fA)	98,8	510,1	107,6	652,5
Largeur à Mi-Hauteur (mins)	0,02	0,08	0,02	0,04
Temps de rétention (mins)	1,99	3,76	2,02	3,75
Hauteur (fA)	4582	5563	4814	12704
Rapport Signal sur Bruit	62	109	136	374

Tableau 4 : Tableau de données du piège P4 avec une injection de 10 μ L du mélange méthane/benzène à 3°C et une chauffe à 150°C aux dates du 4 août 2017 et 9 août 2017.

A partir des données du Tableau 4, on constate des données du même ordre de grandeur avec une amélioration de la détection du benzène à la date du 9 août, cela pouvant être dû à l'amélioration du logiciel de fonctionnement et du panneau électrique. Cependant, d'un point de vue général, les temps de rétention sont les mêmes, j'en conclus à une répétabilité interjournalière avérée pour le piège P4.

TEST DE FONCTIONNEMENT

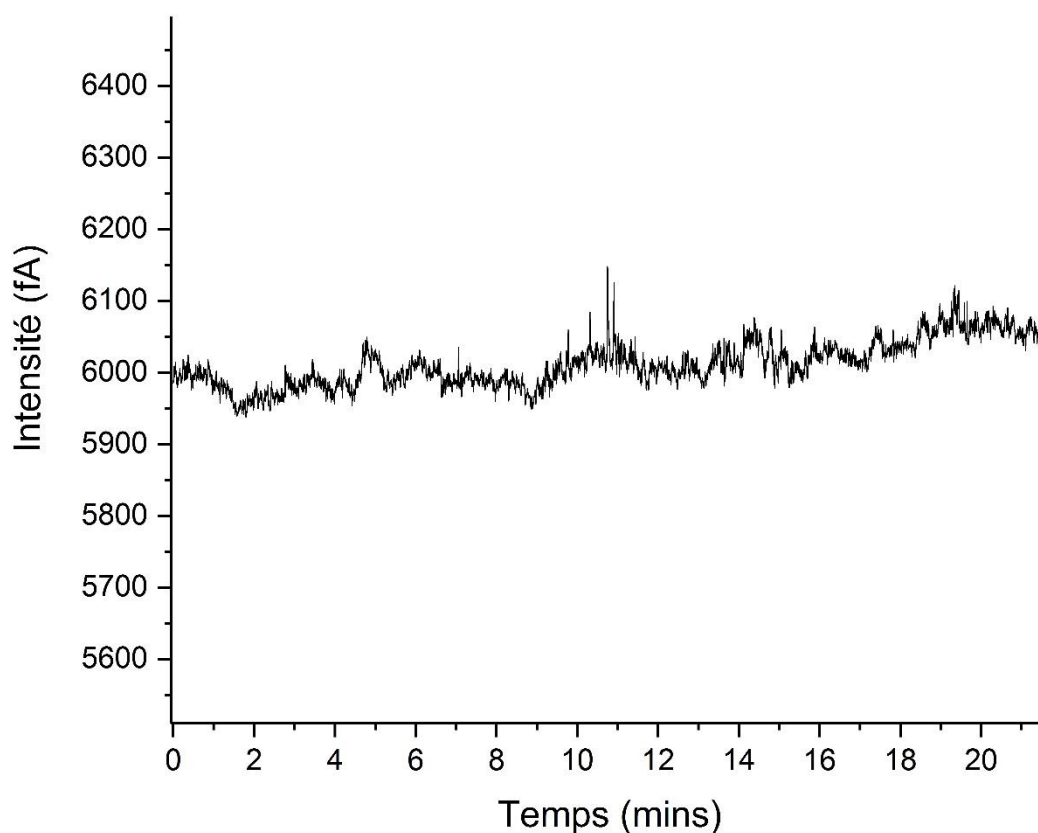


Figure 9 : Chromatogramme enregistré pendant 30 min après une chauffe du piège à 150°C. Température de la colonne à 90°C. Injection splitless. Température injecteur 200°C. Pression en tête de colonne 200 kPa. Débit en sortie de colonne 1,7 mL.min⁻¹.

La Figure 9 représente un chromatogramme typique obtenu lors de la chauffe du piège à 150°C. Le signal obtenu ne montre pas la présence de pic chromatographique prouvant que le piège ne désorbe pas d'espèces chimiques et qu'il est propre. On observe que la ligne de base n'est pas régulière et bruitée ce qui peut être dû à l'activation du piège. On constate que l'amplitude moyenne du bruit de fond instrumental est de 80 fA.

Une fois la propreté du piège vérifiée, j'ai procédé au test de piégeage des composés (Figure 10). A cette fin, la température du piège est abaissée à 0°C, 10 µL du mélange

méthane/benzène est injecté dans le piège et j'attends 30 min afin de voir si les composés sont bien piégés en enregistrant le signal du détecteur. La Figure 10a montre le signal obtenu. On observe sur le chromatogramme qu'il n'y a aucun pic chromatographique détecté, et que le niveau de la ligne de base reste stable à une valeur d'environ 11675 fA. Si le piégeage n'avait pas été efficace, une variation significative de la ligne de base serait observée.

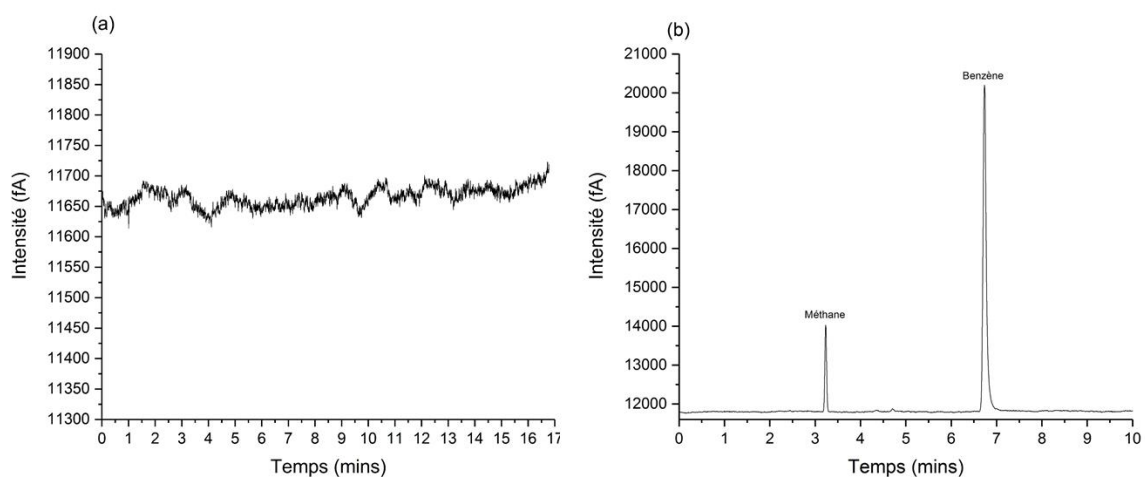


Figure 10 : Chromatogramme de l'injection de 10 μl du mélange méthane/benzène : (a) la phase de refroidissement à 0°C pendant 30 minutes et de (b) la phase de chauffe à 150°C. Température de la colonne à 90°C. Débit en sortie d'air de la vanne 5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Pression en tête de colonne 200kPa. Débit en sortie de colonne 1,7 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Une fois les 30 minutes passées, et en l'absence de signe de mauvais piégeage, j'ai chauffé le piège à 150°C comme décrit dans le mode opératoire pour procéder à la désorption. Ce test permet de s'assurer du bon fonctionnement de l'ensemble du banc de test incluant le logiciel de pilotage du refroidissement et de la chauffe du piège. Il permet également d'obtenir le temps mort de l'analyse par la mesure du temps de rétention du méthane, ainsi que le temps de rétention du benzène qui pourra ensuite être comparé à celui obtenu avec le mélange d'hydrocarbures. La Figure 10b montre un chromatogramme typique obtenu lors d'une telle désorption. On y observe le pic du méthane et du benzène.

Cette expérience a été réalisée plusieurs fois pour tester la répétabilité des résultats

et les résultats sont présentés dans le Tableau 5. On observe des temps de rétention et des largeurs à mi-hauteur similaires avec respectivement une moyenne de 3,24 +/- 0,01 min et 0,04 minutes pour le méthane et 6,73 +/- 0,01 minutes et 0,07 minutes pour le benzène.

Nous pouvons donc conclure que le piégeage et la désorption thermique du mélange méthane/benzène est efficace aux conditions choisies et que les résultats sont répétables.

	Chromatogramme 1		Chromatogramme 2		Chromatogramme 3	
Nom des Composés	Méthane	Benzène	Méthane	Benzène	Méthane	Benzène
Aire (min.fA)	96,0	766,9	98,2	728,5	94,9	748,6
Largeur à Mi- Hauteur (mins)	0,042	0,071	0,042	0,073	0,042	0,070
Temps de rétention (mins)	3,25	6,72	3,23	6,73	3,23	6,73
Hauteur (fA)	2132	9238	2221	8383	2126	9096
Amplitude bruit (fA)	20,20		23,75		22,40	
Rapport Signal sur Bruit	106	457	94	353	95	406

Tableau 5 : Données des trois chromatogrammes effectués pour le mélange méthane/benzène à 150°C correspondant à la figure 10b.

Une fois ce test préliminaire effectué, j'ai reproduit les mêmes expériences avec le mélange gazeux de référence, en utilisant les mêmes conditions opératoires pour le piégeage, la désorption thermique et l'analyse.

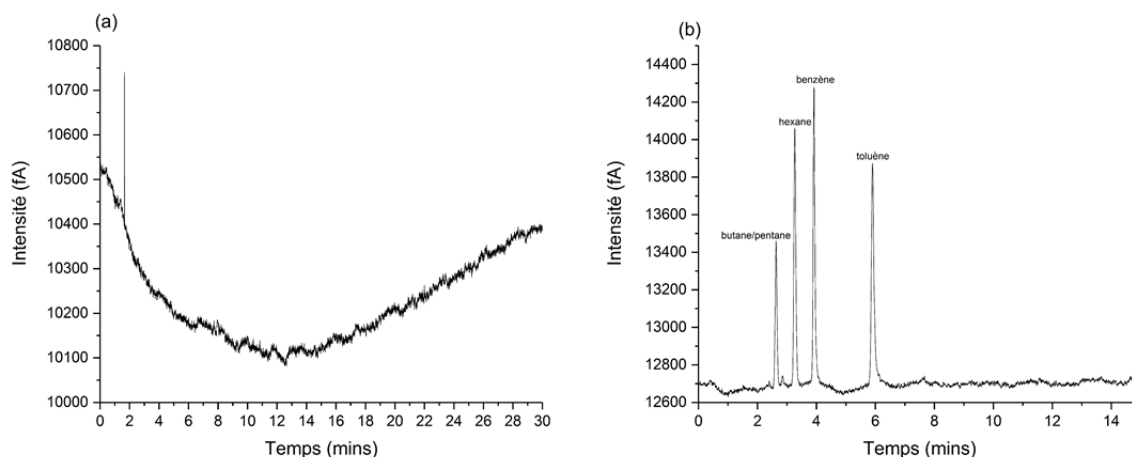


Figure 11 : Chromatogramme de l'injection de 10 μl du mélange d'hydrocarbure de référence : (a) la phase de refroidissement à 0°C pendant 30 minutes et de (b) la phase de chauffe à 150°C. Température de la colonne à 90°C. Débit en sortie d'air de la vanne 5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Pression en tête de colonne 200 kPa. Débit en sortie de colonne 1,7 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

	Nom des Composés	Aire (min.fA)	Largeur à mi-hauteur (min)	Temps de rétention (min)	Hauteur (fA)	Amplitude bruit (fA)	Rapport Signal sur bruit
1	Butane	85,4	0,08	4,19	946	12,25	77
	Hexane	127,0	0,07	5,16	1586		129
	Benzène	124,6	0,07	6,13	1425		116
	Toluène	129,5	0,13	9,18	808		66
2	Butane	81,0	0,08	4,16	918	12,75	72
	Hexane	116,3	0,07	5,12	1467		115
	Benzène	123,8	0,07	6,09	1561		122
	Toluène	125,9	0,12	9,11	891		70

Tableau 6 : Données des deux chromatogrammes effectués pour le mélange d'hydrocarbures de référence à 150°C (figure 11b)

La Figure 11 présente les chromatogrammes obtenus lors du piégeage des espèces du mélange à 0°C et de leur désorption thermique à 150°C. On observe, sur le chromatogramme correspondant à la phase de piégeage (Figure 11a), qu'il n'y a aucun pic chromatographique détecté, et que l'amplitude du bruit de fond reste relativement constante (~ 12 fA). Une dérive du niveau de fond de quelques centaines de femtoampères (10^{-15} A) est observée mais elle n'est pas représentative d'un effet du

piégeage étant donné que de telles variations pouvant être observées régulièrement au cours de différents tests. En conclusion le piégeage est efficace et la phase de thermodésorption peut être testée.

Dans le chromatogramme correspondant à la phase de thermodésorption (Figure 11b), on observe 4 pics bien définis, séparés et amples, et un pic plus petit (à ~4,5 min) qu'il est difficile d'attribuer à un composé chimique ou un artefact instrumental. Afin de procéder à l'identification stricte des pics, j'ai injecté directement le mélange dans la colonne en absence de piège et j'observe le même profil de séparation permettant de dire que le premier pic intense correspond à une co-élution du butane et du pentane, et que les pics intenses suivants sont dans l'ordre : hexane, benzène et toluène (Figure 12).

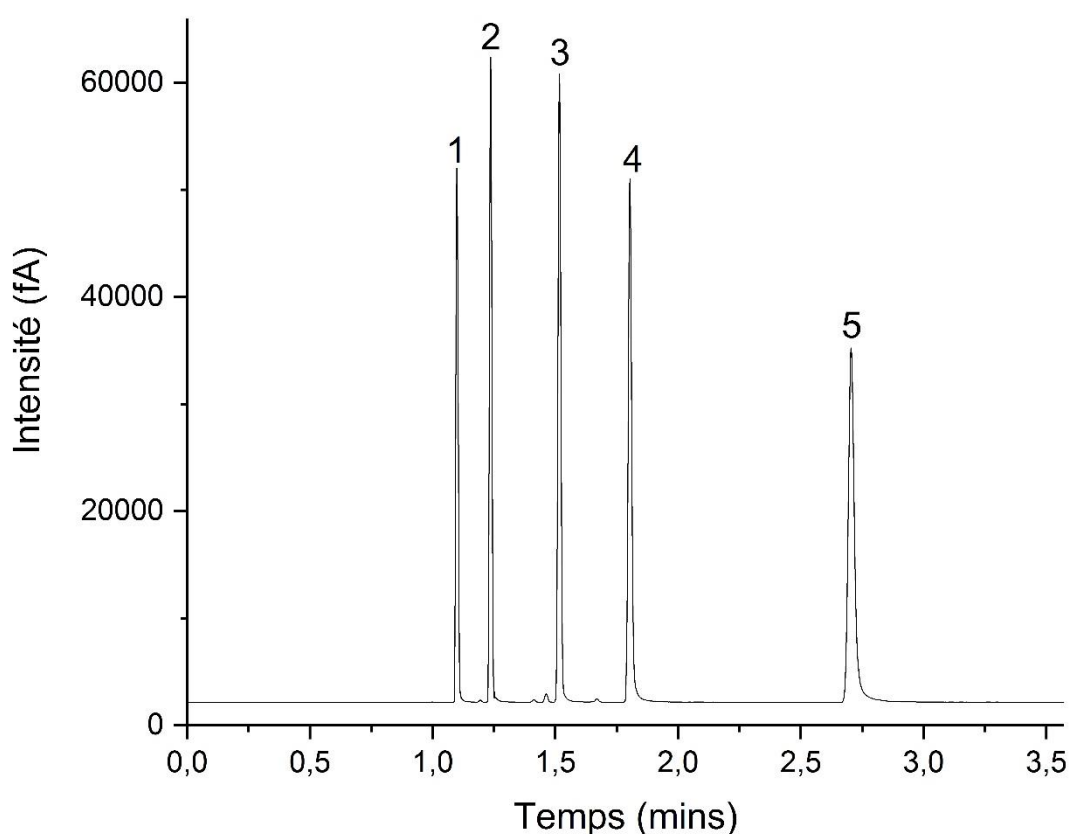


Figure 12 : Profil de séparation du mélange d'hydrocarbures sans piège. 1 : butane, 2 : pentane, 3 : hexane, 4 : benzène et 5 : toluène.

Le Tableau 6 présente les données des deux chromatographes effectués pour le mélange d'hydrocarbures de référence. On constate une bonne répétabilité du cycle de piégeage-désorption thermique avec des temps de rétention, des amplitudes et des aires de pics très proches entre les chromatogrammes.

L'analyse à blanc effectuée à la suite de chaque injection du mélange montre une absence de pics dans le chromatogramme prouvant que l'ensemble des composés piégés ont été désorbés, dans la limite de détection du FID.

En conclusion, les conditions d'utilisation semblent optimales pour le piégeage et la désorption des composés cependant, on a une co-élution des deux plus légers composés (butane et pentane), peut-être dû à la température de la colonne ne permettant pas la traverser rapide des composés les plus légers.

Observant la co-élution entre le butane et le pentane, une augmentation de la température de la colonne permettra de les séparer. J'ai donc procédé à la même série d'analyses en procédant à une désorption thermique à 180°C au lieu de 150°C.

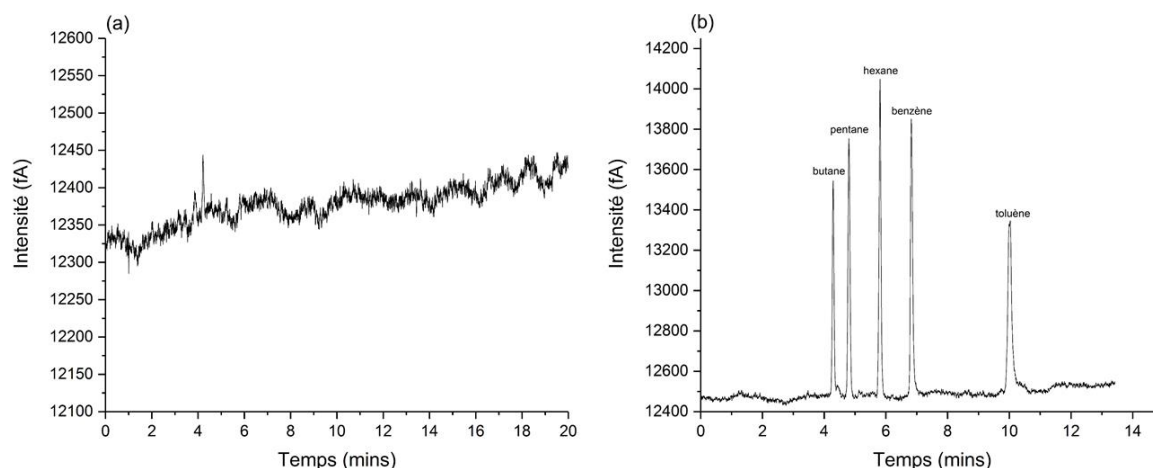


Figure 13 : Chromatogramme de l'injection de 10 µl du mélange d'hydrocarbure de référence : (a) la phase de refroidissement à 0°C pendant 30 minutes et de (b) la phase de chauffe à 180°C. Température de la colonne à 90°C. Débit en sortie de la vanne 5 mL.min⁻¹. Pression en tête de colonne 200kPa. Débit en sortie de colonne 1,7 mL.min⁻¹.

	Composé	Aire (min.f A)	Largeur à mi-hauteur (min)	Temps de rétention (min)	Hauteur (fA)	Amplitude de bruit (fA)	Rapport Signal sur bruit
a)	Butane	74,2	0,06	4,35	1190	21,33	56
	Pentane	107,5	0,06	4,86	1622		76
	Hexane	127,4	0,07	5,87	1570		74
	Benzène	128,0	0,08	6,91	1421		67
	Toluène	148,1	0,11	10,11	1158		54
b)	Butane	70,5	0,06	4,46	1119	20,40	55
	Pentane	106,6	0,06	4,97	1526		75
	Hexane	123,9	0,07	5,96	1647		81
	Benzène	124,0	0,07	7,00	1483		73
	Toluène	151,1	0,13	10,18	917		45
c)	Butane	71,6	0,06	4,29	1072	18,20	59
	Pentane	102,2	0,07	4,80	1280		70
	Hexane	116,4	0,07	5,81	1575		87
	Benzène	120,8	0,08	6,82	1371		75
	Toluène	147,3	0,13	10,03	856		47

Tableau 7 : Données des trois chromatographes effectués pour le mélange d'hydrocarbures de référence à 180°C (figure 13b).

La Figure 13 présente les chromatogrammes obtenus lors de la phase de piégeage à 0°C et lors de la phase de chauffe à 180°C pour le mélange d'hydrocarbures. On observe sur le chromatogramme correspondant à la phase de piégeage (Figure 13a) qu'il n'y a aucun pic chromatographique détecté, et que l'amplitude du bruit de fond reste relativement constante (~50 fA). On observe une légère dérive du niveau de fond d'une centaine de femptoampères, mais elle n'est pas représentative d'un effet du piégeage, de telles variations pouvant être observées régulièrement au cours de différents tests. En conclusion le piégeage est efficace et la phase de désorption thermique peut être testée.

Dans le chromatogramme correspondant à la phase de désorption thermique (Figure 13b), on observe 5 pics bien définis, séparés et amples. Afin de procéder à l'identification des pics, j'ai procédé à une injection directe du mélange dans la colonne en absence de piège et j'observe le même profil de séparation qui permet d'attribuer

aux pics l'ordre d'identification chronologique suivant : du butane, pentane, hexane, benzène et toluène (Figure 12). Cette identification est cohérente avec les connaissances générales de chromatographie qui indiquent que le temps de rétention augmente avec la taille des molécules pour une famille d'homologues moléculaires.

Le Tableau 7 présente les données de trois chromatogrammes obtenus pour le mélange d'hydrocarbures de référence à 180°C. On constate une bonne répétabilité du cycle de piégeage-désorption thermique avec des temps de rétention, des amplitudes et des aires de pics très proches entre les chromatogrammes.

Ces chromatogrammes montrent un piégeage sans fuite à basse température (Figure 13a) et une bonne séparation à haute température (Figure 13b). On obtient la détection des 5 pics du mélange et l'absence de pics dans le chromatogramme, durant l'analyse à blanc, prouve que l'ensemble des composés piégés ont été désorbés, dans la limite de détection du FID.

En conclusion, les conditions d'utilisation semblent optimales pour le piégeage et la désorption des composés pour une température de chauffe du piège à 180°C.

Piège de la société ESIEE

L'approvisionnement des puces et leur remplissage ayant été effectués en toute fin de ma thèse, je n'ai eu que peu de temps pour les étudier. Cependant, j'ai eu suffisamment de temps pour réaliser un premier essai du piège. Le dispositif expérimental était cependant différent dans ce cas car l'urgence du projet nécessitait d'effectuer un couplage entre le piège et une colonne chromatographique MEMS (voir chapitre 3).

La Figure 14 montre le résultat de l'injection du mélange d'hydrocarbures. On peut y voir différents pics assez larges car le couplage entre le piège et la colonne n'était pas parfaitement optimisé. La colonne étant également plus courte comparativement au dispositif précédent, la séparation est également moins bonne au final. Seulement, le pic de toluène observé est parfaitement séparé du massif de co-élutions proches du

temps mort, et permet de voir que la désorption est effective. Il apparaît à première vue, qu'il fonctionne correctement.

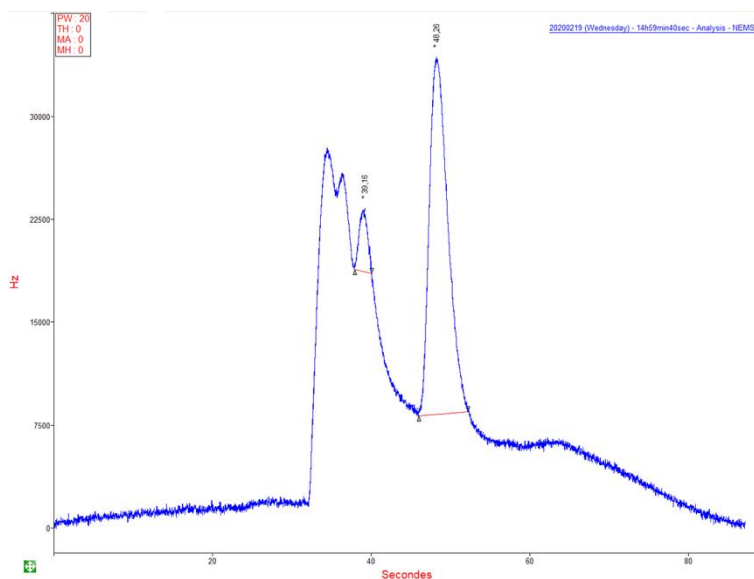


Figure 14 : Chromatogramme d'analyse du mélange d'hydrocarbures par piégeage-désorption thermique et séparation sur colonne MEMS.

La Figure 15 montre une courbe d'étalonnage montrant l'évolution de la réponse du détecteur en fonction de la quantité de mélange injectée, dans un premier temps directement dans la colonne, puis en passant par une étape de piégeage-désorption thermique du piège. Le pic du toluène a été pris comme référence car il est parfaitement résolu. La quantité a été changée en modifiant le volume de la boucle d'injection de 5 μL à 50 μL et en conservant la pression de gaz injectée constante. Même si la plage des quantités injectées n'a pas pu être très grande par cette méthodologie, la Figure 15 montre une réponse linéaire avec la quantité injectée ce qui est le comportement attendu pour une augmentation linéaire de la quantité injectée (si le détecteur n'atteint pas la saturation). Mais le point intéressant ici est l'obtention des mêmes résultats par injection directe et par piégeage-désorption thermique. Ceci montre que le piège accumule parfaitement l'ensemble des molécules de toluène, et qu'il les restitue intégralement lors de la phase de désorption.

Une série de tests complémentaires devait être menée en 2020 mais l'influence de

l'épidémie de COVID 19 sur les activités du laboratoire n'ont pas permis d'avancer sur ces tests.

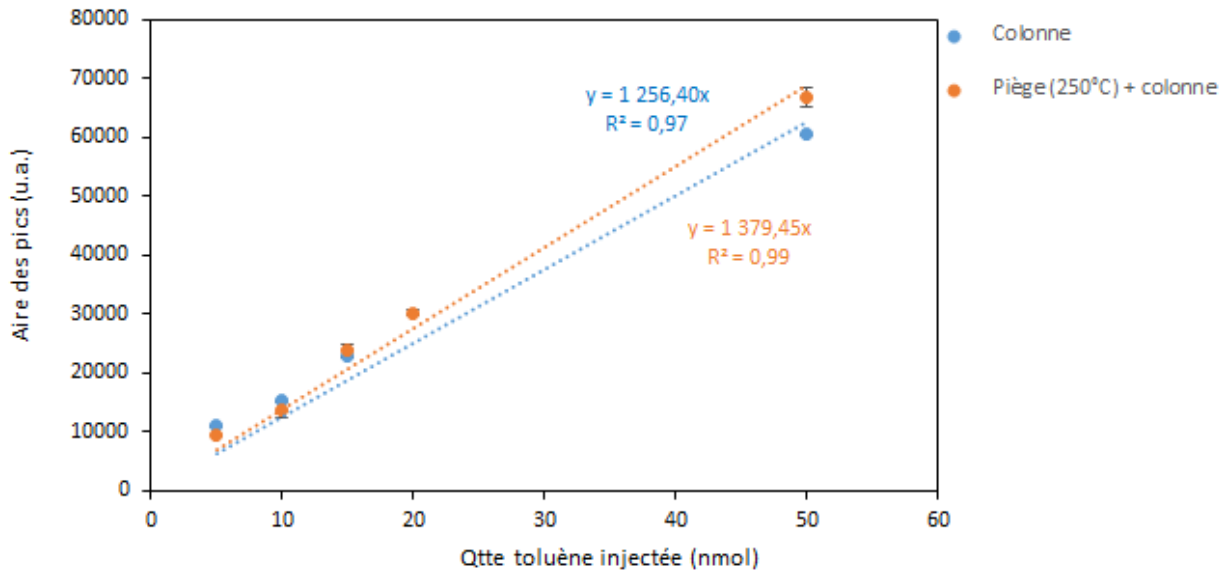


Figure 15 : Courbes de calibration obtenue pour le toluène à partir d'une injection à gaz directe (en bleu) en modifiant le volume de la boucle d'injection, et à partir du piégeage et de la désorption du piège testé (en orange) des mêmes quantités de mélange injectées.

2.3.2.2. Influence de la désorption thermique sur l'efficacité de la séparation

D'un point de vue quantitatif, on veut voir si le piège a une influence sur le nombre de plateau (efficacité) de la colonne et sur la hauteur des pics.

On récupère les hauteurs de pics à partir des tableaux et le nombre de plateau à partir de la largeur à mi-hauteur et le temps de rétention.

On calcule le nombre de plateau comme :

$$N = 5,54 \frac{t_r^2}{\delta^2} \quad \text{Equation 1}$$

On commence par observer les données pour le mélange méthane/benzène à 150°C (Tableau 8).

Composé	Largeur à mi-hauteur (min)	Temps de rétention (min)	Hauteur (fA)	N
Méthane	0,042	3,25	2132	33536
Benzène	0,071	6,72	9238	49775
Méthane	0,042	3,23	2221	33481
Benzène	0,073	6,73	8383	46953
Méthane	0,042	3,23	2126	33021
Benzène	0,070	6,73	9096	51070

Tableau 8 : Données des trois chromatogrammes obtenus avec l'injection de 10 μ l de mélange méthane/benzène à 150°C à une pression de 200 kPa correspondant à la figure 10b.

On obtient des nombres de plateaux entre 30 000 et 50 000 et des hauteurs entre 2000 et 9000 fA pour le méthane et le benzène respectivement.

Composé	Largeur à mi-hauteur (min)	Temps de rétention (min)	Hauteur (fA)	N
Butane	0,08	4,19	946	15184
Hexane	0,07	5,16	1586	29427
Benzène	0,07	6,13	1425	38735
Toluène	0,13	9,18	808	26069
Butane	0,08	4,16	918	15345
Hexane	0,07	5,12	1467	27202
Benzène	0,07	6,09	1561	46016
Toluène	0,12	9,11	891	30289

Tableau 9 : Données des deux chromatogrammes obtenus avec l'injection de 10 μ l de mélange d'hydrocarbures à 150°C à une pression de 200 kPa correspondant à la figure 11b.

Ensuite, on observe les données pour le mélange d'hydrocarbures de référence à 150°C (Tableau 9). On obtient des nombres de plateaux entre 15 000 et 40 000 et des hauteurs entre 900 et 1500 fA.

Puis, on observe les données pour le mélange d'hydrocarbures de référence à 180°C (Tableau 10). On obtient des nombres de plateaux entre 30 000 et 50 000 et des hauteurs entre 1000 et 1600 fA.

L'efficacité d'une colonne de chromatographie peut s'exprimer par le nombre N de

plateaux théoriques qu'elle possède. Plus le nombre de plateau est élevé, plus la colonne est efficace en termes de séparation des composés analysés. Une colonne de 30 mètres a en moyenne un nombre de plateau théorique de l'ordre de 100 000. Le nombre de plateaux de référence du mélange méthane et benzène sans piège est de respectivement l'ordre de 61 000 et 77 000 avec des hauteurs de référence de respectivement, $1,08 \cdot 10^6$ et $1,25 \cdot 10^6$ fA (Figure 16a). Pour le mélange d'hydrocarbures, on a des plateaux théoriques de référence entre 60 000 et 70 000 avec des hauteurs de pics entre $3,4 \cdot 10^4$ et $6,1 \cdot 10^4$ fA (Figure 16b).

D'après ces résultats, pour le mélange méthane/benzène, on est entre 50% et 65% du nombre de plateau de référence et pour le mélange d'hydrocarbures à 150°C, on est entre 25% et 57% du nombre de plateaux de référence ; et à 180°C, on est entre 50% et 71% du nombre de plateaux de référence.

Composé	Largeur à mi-hauteur (min)	Temps de rétention (min)	Hauteur (fA)	N
Butane	0,06	4,35	1190	32640
Pentane	0,06	4,86	1622	36886
Hexane	0,07	5,87	1570	35871
Benzène	0,08	6,91	1421	42557
Toluène	0,11	10,11	1158	45039
Butane	0,06	4,46	1119	33530
Pentane	0,06	4,97	1526	33345
Hexane	0,07	5,96	1647	44443
Benzène	0,07	7,00	1483	51493
Toluène	0,13	10,18	917	33742
Butane	0,06	4,29	1072	29145
Pentane	0,07	4,80	1280	22933
Hexane	0,07	5,81	1575	41672
Benzène	0,08	6,82	1371	42169
Toluène	0,13	10,03	856	32225

Tableau 10 : Données des trois chromatogrammes obtenus avec l'injection de 10µl de mélange d'hydrocarbures à 180°C à une pression de 200 kPa correspondant à la figure 13b.

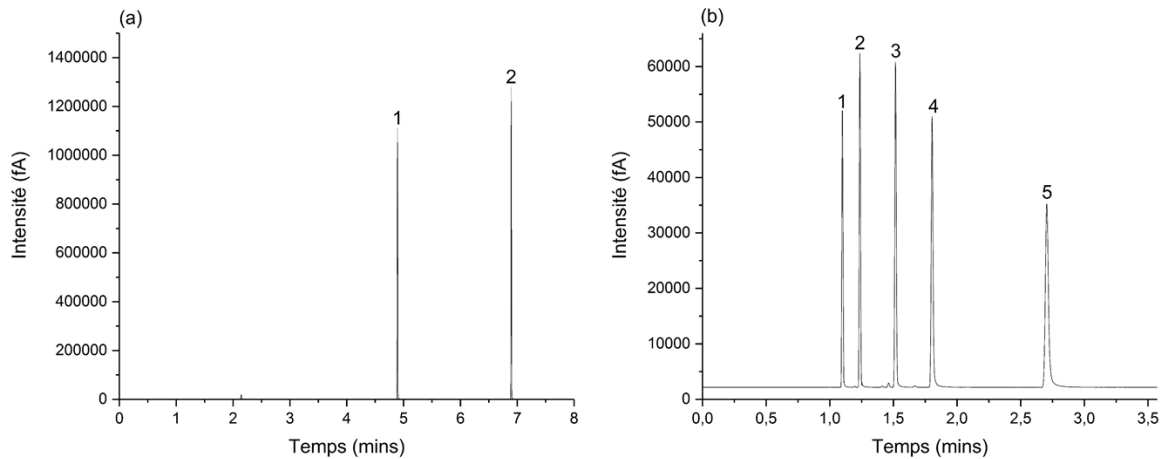


Figure 16 : Chromatogramme de référence sans piège permettant de récupérer le nombre de plateaux et la hauteur pour (a) le mélange méthane/benzène avec une injection des produits à 3,83 mins et (b) le mélange d'hydrocarbures avec une injection des produits à 0 min à 180°C.

On constate une diminution significative du nombre de plateau pour le mélange d'hydrocarbures à 150°C, ce qui semble montrer une désorption plus lente et un élargissement des pics, également montré par les largeurs à mi-hauteur. En ce qui concerne le mélange méthane/benzène et le mélange d'hydrocarbures à 180°C, on observe un pourcentage du même ordre de grandeur, ce qui appuie la bonne désorption des produits et un bon fonctionnement du piège à ces paramètres.

Je compare ensuite la hauteur des pics. Pour le mélange méthane/benzène, on constate que l'on obtient entre 0,18% et 0,72 % de la valeur de référence. Pour le mélange d'hydrocarbures à 150°C et à 180°C, on obtient des hauteurs respectives entre 2,65 % et 2,46% et entre 2,62% et 2,94% de la valeur théorique.

Cette forte diminution des hauteurs de pics avec est vraisemblablement dû à la fuite observée au niveau des collages de capillaires. On a près de 90% et plus de la matière rejetée en dehors du circuit.

En conclusion, le nombres de plateau au conditions optimales obtenus à 180°C et 200 kPa est de 50 000 et la hauteur de 1600 fA. Ce sont des premiers résultats satisfaisants quant au fonctionnement même du piège. Etant donné la perte subit avec la fuite, on peut espérer des résultats meilleurs lorsque ce problème sera résolu.

2.3.2.3. Optimisation possible des conditions de températures et de débits de piégeage et de désorption thermique

Au vu des observations des résultats obtenus pour le piège APIX, nous pouvons dire que les conditions à température utilisées lors des tests sont satisfaisantes pour procéder au piégeage et à la désorption thermique des composés chimiques test. Cependant pour des espèces chimiques différentes de celles testées, il serait important d'évaluer le piégeage des espèces moléculaires plus légères (e.g. méthane) ou des gaz nobles à des températures de piégeage inférieures à 0°C qui sont plus favorables dans ce cas. Il faut souligner que pour cette action spécifique, l'utilisation d'autres adsorbants que le Tenax® TA, et plus adaptés au piégeage des espèces chimiques légères, pourra-t-être étudiée. En ce qui concerne la désorption thermique, il serait important d'évaluer le relargage d'espèces moléculaires plus lourdes (e.g. décane, naphthalène) en utilisant des températures de désorption plus élevées que 180°C qui sont plus favorables à ce processus. Par conservatisme, afin de préserver l'intégrité des composants et la limitation dans le développement du dispositif de pilotage du piège, je n'ai pas pu explorer l'influence de ces paramètres mais leur étude sera nécessaire pour valider l'atteinte des objectifs fixés pour l'instrument final. Cela sera normalement possible à faire sur le prototype de chromatographe MEMS complet, lorsqu'il sera monté et opérationnel.

De la même façon, les débits de piégeage et de désorption pourraient être étudiés, notamment en vue d'économiser des ressources (e.g. quantité de gaz vecteur, temps de fonctionnement) qui sont limitées dans les instruments spatiaux. Pour la phase de piégeage, il est nécessaire de s'assurer que l'ensemble de l'échantillon est bien transféré vers le piège, et conservé dans ce dernier durant toute la durée de cette phase. Pour la désorption thermique, il sera nécessaire de chercher à réduire le débit pour économiser du gaz vecteur, tout en s'assurant que toute la quantité de l'espèce piégée est bien désorbée tout en conservant une efficacité chromatographique suffisante pour la séparation. Je n'ai pas pu effectuer ces études par manque de temps mais les débits que j'ai utilisés sont compatibles avec ceux utilisés dans les instruments spatiaux

actuels.

2.3.3 Considérations techniques

En ce qui concerne les pièges fournis par la société APIX, un test de désorption a été effectué afin de faire chauffer le piège à 200°C, permettant le relargage de composés plus lourds que ceux testés dans nos mélanges gazeux, ce qui a fait décoller la sonde de température du piège empêchant une mesure correcte de la température. De plus, de trop grands transferts de chaleur ne permettent pas d'avoir la température exacte du composant (Figure 17).

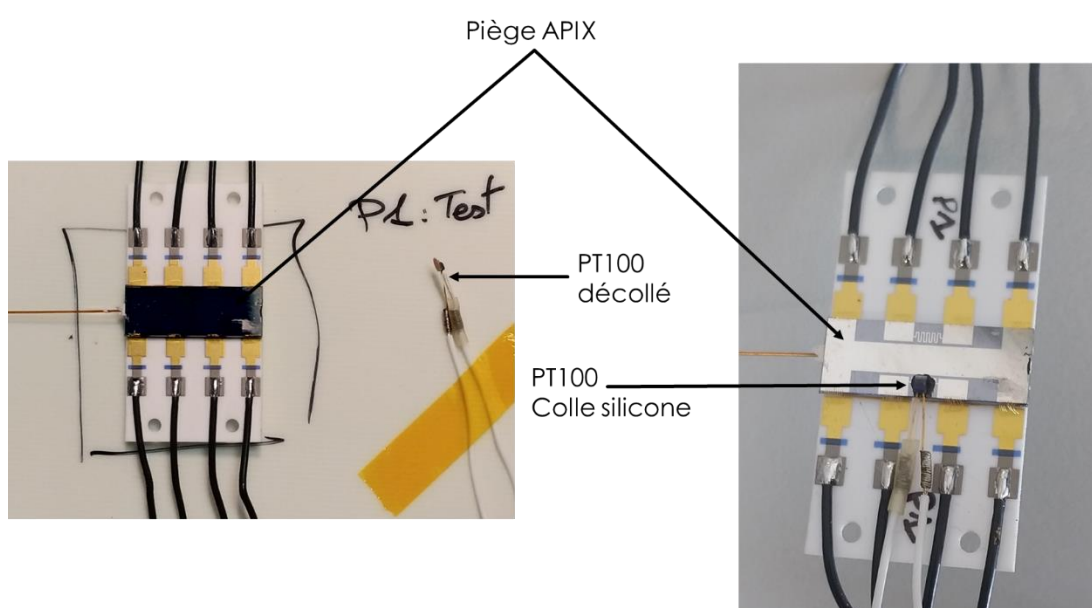


Figure 17 : Photos (à gauche) de la sonde décollée après la chauffe du piège et (à droite) de la sonde collée avec la colle silicone permettant de monter en température.

Un nouveau support mécanique et une nouvelle colle en silicone ont été utilisés pour remédier aux problèmes. Avec la colle silicone, on atteint une chauffe maximum de 185°C avant que la sonde de température ne se décolle. C'est pourquoi la température maximum utilisée pour les tests que j'ai effectués est de 180°C, pour être sûre que la température enregistrée est bien celle du piège et que le PT100 ne se décolle pas.

De plus, les tubes capillaires en polyimide utilisés pour la connexion du piège au reste du système sont très fragiles et cassants, ce qui rend le procédé de remplissage

et d'installation des pièges difficile et très minutieux. En effet, un mauvais mouvement casse les capillaires et rend le piège inutilisable. De plus, les tubes capillaires sont difficiles à coller malgré des tests effectués avec différentes colles. Il apparaît que même pour des collages précis, une micro fuite est toujours détectée.

En ce sens, les pièges approvisionnés par l'ESIEE ayant des sorties perpendiculaires au plan du composant, le couplage au reste du système fluide est différent. Il repose sur une plaque d'interface qui inclut des tubes, la jonction entre le piège et la plaque se faisant à l'aide de joints toriques et d'un plaquage mécanique du composant sur la plaque support. Les premiers résultats ont montré une bonne étanchéité et de bonnes performances de ce dispositif qui est probablement plus viable pour une adaptation spatiale.

Pour conclure, il faut également souligner que les dimensions des tubes d'interface n'ont pas fait l'objet d'optimisation dans le cadre de ce travail. Néanmoins, si un dispositif d'interfaçage du piège avec le reste du système est stabilisé, il faudrait veiller à ce que le tube de transfert entre le piège et la colonne chromatographique soit optimisé afin de limiter la diffusion des solutés dans le gaz vecteur, et par conséquent limiter l'élargissement du pic d'injection du mélange, et ainsi des pics chromatographiques. Pour cela il faudrait veiller à ce que la section interne du tube de transfert soit la plus proche possible de celle de la colonne chromatographique, et que la longueur de la ligne soit la plus courte possible. Ces considérations seront importantes à prendre en compte pour l'élaboration du modèle complet intégré de chromatographe à base de composants MEMS.

2.4 Conclusion

Pour résumer, la première étape a été de choisir quel adsorbant est le plus intéressant à utiliser pour notre application. Après plusieurs tests sur plusieurs instruments tels que le GC-MS ou le microscope électronique à balayage, nous avons constaté de grandes différences de comportement en fonction de la famille de l'adsorbant (ce qui a d'ailleurs fait le sujet de mon article (Bouchra, Szopa et al. 2021)). Par exemple, les Carbosieve sont des adsorbants carbonés très stables et se dégradent

peu même à haute température (>600°C). Cependant, ils ne sont pas appropriés pour les tests que nous voulons effectuer. Le Tenax semble être le plus adéquate. En effet, il ne génère des produits de dégradation qu'à des températures supérieures à 600°C. Il est donc adapté pour des tests d'adsorption/désorption de molécules n'allant pas au-delà de 300°C. Il est également déjà utilisé sur des instruments spatiaux tels de MOMA ou Exomars, ce qui conforte son choix et utilité dans notre cas.

La deuxième étape a été de tester les différents pièges mis à notre disposition. Malheureusement, peu de tests ont pu être fait sur les pièges ESIEE, ce qui sera un point futur important. Malgré cela, plusieurs tests ont été effectués avec le piège APIX. Tout d'abord un test comparatif, afin d'évaluer les performances des différents pièges. Le remplissage se faisant à la main, il est difficile d'avoir des résultats identiques à chaque piège. De plus, du fait de sa fragilité et de sa taille somme toute petite, plusieurs des pièges que nous avons ont été bouchés ou encore cassés lors de leur réparation. J'ai pu comparer 2 pièges ; les résultats obtenus restent du même ordre de grandeur mais on voit tout de même un piège donnant de meilleurs résultats. Ce piège est donc sélectionné pour la suite des tests et pour le prototype.

Il a donc été testé avec différents mélange de gaz, d'abord le mélange de gaz méthane/benzène choisi pour ses 2 molécules simples mais de poids moléculaires différents permettant de les différencier assez facilement, et le mélange d'hydrocarbures, un peu plus complexe permettant de visualiser une plus grande gamme de poids moléculaires allant de la plus légère (butane) à la plus lourde (toluène).

J'ai pu constater un bon fonctionnement du piège, cependant à cause de la colle utilisée sur les thermomètres, il a été difficile de monter au-dessus de 180°C. Malgré ce problème technique, les premiers résultats paraissent satisfaisants. On obtient une séparation des composants à des temps de rétention similaires aux temps de référence (sans piège). On obtient également une répétabilité des résultats à des heures et jours différents ce qui nous conforte sur son utilisation à long terme. Dans sa phase de refroidissement, on observe un piégeage des molécules sans perçage durant les 30

minutes, durée choisie pour simuler la préparation des échantillons de l'expérience SAM. Dans la phase de thermodésorption, on observe des pics séparés, amples, fins et de forme gaussienne. Tout cela m'amène à valider les résultats et l'utilisation de ce piège sur le prototype.

Cependant, la fuite observée fait perdre plus de 90% de la matière à l'extérieur. Malgré cela, on peut vraisemblablement penser qu'une fois la fuite résolue, les résultats seront meilleurs et il sera peut-être même possible de s'approcher un peu plus des résultats obtenus avec un CPG de laboratoire. De plus d'autres aspects de ce piège n'ont pas été étudiés et il serait intéressant de les voir dans de futurs travaux.

Table des matières 3

CHAPITRE 3 : DEVELOPPEMENT ET ETUDE DES MICRO-COLONNES	69
3.1 Introduction	69
3.2 Matériels et méthodes	69
3.2.1 Colonnes chromatographiques MEMS.....	69
3.2.1.1 Principales caractéristiques des colonnes	69
3.2.1.2 Fabrication des colonnes.....	71
3.2.1.3 Différents états de surface	72
3.2.1.4 Dépôts de phases stationnaires.....	73
3.2.2 Etude des colonnes.....	73
3.2.2.1 Colonne et instrument.....	73
3.2.2.2 Echantillons de test et injection.....	77
3.2.3 Eléments de théorie.....	77
3.2.3.1 Rétention.....	78
3.2.3.2 Efficacité chromatographique.....	80
3.2.3.3 Séparation.....	83
3.2.3.4 Résolution.....	84
3.3 Résultats et discussions	85
3.3.1 Etude de la répétabilité et de la vitesse optimale du gaz vecteur pour les colonnes du premier lot.....	85
3.3.1.1 Débits de gaz vecteur.....	85
3.3.1.2 Vitesse optimale de gaz vecteur.....	86
3.3.2 Comparaison des états de surface.....	90
3.3.2.1 Débits de gaz vecteur.....	91
3.3.2.2 Vitesse optimale.....	92
3.3.2.3 Nombre de plateaux, N.....	94
3.3.3 Etude qualitative.....	96
3.3.4 Etude quantitative.....	101
3.3.4.1 Temps de rétention, t_r	101
3.3.4.2 Facteur de rétention, k'	103
3.3.4.3 Facteur de séparation, α	104
3.3.4.4 Résolution, R.....	1055
3.3.5 Observations techniques.....	Error! Bookmark not defined. 5
3.3.5.1 Dépôt de la phase stationnaire.....	1055
3.3.5.2 Optimisation de la séparation.....	1066
3.4 Conclusion	Error! Bookmark not defined. 6

Chapitre 3 : Développement et étude des micro-colonnes

3.1 Introduction

Pour effectuer la séparation des espèces gazeuses présentes dans le mélange injecté dans un chromatographe, la colonne chromatographique contient une phase stationnaire qui va interagir plus ou moins significativement avec les solutés, aboutissant à leur plus ou moins grande rétention et leur séparation finale. Les colonnes commerciales classiques les plus répandues sont des colonnes Wall Coated Open Tubular pour lesquelles la phase stationnaire liquide (une résine) est déposée sur la paroi interne du tube capillaire. Il y a un grand choix de phases stationnaires variant par leur polarité permettant de cibler une séparation efficace de familles de composés différentes. Pour les colonnes chromatographiques de type MEMS, le dépôt des phases stationnaires sur les parois des canaux n'a jamais été traité de manière très étendue (Azzouz et al. 2014), et la variété des phases stationnaires utilisées dans les colonnes MEMS reste encore aujourd'hui extrêmement limitée, avec le Polydiméthylsiloxane (PDMS) comme une phase quasi exclusive (Regmi et al. 2018).

Durant ma thèse, j'ai donc débuté un travail d'étude de colonnes chromatographiques MEMS et de leurs dépôts de phase stationnaire avec l'optique d'une utilisation dans un futur instrument spatial et les résultats obtenus sont présentés dans ce chapitre.

3.2 Matériels et méthodes

3.2.1 Colonnes chromatographiques MEMS

3.2.1.1 Principales caractéristiques des colonnes

Les micro colonnes ont été fabriquées et approvisionnées par une équipe de l'Ecole Supérieure d'Ingénieurs en Electrotechnique et Electronique (ESIEE) de Marne la Vallée. Elles sont fabriquées à partir de wafers de silicium classiques de microélectroniques. Il est possible de fabriquer 27 colonnes pour le premier lot et 4 colonnes pour le

deuxième lot de dimensions 2,99 cm x 3,49 cm x 1,01 mm (longueur x largeur x hauteur) à partir d'un wafer. Les canaux fluidiques sont gravés de manière standard, puis leur surface peut être soumise à un ou plusieurs traitements spécifiques visant à changer l'état de surface du silicium. Ces différences de traitement peuvent permettre de modifier le dépôt de la phase stationnaire sur la paroi du canal, ce qui est intéressant pour tenter d'améliorer la robustesse du dépôt en vue de limiter le bleeding* de la colonne, et également pour optimiser le dépôt de phases de différentes polarités. Les colonnes sont ensuite découpées du wafer et une plaque de verre vient sceller la face gravée de la colonne pour rendre les canaux étanches. Le canal fluide a une forme de serpentin à section quasi-carrée dont les dimensions finales sont les suivantes : 5 m x 123 μm x 120 μm (longueur x largeur x hauteur). L'entrée et la sortie du canal sont perpendiculaires au plan de la puce, comme pour le piège à désorption thermique présenté dans la partie 2.3.1.1.

Deux lots de colonnes ont été testés au cours du temps. Le premier lot testé et reçu présente les colonnes avec des canaux ayant subi un traitement de base (Tableau 11) et une piste chauffante (Figure 18). Le deuxième lot a été demandé après avoir mené des tests sur les colonnes du premier lot afin d'améliorer le dépôt de phase stationnaire et les performances des colonnes. Ce deuxième lot présente des colonnes avec les canaux ayant des traitements différents et pas de piste chauffante. La piste chauffante a été supprimée afin de pouvoir filmer le processus de remplissage plus facilement.

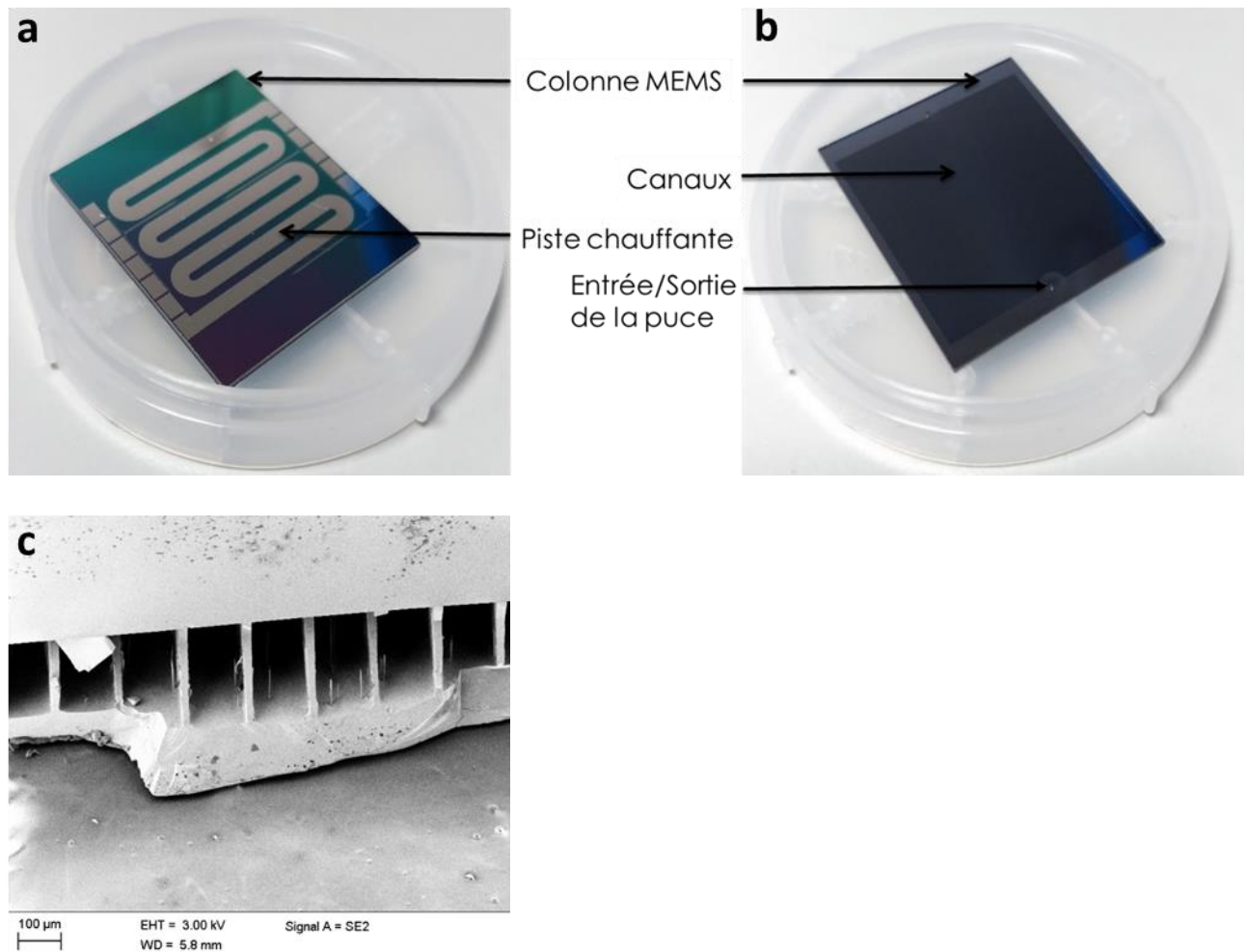


Figure 18 : Photo de la colonne chromatographique MEMS. a) piste chauffante, b) canaux et c) vue MEB en coupe permettant de voir le détail des canaux.

3.2.1.2 Fabrication des colonnes

Toutes les colonnes que nous avons étudiées ont été fabriquées par photolithographie. La lithographie est la fabrication de composants micro-électroniques qui consiste à transférer une image (masque) vers un support (substrat). La photolithographie est l'application de ce procédé sur la fabrication de semi-conducteur. Elle a pour but de transférer l'image d'un masque (photolithographie optique) sur un substrat préalablement couvert de résine photo ou électro sensible. La résine, sous l'effet du rayonnement UV, subit une transformation chimique qui améliore (résine négative) ou dégrade (résine positive) sa tenue aux solutions de développement. Les substrats sont alors prêts pour les opérations de gravure. La photolithographie permet donc de déposer localement une résine qui sert de masque de protection

pendant la mise en forme du substrat. Cette mise en forme est la structuration qui peut être, par exemple, une gravure humide (attaque acide d'un métal), une gravure sèche (plasma) ou une croissance (dépôt CVD ou électrolyse d'un métal).

3.2.1.3 Différents états de surface

Après la gravure des canaux, toutes les puces colonnes ont le même état de surface. Sa composition est liée au nettoyage de la surface gravée à l'aide d'un plasma de dioxygène qui permet d'oxyder la couche. Mais différents traitements peuvent leur être appliqués afin de modifier l'état de surface. Certaines modifications permettent d'améliorer l'adhérence de la phase stationnaire aux parois du canal. Compte tenu des résultats préliminaires obtenus sur le greffage des phases stationnaires sur une puce standard, et notre volonté de greffer différents types de phases stationnaires, nous avons souhaité tester plusieurs états de surface pour le greffage de phase stationnaire sur les parois des capillaires. Les différents processus que nous avons appliqués aux différents wafers commandés à l'ESIEE sont résumés dans le Tableau 11.

Pour deux des traitements, il est nécessaire de passer par une étape de silanisation qui consiste à couvrir la surface de molécules alcoxysilane organo fonctionnel pour une meilleure adhérence du PDMS (Akoum et al. 2010 ; Wong & Ho 2009). Pour les autres traitements, il n'est pas nécessaire de passer par cette phase de silanisation car le traitement appliqué permet une adhésion du PDMS.

Structuration commune	Oxydation épaisseur 1,5µm, photolithographie, gravure SiO ₂ par plasma, nettoyage par plasma O ₂				
Finition de surface spécifique	Wafer 1 : gravure HF	Wafer 2 : gravure HF + oxydation thermique épaisseur 200nm	Wafer 3 : gravure HF + oxydation thermique épaisseur 1,5µm + désoxydation + oxydation thermique 200nm	Wafer 4 : gravure HF + oxydation thermique épaisseur 1,5µm + désoxydation	Wafer 5 : nettoyage acide nitrique fumant + gravure HF
Revêtement de la surface	PDMS	Silanisation + PDMS	Silanisation + PDMS	PDMS	PDMS

Tableau 11 : Etat de surface des différentes colonne et revêtement choisi

3.2.1.4 Dépôts de phases stationnaires

Compte tenu de la quantité de travail à effectuer pour tester l'ensemble de ces colonnes, et le retard pris dans la fourniture des composants par l'ESIEE (problème de fabrication d'un lot en raison d'un manque de propreté de la salle blanche qui a nécessité de refaire un lot de colonne et décaler de quelques mois le travail de caractérisation). Mon travail s'est focalisé sur l'utilisation de 3 colonnes n'ayant pas reçu de traitement spécifique post-greffage et sur 1 colonne du wafer 2 ayant reçu un traitement de silanisation.

Le greffage des colonnes a été réalisé au laboratoire de Sciences et Méthodes Séparatives (SMS) de l'Université de Rouen. La phase utilisée en premier lieu a été du PDMS (phase OV1) pour sa relative universalité de séparation. Il a aussi été décidé de tester une autre phase tel que OV13-01 (6% de cyanopropylphenyl et 94% de dimethylpolysiloxane). Cependant, il ne m'a pas été possible de faire les tests personnellement par manque de temps mais elle a pu être testée par le laboratoire SMS.

3.2.2 Etude des colonnes

3.2.2.1 Colonne et instrument

Un chromatographe industriel Trace 1300 (Thermoscientific) a été utilisé pour tous les tests (Figure 19). La colonne chromatographique est insérée entre l'injecteur et le détecteur du chromatographe par l'intermédiaire d'une plaque d'interface fabriquée au LATMOS. Cette plaque est composée d'une face sur laquelle est plaquée la colonne MEMS, l'autre face ayant 2 sorties avec des tubes métalliques pour effectuer la connexion au détecteur et à l'injecteur du chromatographe. Le manifold est composé d'une plaque métallique, où la colonne est placée, et d'un support en téflon/métal pour protéger la colonne. La liaison entre ces composants et les 2 tubes de la plaque d'interface se fait à l'aide de tubes capillaires de polyimide désactivée (Zebron guard column, 0,25 mm de diamètre interne, ~20 cm de longueur) connectés à la plaque avec des unions à faible volume mort de la marque Valco (Figure 19). L'ensemble est placé dans le four du chromatographe qui est utilisé pour contrôler la température du

composant.

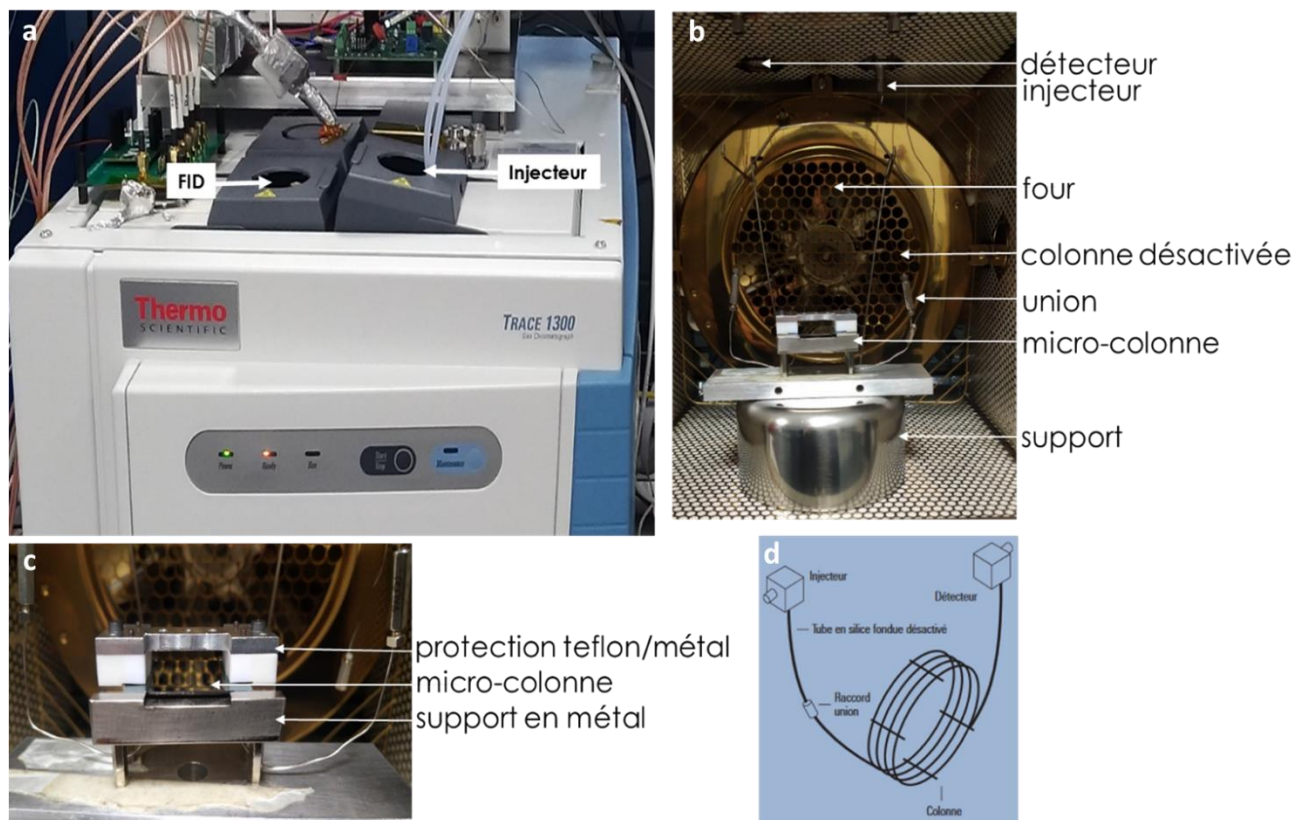


Figure 19 : Photo de l'ensemble du dispositif. a) chromatographe en phase gazeuse TRACE 1300 utilisé pour les tests en laboratoire avec l'entrée de l'injecteur et la sortie du FID. b) photo de la mise en place de la colonne dans le four avec d) schéma explicatif. c) photo du manifold de la colonne.

Le détecteur utilisé est un détecteur à ionisation de flamme (FID) réglé dans ses conditions standards. L'injecteur seringue est du type split/splitless utilisé en mode split. Je m'en suis servi pour l'injection de composés liquides en utilisant une seringue liquide à micro volume. Pour des tests d'analyse de composés gazeux dans les conditions du laboratoire, la même vanne d'injection automatique à 6 voies (Valco Instrument Co. Inc.) que pour le piège a été utilisée. Le gaz vecteur utilisé pour les tests est de l'Hélium (pureté >99,9995%, Air Liquide).

Premier lot de colonnes MEMS

Le premier lot de colonnes que nous avons étudié est un lot pour lequel les colonnes n'ont reçu que le traitement standard de fabrication de celles-ci. Dans notre cas, les colonnes ont toutes été faites de la manière suivante : épaisseur d'oxydation de 1,5 μm ,

photolithographie, gravure SiO₂ par plasma HF et nettoyage par plasma O₂.

Dans ce premier lot de 27 colonnes, 3 ont été étudiées. Elles sont nommées 4/27, 5/27 et 16/27. Chacune d'elle a été testée en termes de répétabilité, reproductibilité, efficacité et capacité de séparation.

Deuxième lot de colonnes MEMS

Le deuxième lot de colonnes que nous avons étudié est celui du wafer 2 (Tableau 11). De ce lot, seule une colonne a pu être testée dans le temps consacré à ma thèse. Elle est nommée 2/1/4 qui correspond à la première colonne sur les 4 du wafer 2. Les colonnes de ce lot ont été fabriquées de la même manière que celles du premier lot en ayant subi, en plus, une oxydation thermique d'épaisseur 200 nm. Ce dernier traitement ayant créé une couche d'oxydation, il a été nécessaire de passer par une étape de silanisation préalable pour désactiver la surface du canal afin de permettre le dépôt de la phase stationnaire.

Il est important de mettre en évidence la fragilité ainsi que la difficulté de préparation des colonnes qui ont pour conséquences la perte de plusieurs colonnes au cours de cette étude. En effet, la majorité des colonnes du premier lot est non-fonctionnelles en raison d'imperfections dans la fabrication qui ont résulté à des colonnes bouchées, ou à une incapacité à déposer la phase stationnaire à l'intérieur des canaux. Ces défauts ont clairement été identifiés comme produits par une propreté insuffisante de la salle blanche dans laquelle ont été fabriqués les composants, suite à un déménagement et la remise en route des installations. De plus, les colonnes nues sont relativement fragiles, ce qui a conduit à la casse de plusieurs d'entre elles lors de leur manipulation, des transferts effectués entre les différents partenaires, ou de leur mise en place sur le dispositif expérimental. Cette expérience nous a malgré tout amené à améliorer notre manière de manipuler et de conditionner les colonnes pour en limiter les risques de casse. Ces leçons nous seront très précieuses pour définir un protocole d'intégration des colonnes dans un dispositif instrumental à vocation spatiale.

Colonne commerciale de référence

Une colonne commerciale a été utilisée pour obtenir des données de référence auxquelles comparer les résultats obtenus avec les colonnes MEMS. Comme les colonnes classiques commerciales sont cylindriques, il est difficile d'imaginer pouvoir reproduire le comportement exact de la colonne MEMS à section carrée. Nous avons donc choisi une colonne ayant une valeur du paramètre β très proche ($\beta = V_m/V_s$ avec V_m le volume mort et V_s le volume du soluté).

La colonne utilisée est de la marque Zebron (ZB-1MS), de dimensions 5 m x 0,10 mm x 0,10 μ m (longueur x diamètre interne x épaisseur de film), ayant une phase stationnaire de PDMS.

Etudes d'efficacité des colonnes

L'efficacité des colonnes a été étudiée en comparant leur perméabilité d'écoulement en mesurant la vitesse du gaz vecteur à différente pression d'entrée. La vitesse du gaz vecteur a été calculée en utilisant le temps de rétention du méthane et en connaissant la longueur de la micro-colonne et des capillaires de connexion.

Pour ce faire, 10 μ L de mélange est injecté en mode splitless avec une température d'injecteur de 250°C et la colonne est maintenue à 30 °C dans le four du CPG pendant 10 min.

La pression d'entrée du gaz vecteur est variée entre 0,1 bar et 3 bars.

Etude des performances de séparation

La résolution pic à pic dans la séparation de n-alcane a été utilisée pour comparer la performance de séparation du programme de température entre les micro-colonnes et la colonne commerciale. Pour cela, 0,5 μ L du mélange liquide d'alcane est injecté avec un split de 130 mL/min à une température d'injecteur de 250°C ; la température de la colonne démarre à 30°C et fini à 150°C. La pression d'entrée du gaz vecteur est variée entre 0,2 bar et 3 bars en gardant une température de rampe à 10°C/min.

3.2.2.2 Echantillons de test et injection

Echantillons

Plusieurs échantillons ont été utilisés pour tester les colonnes :

- Du méthane pur (pureté > 99%) provenant d'Air Liquide.
- Un mélange gazeux standard d'hydrocarbures incluant du butane, pentane, hexane, benzène et toluène dilués à 100 ppmv dans l'hélium provenant d'Air Liquide (pureté > 99%).
- Un mélange liquide d'alcane incluant de l'heptane, octane, nonane, décane, undécane et dodécane de Sigma-Aldrich (pureté > 98%).

Préparation des mélanges liquides

Les mélanges liquide ont été préparés de manière équivolumique et ont été obtenus en mélangeant 10 μL de chaque composé, prélevés avec une pipette automatique, dans un pilulier de volume 4 mL. Le mélange ainsi obtenu est agité à l'aide d'un vortex pour homogénéiser le mélange.

Injection

Pour les gaz, une injection typique de 10 μL de gaz à une pression de 1 bar à l'aide d'une boucle d'injection et d'une vanne automatique est effectuée. Pour les espèces chimiques liquides, 0,5 μL sont généralement injectés dans l'injecteur split/splitless du CPG avec une seringue à liquide de 5 μL (Hamilton).

3.2.3 Eléments de théorie

Cette partie présente quelques éléments fondamentaux de théorie sur la chromatographie en phase gazeuse utiles à la compréhension des analyses effectuées et des résultats obtenus. Elles sont inspirées de plusieurs sources bibliographiques dont essentiellement le manuel de chromatographie de Miller 1971.

3.2.3.1 Rétention

Temps de rétention

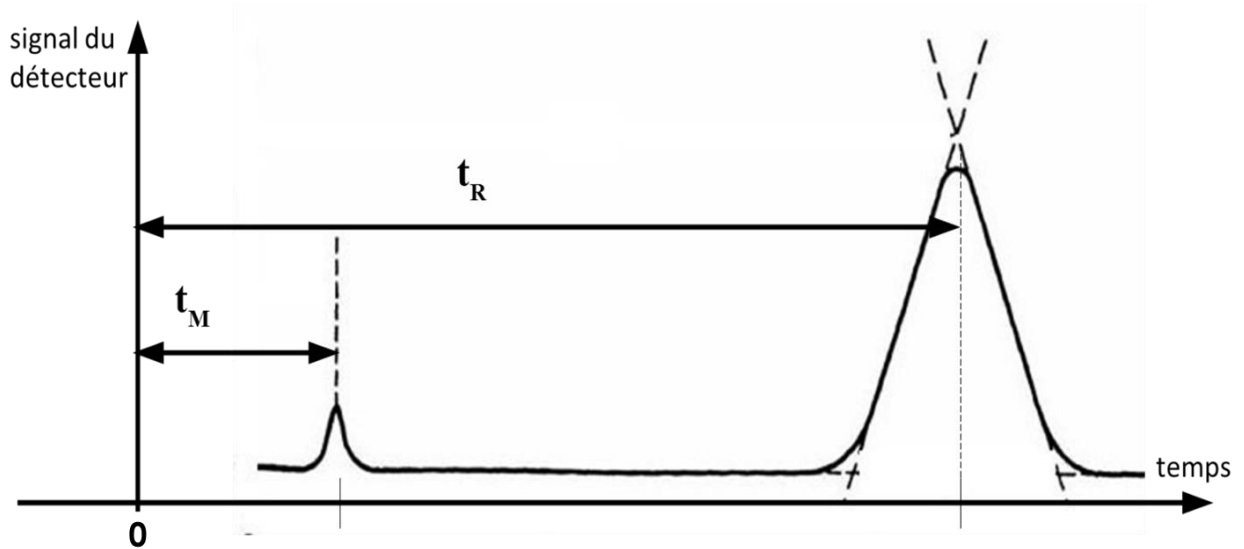


Figure 20 : Courbe d'élution ou chromatogramme d'un mélange à deux constituants

La Figure 20 présente le tracé d'un chromatogramme classique obtenu par l'analyse de deux espèces chimiques dont une est non retenue par la colonne. Le pic chromatographique de gauche correspond à l'élution du soluté qui n'est pas retenu par la phase stationnaire et qui parcourt la longueur de la colonne à la même que le gaz vecteur. Son temps d'élution t_m , appelé temps mort, est le temps nécessaire pour qu'une molécule de la phase mobile traverse la colonne. Le pic chromatographique de droite correspond à l'élution d'un composé chimique retenu par la colonne en raison de l'interaction du soluté avec la phase stationnaire. Son temps d'élution, noté t_r , est caractéristique du temps de parcours de la phase mobile sur la longueur de la colonne auquel vient s'ajouter le temps passé par le soluté en interaction avec la phase stationnaire.

Les grandeurs chromatographiques utiles à caractériser les pics du chromatogramme sont les suivantes :

- $t_m = t_0$ = temps mort : temps nécessaire pour que le pic d'un constituant non retenu par la phase stationnaire apparaisse (s)
- t_r = temps de rétention : temps d'apparition du pic d'un constituant retenu par la

phase stationnaire (temps écoulé entre l'injection et le moment où le constituant sort de la colonne)

- $t_r' = t_r - t_m$: temps de rétention réduit
- $u = \frac{L}{t_m}$: vitesse linéaire moyenne des molécules dans la phase mobile avec L, longueur de la colonne (cm/s)
- $V_m = V_0 = t_m \times D =$ volume mort : volume de la phase mobile dans la colonne avec D, le débit volumique de la phase mobile ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
- $V_r = t_r \times D =$ volume de rétention : volume de la phase mobile nécessaire pour entraîner le constituant jusqu'à la sortie de la colonne
- $V_r' = V_r - V_m$: volume de rétention réduit

Facteur de rétention

Un composé de masse m_A se répartit en masses m_m dans la phase mobile et m_s dans la phase stationnaire. Leur rapport est indépendant de m_A et il est appelé facteur de rétention, k' .

Ce facteur caractérise la rétention d'un composé dans la phase stationnaire. IL exprime mathématiquement la capacité plus ou moins grande de la colonne à retenir chaque espèce chimique analysée. C'est un paramètre important indépendant du débit, mais fonction de la température de la colonne et de la nature du soluté et de la phase stationnaire.

Le facteur de rétention est défini suivant la relation :

$$k' = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{t_r'}{t_m} \quad \text{Équation 1}$$

Si $k' < 1$, on a une élution très rapide, donc difficile à étudier

Si $k' > 20$, on a une élution très longue

Si $2 < k' < 10$, on a une séparation optimale afin que le temps de passage ne soit pas trop long

Si $k' = 5$, on a une valeur considérée comme « idéale »

3.2.3.2 Efficacité chromatographique

Profil de pic chromatographique

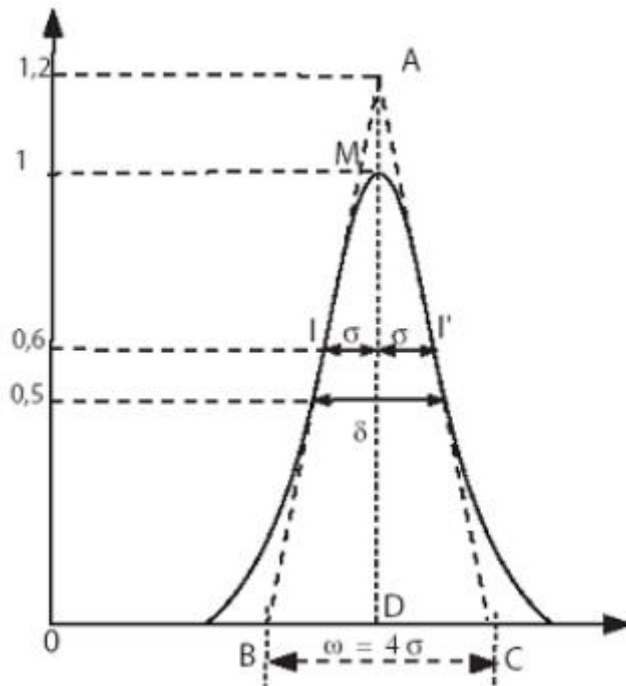


Figure 21 : Schéma théorique de la courbe de Gauss.

Si l'interaction entre un soluté et la phase stationnaire est idéale, et que l'injection des espèces chimiques l'est également, la distribution longitudinale statistique des molécules de soluté dans la colonne est d'allure gaussienne (Figure 21). Le pic chromatographique obtenu est de la même forme et il est caractérisé par son maximum, M, par deux points d'inflexion I et I', et l'écart-type σ , au niveau des deux points d'inflexion. Si par convention, on attribue la valeur de 1 au sommet du pic, les deux points d'inflexion ont une ordonnée de 0,6. En première approximation, le pic peut être considéré comme un triangle isocèle ABC dont les côtés sont tangents à la courbe aux points d'inflexion, et dont la base représente la largeur du pic à la base notée ω .

La largeur d'une courbe de Gauss est définie par :

- l'écart-type σ
- la largeur à la base du pic $\omega = 4\sigma$
- la largeur à mi-hauteur $\delta = \omega_{1/2} = 2,35\sigma$

Théorie des plateaux

Dans le cas idéal, les pics chromatographiques ont une allure gaussienne représentant une distribution symétrique de la grandeur étudiée de part et d'autre d'une valeur moyenne. Les molécules subissent de très nombreux transferts entre la phase mobile et la phase stationnaire. Elles ont des comportements individuels aléatoires, certaines pouvant rester dans la phase stationnaire plus longtemps que la durée moyenne.

L'efficacité d'une colonne chromatographique, dont dépend l'étalement des pics, peut être quantifiée, pour un composé donné, par le nombre de plateaux théoriques N de la colonne, défini par analogie avec les colonnes de distillation. Il correspond au nombre d'équilibres successifs qu'a rencontré un soluté au cours du déplacement dans la colonne. Il est calculé de la manière suivante :

$$N = \frac{t_r^2}{\sigma^2}$$

$$N = 16 \frac{t_r^2}{\omega^2} \quad \text{Équation 2}$$

$$N = 5,54 \frac{t_r^2}{\delta^2}$$

Plus N est grand, plus la colonne est efficace et plus le pic est fin en rapport du temps d'élution de l'espèce chimique. N est une grandeur caractéristique d'un système chromatographique, il peut être augmenté en réduisant le débit par exemple, ce qui induit en contrepartie une augmentation des temps de rétention.

On définit également la Hauteur Equivalente de Plateaux Théoriques (HEPT), pour exprimer l'efficacité d'une colonne de longueur L possédant N plateaux théoriques :

$$H = \frac{L}{N} \quad \text{Équation 3}$$

Ce paramètre varie typiquement entre 10 et 0,01 mm et il est intéressant car il est indépendant de la longueur de la colonne. Il existe un minimum de H qui correspond à une efficacité maximale de la colonne pour une vitesse optimale et un nombre de plateaux théoriques maximal.

Type de chromatographies	Nombre de plateaux théoriques N	H (HETP) en mm
CPG (colonne remplie de 2 m)	2000	1
CPG (colonne capillaire de 5 m)	50 000	0,5
CPG (colonne capillaire de 25 m)	100 000	0,25

Tableau 12 : Données théoriques du nombre de plateaux et du HEPT pour des colonnes de deux longueurs différentes.

Théorie cinétique

Ce modèle issu de la mécanique des fluides a été mis au point par J.J. Van Deemter. En 1956, ce physicien a établi une équation qui relie H (HEPT) aux propriétés de la phase mobile et de la phase mobile.

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu \quad \text{Équation 4}$$

Avec u , la vitesse moyenne de la phase mobile

L'équation de Van Deemter est une description mathématique pour comprendre la forme des pics. Les trois termes A, B et C contribuent à l'élargissement des pics.

A : DIFFUSION TURBULENTE OU DIFFUSIN D'EDDY

Il est lié à l'anisotropie d'écoulement, c'est-à-dire qu'il dépend de la taille et de la répartition des particules de la phase stationnaire pour une colonne remplie. La largeur des pics dépend des chemins que peuvent suivre les molécules durant l'élution. Les molécules arrivent en sortie de colonne à des instants différents. C'est le phénomène de diffusion turbulente.

$$A = \lambda d_p \quad \text{Équation 5}$$

Avec λ , le facteur de remplissage de la colonne et d_p , le diamètre des particules.

Pour une colonne capillaire $A=0$ en théorie, on obtient l'équation de Golay :

$$H = \frac{B}{u} + Cu \quad \text{Équation 6}$$

Cependant un terme constant est souvent nécessaire pour décrire l'évolution de l'efficacité pour les colonnes capillaires car le dispositif instrumental utilisé génère souvent des turbulences qui vont induire un élargissement de la distribution spatiale

des molécules.

B : DIFFUSION LONGITUDINALE

Ce terme représente la dispersion des molécules dans une direction parallèle à l'axe de la colonne. C'est une diffusion selon le gradient de concentration, qui est d'autant plus important que le débit de la phase mobile est faible car le libre parcours moyen des molécules de soluté augmente dans ce cas.

$$B = 2\gamma D_M \quad \text{Équation 7}$$

Avec γ , le facteur d'obstruction ou de tortuosité et D_M , le coefficient de diffusion

B est inversement proportionnel à la vitesse d'écoulement de la phase mobile. L'efficacité d'une colonne augmente avec la vitesse de la phase mobile.

C : CINÉTIQUE DE TRANSFERT DE MASSE

Il est dû à la résistance au transfert de masse du soluté entre la phase mobile et la phase stationnaire. Il devient prépondérant lorsque le passage est trop rapide pour que les équilibres puissent s'établir correctement. Les solutés sont entraînés hors équilibre et les séparations ne se font plus correctement.

$$C = C_{PS} + C_{PM} \quad \text{Équation 8}$$

Avec C_{PS} , le transfert de masse dans la phase stationnaire et C_{PM} , transfert de masse dans la phase mobile.

Le terme C est proportionnel à (d_p^2/D_M) , les colonnes les plus efficaces seront celles régulièrement remplies et bien tassées où le diamètre des particules est le plus faible possible dans le cas des colonnes capillaires. Il faut également utiliser des solvants de faible viscosité pour minimiser ce terme. Plus la vitesse u , de la phase mobile diminue, plus les molécules de soluté peuvent pénétrer dans la phase stationnaire, plus l'équilibre entre les deux phases est favorisé et plus la colonne est performante.

3.2.3.3 Séparation

Facteur de séparation

Le rapport de distribution du soluté b le plus retenu sur le rapport de distribution du soluté a le moins retenu, est appelé facteur de séparation, α . Il définit la position relative de deux pics sur le chromatogramme et ne peut, par définition, pas être

inférieur à 1.

$$\alpha = \frac{K_b}{K_a}$$
$$\alpha = \frac{k'(b)}{k'(a)}$$

Avec l'équation 1, on obtient

$$\alpha = \frac{t_{r'}(b)}{t_{r'}(a)} \quad \text{Équation 9}$$

3.2.3.4 Résolution

La résolution est la grandeur qui caractérise l'aptitude d'un système chromatographique à séparer deux solutés. Pour traduire numériquement la bonne séparation entre deux composés, on utilise le facteur de résolution R qui est calculé à partir du chromatogramme, pour deux molécules a et b .

La résolution R entre deux pics est définie par les relations :

$$R = 2 \frac{t_r(b) - t_r(a)}{\omega_a + \omega_b} \quad \text{Équation 10}$$

Ou,

$$R = \frac{\sqrt{N}}{2} \frac{k'(b) - k'(a)}{k'(a) + k'(b) + 2} \quad \text{Équation 11}$$

Plus R est grand, plus les solutés sont séparés. Une résolution de 1,5 (vallée à la base des pics) est la résolution minimale pour laquelle les pics ne se recouvrent pas. Cela permet d'effectuer des analyses quantitatives strictes.

Le but de la chromatographie est d'obtenir la meilleure résolution dans le temps le plus court. Une bonne séparation est un compromis entre une résolution suffisante et une durée d'analyse raisonnable.

3.3 Résultats et discussions

3.3.1 Etude de la répétabilité et de la vitesse optimale du gaz vecteur pour les colonnes du premier lot

3.3.1.1 Débits de gaz vecteur

Afin d'évaluer la répétabilité des composants au niveau de leur canal fluidique, j'ai étudié l'évolution de la vitesse linéaire moyenne de gaz vecteur (l'hélium ici) en fonction de la pression appliquée en tête de colonne pour les 3 colonnes étudiées. La vitesse du gaz vecteur a été calculée en utilisant le temps mort correspondant au temps de rétention du méthane, qui est un composé non retenu par la colonne, et la longueur connue de la colonne. La Figure 22 présente les résultats obtenus.

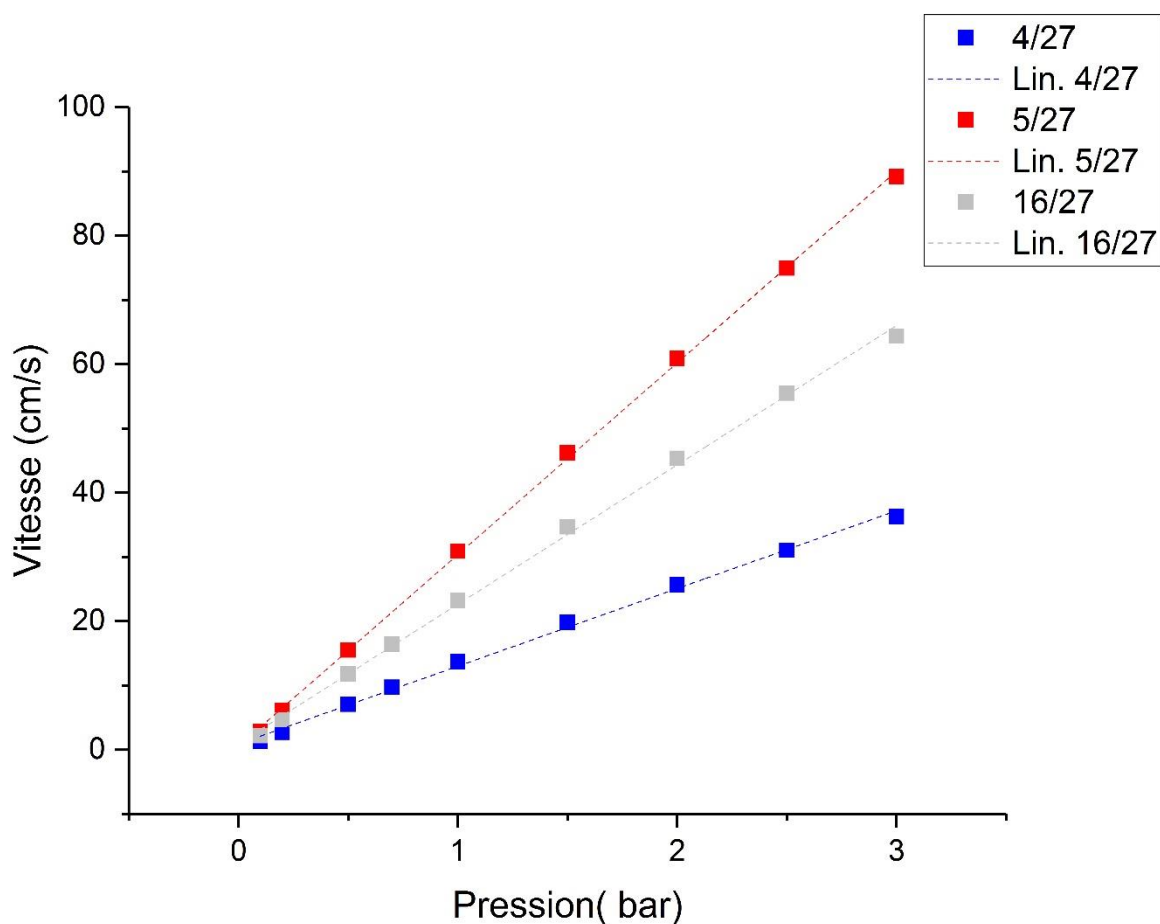


Figure 22 : Courbes d'évolution ou de linéarité (Lin.) de la vitesse de gaz vecteur en fonction de la pression en tête de colonne pour les colonnes étudiées.

On constate que pour chaque colonne, la vitesse évolue linéairement avec la pression. Cette observation est compatible avec le régime de flux laminaire attendu dans ces conditions de température et de pression et qui répond au premier ordre à des lois de type Poiseuille (Poiseuille 1840) qui établit que $Q = (\pi r^4)/(8\mu) \times (\Delta P/L)$. Ici, Q désigne la vitesse d'écoulement du liquide, r le rayon interne du tuyau, ΔP la différence de pression entre les deux extrémités du tuyau, L la longueur du tuyau et μ la viscosité du liquide. Cependant, on constate que les pentes des droites obtenues pour chaque colonne sont différentes avec une différence significative essentiellement de la colonne 4/27. Le rapport des vitesses linéaires déterminées pour une pression de 3 bars entre les colonnes est respectivement de 2,48 et 1,77 pour les colonnes 5/27 et 16/27 par rapport à la colonne 4/27. Cette variabilité est révélatrice de différences de résistance hydraulique (qui dépend du rayon et de la longueur du canal) entre les différentes colonnes. Cela peut s'expliquer par des différences de géométrie des puces MEMS nues, surtout du rayon du canal, lié au procédé de fabrication qui a été perturbé par des problèmes de propreté de la salle de fabrication. Cela peut être également explicable par des variabilités dans le dépôt de la phase stationnaire sur la paroi interne des colonnes, qui peut avoir des différences significatives d'une colonne à l'autre.

Néanmoins, ce test montre que les trois colonnes sont fonctionnelles, et qu'il est important de vérifier les débits de colonnes fabriquées dans les mêmes conditions de températures et de différence de pression, pour voir la variabilité de leurs débits, et pouvoir sélectionner les colonnes qui ont les débits le plus adaptés au dispositif instrumental.

3.3.1.2 Vitesse optimale de gaz vecteur

Déterminer la vitesse optimale du gaz vecteur permet de s'assurer de pouvoir utiliser la colonne chromatographique dans des conditions d'efficacité optimales. Cette vitesse dépend du type de colonne, de la phase stationnaire, de la température et du soluté élué. Pour les colonnes étudiées, j'ai choisi de déterminer cette vitesse avec l'heptane du mélange d'hydrocarbure liquide et le benzène du mélange d'hydrocarbure gazeux.

La vitesse optimale de la phase mobile a été déterminée en regardant l'évolution de

HEPT en fonction de la vitesse linéaire moyenne de gaz vecteur.

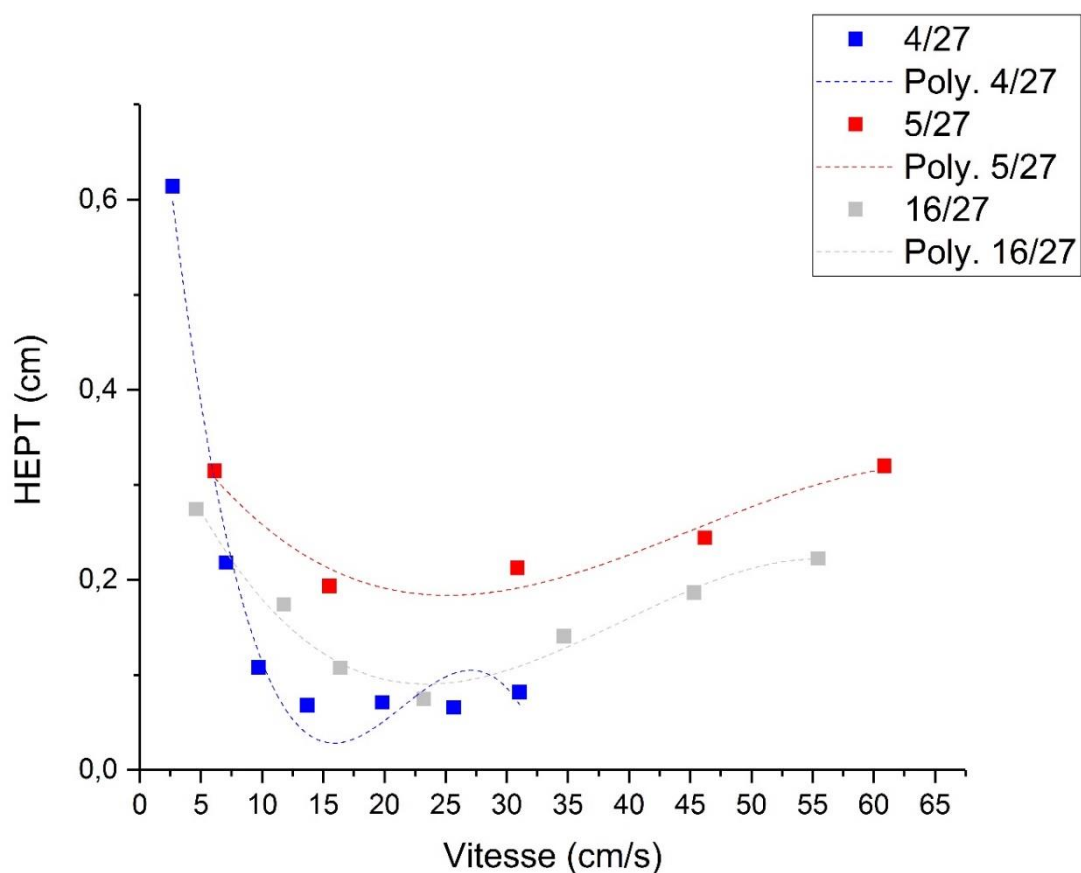


Figure 23 : Courbes d'évolution de HEPT en fonction de la vitesse moyenne linéaire de gaz vecteur pour les colonnes du premier lot en utilisant l'heptane à une température de 30°C.

Numéro colonne	HEPT minimum (cm)	Vitesse linéaire moyenne du gaz vecteur (cm.s ⁻¹)
4/27	0,02	15,79
5/27	0,18	25,30
16/27	0,09	23,57

Tableau 13 : Conditions optimales déterminées pour chaque colonne à partir de la Figure 23.

La vitesse optimale est obtenue pour la valeur de HEPT la plus basse.

Sur la Figure 23, on observe que la vitesse optimale pour chaque colonne est relativement comparable (Tableau 13) car le minimum des courbes est obtenu entre 15 et 25 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

On mesure également des valeurs de HEPT inférieures à 0,1 cm à la vitesse optimale pour les colonnes 4/27 et 16/27 alors que pour la colonne 5/27, la valeur de HEPT est plus élevée puisqu'elle est de l'ordre de 0,2 cm.

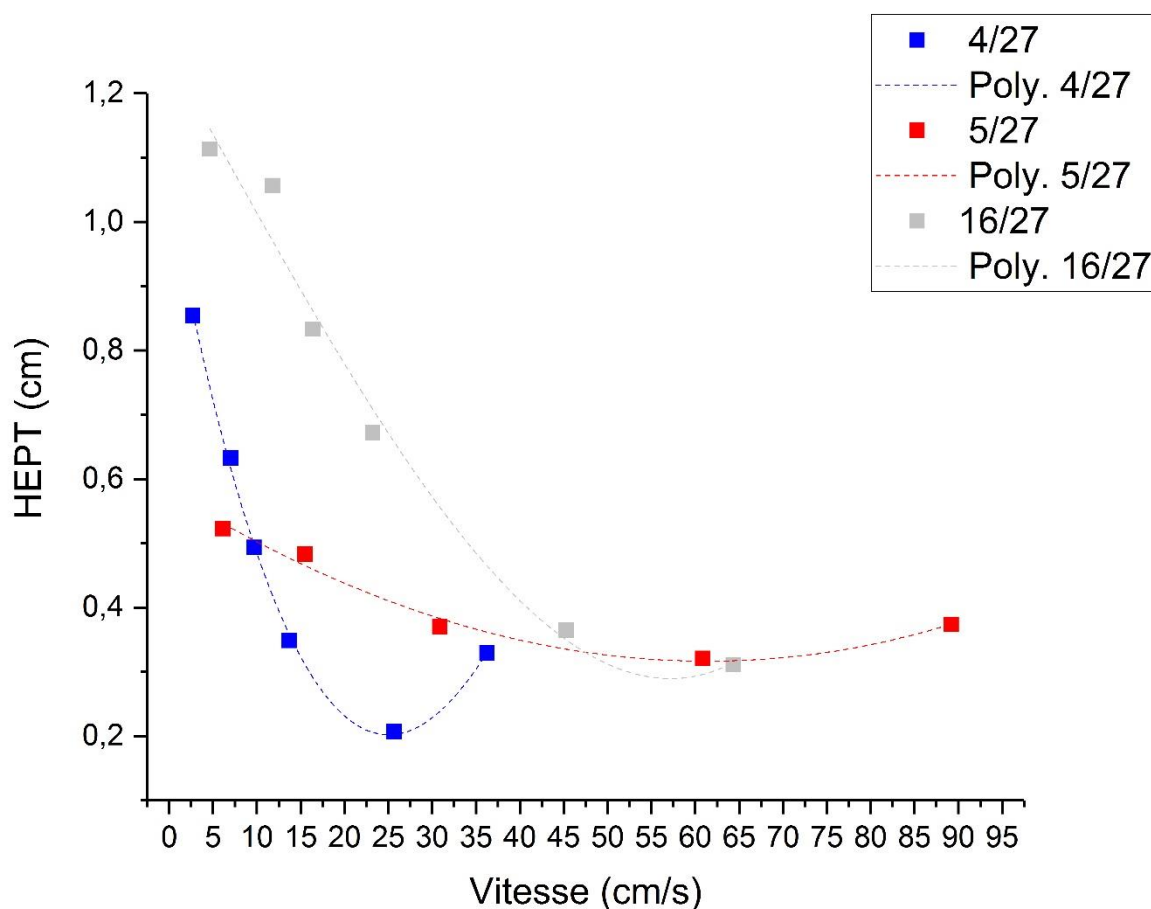


Figure 24 : Courbes d'évolution de HEPT en fonction de la vitesse moyenne linéaire de gaz vecteur pour les colonnes du premier lot en avec le benzène à une température de 30°C.

Pour ce qui est du benzène qui est significativement plus retenu que l'heptane, la forme de la courbe est moins nette. Ceci vient du rapport signal sur bruit du pic chromatographique qui est moins bon que pour l'heptane et qui conduit à une moins

bonne précision des mesures. Il reste que la forme des courbes obtenues reste représentative de l'évolution théorique. Les conditions optimales relevées sur la Figure 24 sont listées dans le Tableau 14. On constate que la valeur de HEPT minimum est plus élevée que pour l'heptane, d'un facteur 2 à 3. Il en est de même pour la vitesse linéaire de gaz vecteur optimale. On retrouve la vitesse optimale dans la valeur de HEPT la plus basse. Visuellement, on voit une vitesse optimale similaire pour les colonnes 5/27 et 16/27. En effet, on observe une vitesse optimale beaucoup plus faible pour la colonne 4/27.

Numéro de colonne	HEPT minimum (cm)	Vitesse linéaire moyenne de gaz vecteur (cm.s⁻¹)
4/27	0,20	25,23
5/27	0,32	61,49
16/27	0,29	57,24

Tableau 14 : Conditions optimales déterminées pour chaque colonne à partir de la Figure 24

D'après le Tableau 14, qui regroupe les données HEPT et vitesse optimale des colonnes du premier lot testées avec le benzène, on observe une HEPT de 0,3 cm pour les colonnes 5/27 et 16/27 pour des vitesses optimales respectives de 61 cm/s et 57 cm/s. Pour la colonne 4/27, on constate une HEPT plus faible de 0,2 cm pour une vitesse optimale de 25 cm/s.

On observe des conditions optimales variant entre l'heptane et le benzène, ce qui s'explique par le fait que ce soit des molécules retenues et donc que leurs vitesses varient grandement.

On peut également voir que les colonnes 4/27 et 5/27 sont très différentes, que ce soit en termes de HEPT que de vitesse linéaire. La vitesse optimale pour la colonne 5/27 est plus élevée que celle pour la 4/27, ce qui veut dire que la colonne 5/27 sépare les

composants pour une vitesse linéaire de gaz vecteur supérieure à celle de la colonne 4/27. Il semble également que la colonne 16/27 a des propriétés comprises entre les deux colonnes 4/27 et 5/27, comme observé sur la courbe d'évolution (Figure 22). En effet, on observe une vitesse de 20 cm/s pour l'heptane et de 60 cm/s pour le benzène. Cela m'amène à conclure que la colonne 16/27 sépare rapidement les molécules légères et linéaires des molécules lourdes et complexes. De plus, les colonnes 4/27 et 5/27 sont les premières colonnes à avoir été préparées par le laboratoire SMS, on peut donc en déduire qu'elles contiennent peut-être plus de défauts et de trous dans la phase stationnaire sur les parois que la colonne 16/27.

Pour ces raisons, j'ai décidé d'utiliser la colonne 16/27 pour le reste des tests.

3.3.2 Comparaison des états de surface

Dans cette partie, je compare les colonnes ayant des états de surface différents. On utilise la colonne 16/27 qui a un état de surface oxydé, la colonne 2/1/4 qui a un état de surface silanisé et la colonne commerciale qui fournit les données de référence.

3.3.2.1 Débits de gaz vecteur

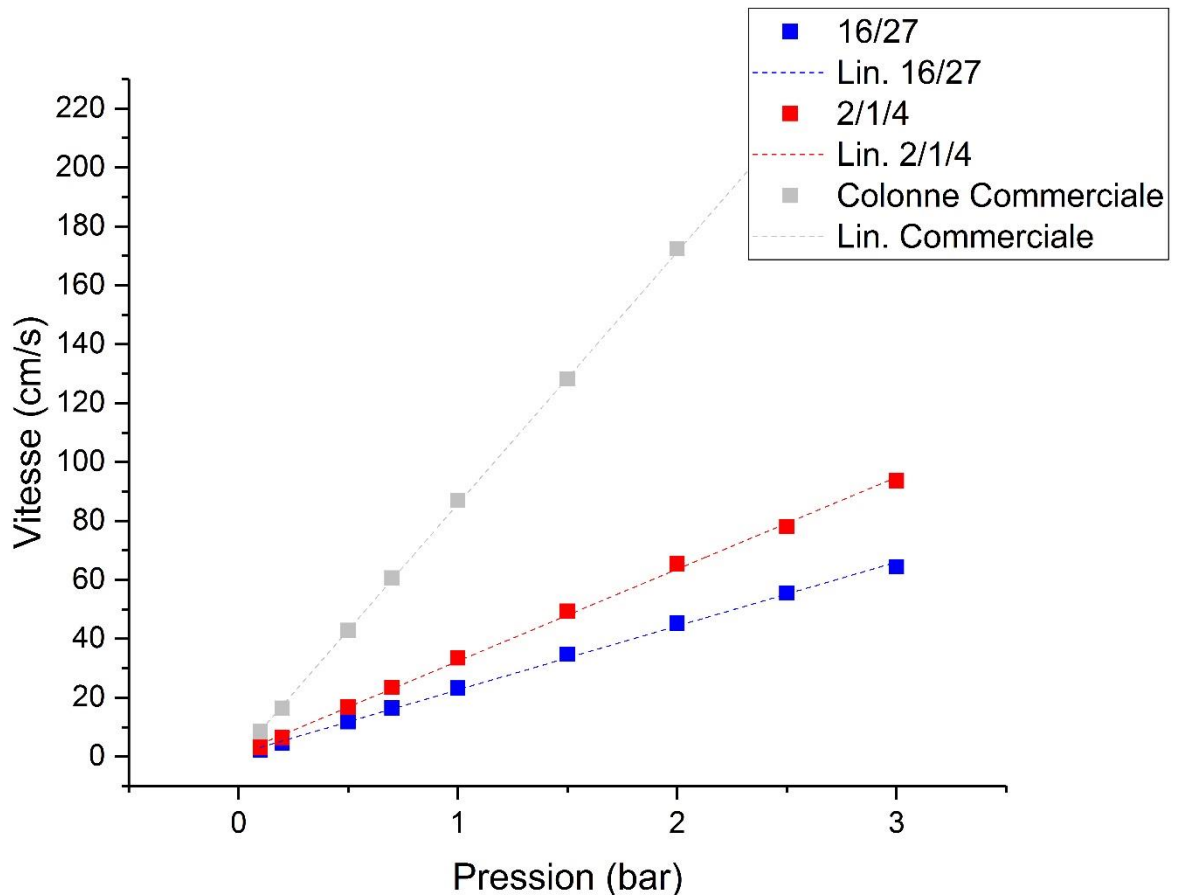


Figure 25 : Courbes d'évolution de la vitesse de gaz vecteur en fonction de la pression en tête de colonne pour les colonnes aux états de surface différents étudiées

Comme précédemment, on observe que la vitesse évolue linéairement avec la pression comme attendu en régime laminaire. On constate également que les pentes des droites obtenues pour chaque colonne sont différentes avec une différence significative, essentiellement de la colonne commerciale, ce qui était attendu en raison de la différence de géométrie de cette dernière avec les colonnes MEMS. Entre les 2 colonnes MEMS, on observe également une différence significative puisque les vitesses obtenues pour la colonne 2/1/4 sont plus élevées que celles de la colonne 16/27. A une pression de 3 bars, on observe que la vitesse de gaz vecteur pour la colonne 2/1/4 est 50 % supérieure à celle de la colonne 16/27. Cette différence peut être due à une variabilité dans le gravage, le traitement de surface ou le dépôt de phase stationnaire.

Néanmoins, ce test montre que les deux colonnes MEMS sont fonctionnelles, malgré une différence entre les deux, et qu'il est important de vérifier le débit de colonnes fabriquées avec des états de surface différentes. Et ce dans les mêmes conditions de température et de pression pour voir la variabilité des débits, l'impact de l'état de surface sur les débits et ainsi choisir les colonnes qui ont les surfaces les plus adaptées au dispositif instrumental.

3.3.2.2 Vitesse optimale

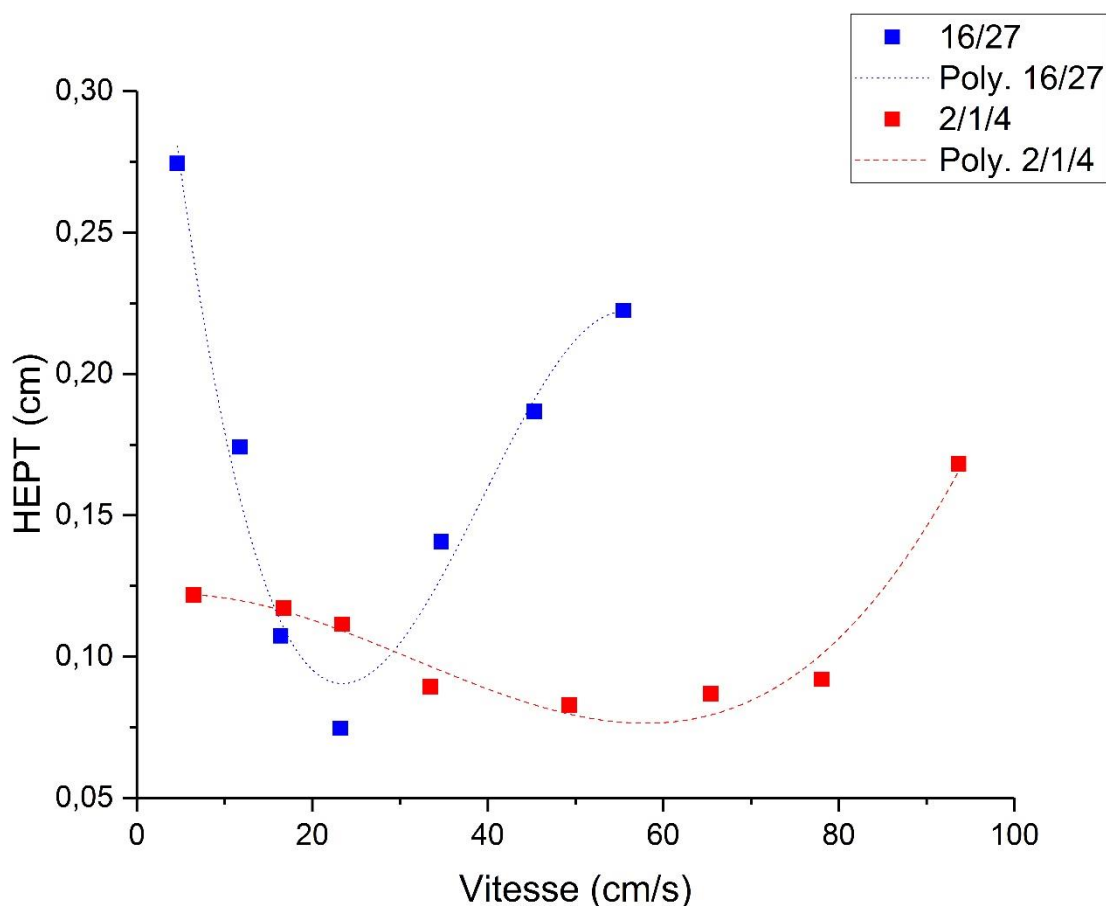


Figure 26 : Courbes d'évolution de la HEPT en fonction de la vitesse moyenne linéaire de gaz vecteur pour les colonnes testées avec l'heptane à une température de 30°C.

Comme précédemment, nous avons récupéré la HEPT pour l'heptane et le benzène (Figure 26 et 27). La vitesse optimale au point le plus bas est de 23,54 cm/s pour une HEPT de 0,09 cm pour la colonne 16/27. On obtient, approximativement la même HEPT

pour une vitesse optimale de 58,25 cm/s pour la colonne 2/1/4 (Tableau 15).

Numéro colonne	HEPT minimum (cm)	Vitesse linéaire moyenne de gaz vecteur (cm.s ⁻¹)
16/27	0,09	23,54
2/1/4	0,08	58,25

Tableau 15 : Conditions optimales déterminées pour chaque colonne à partir de la Figure 26

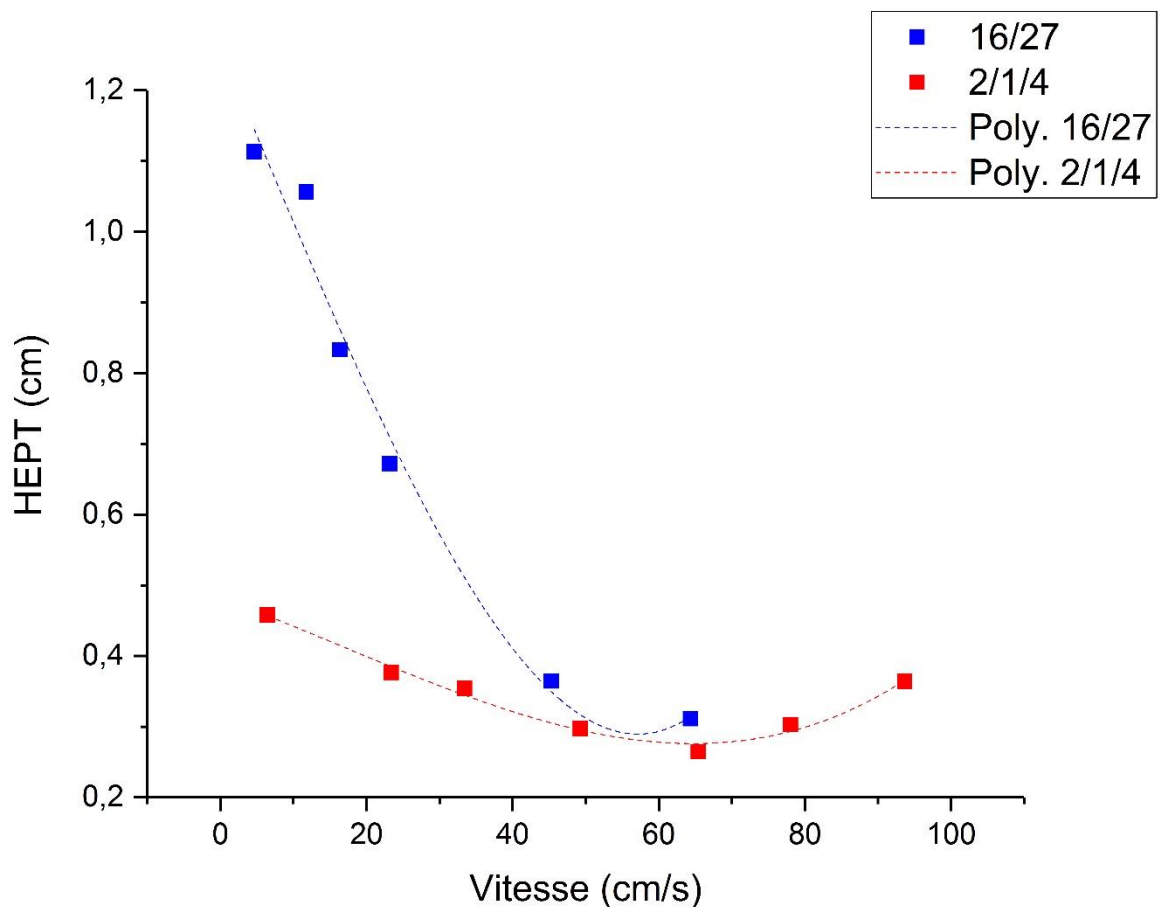


Figure 27 : Courbes d'évolution de la HEPT en fonction de la vitesse moyenne linéaire de gaz vecteur pour les colonnes testées avec le benzène à une température de 30°C.

Pour le benzène, on remarque une vitesse optimale similaire pour une HEPT identique (Figure 27). En effet, comme montré dans le Tableau 16, on obtient une HEPT de 0,3 cm pour une vitesse optimale respective de 57,43 cm/s et 65,10 cm/s pour les

colonnes 16/27 et 2/1/4.

Numéro colonne	HEPT minimum (cm)	Vitesse linéaire moyenne de gaz vecteur (cm.s⁻¹)
16/27	0,29	57,4
2/1/4	0,28	65,4

Tableau 16 : Conditions optimales déterminées pour chaque colonne à partir de la Figure 27

On peut remarquer des résultats similaires pour les deux micro-colonnes. En effet, pour l'heptane et le benzène, on obtient des valeurs de HEPT similaires. La seule différence est dans le fait que la colonne 2/1/4 atteint ces valeurs pour des vitesses plus élevées, ce qui signifie des pressions plus élevées également. De plus, les HEPT récupérées pour ces deux colonnes sont proches de HEPT théorique de 0,5 cm pour une colonne de 5 m. Cependant, d'un point de vue qualitatif, les deux micro-colonnes fonctionnent de la même manière et donnent des résultats similaires.

De plus amples tests seront effectués dans le futur avec des états de surface différents que ceux étudiés actuellement (voir Tableau 11).

3.3.2.3 Nombre de plateaux, N

	4/27	5/27	16/27	2/1/4	Commerciale
Heptane	8238	2642	7533	6289	16796
Octane	9928	2665	7036	16350	37479
Nonane	18662	2740	8970	55464	47642
Décane	34991	5315	8899	77528	57031
Undécane	50233	8946	29792	100286	107674
Dodécane	80573	15457	45803	130540	191822

Tableau 3 : Nombre de plateaux des 4 micro-colonnes et la colonne commerciale pour le mélange alcanes et le programme de température de 30°C à 150°C avec une rampe de 10°C/min.

Le Tableau 17 reprend l'ensemble du nombre de plateaux théoriques obtenus pour les 4 colonnes MEMS et la colonne commerciale étudiées en programmation de température.

Pour toutes les colonnes, on constate un nombre de plateaux, N, qui augmente avec chaque addition d'un carbone à la chaîne linéaire carbonée. On obtient un N moyen de 76 407 plateaux pour la colonne commerciale qui correspond aux 50 000 plateaux moyens pour une colonne de 5 m.

La colonne 4/27 a un N moyen de 33 771 plateaux qui correspond à 44 % du N moyen de la colonne commerciale.

La colonne 5/27 a un N moyen de 6 294 plateaux qui correspond à 8% du nombre de plateaux moyen de la colonne commerciale.

La colonne 16/27 a un nombre de plateaux moyen de 18 006 qui correspond à 24% du N moyen de la colonne commerciale.

Et enfin, la colonne 2/1/4 a un N moyen de 64 410 plateaux qui correspond à 84% du nombre de plateaux moyen de la colonne commerciale.

De ces données, je peux en conclure que la colonne 2/1/4 a un nombre de plateaux moyen plus proche de celui de la colonne commerciale, et de plus un N supérieur au N théorique pour une colonne de 5 m. Elle nous conforte sur le fait que l'état de surface de la colonne a un impact sur les résultats de la colonne.

3.3.3 Etude qualitative

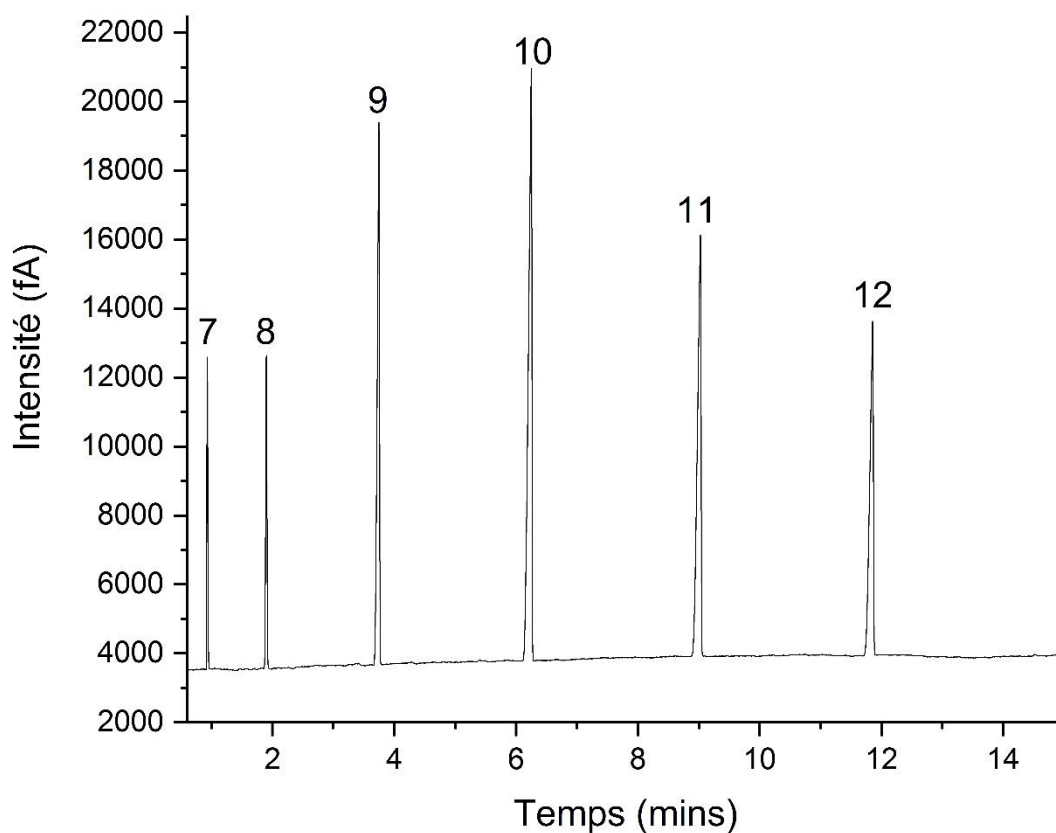


Figure 28 : Chromatogramme obtenu avec la colonne commerciale du mélange d'hydrocarbures (C7 à C12) avec le programme de température 30°C à 150°C avec une rampe de 10°C.min⁻¹ et une pression en tête de colonne de 1 bar.

La Figure 28 montre un chromatogramme obtenu avec la colonne commerciale. Il représente un chromatogramme « type » qui sert de référence de comparaison avec les micro-colonnes. Les Figure 29 à Figure 32 montrent les chromatogrammes obtenus pour les 4 colonnes MEMS étudiées, dans les mêmes conditions opératoires. Les indices correspondent à leur alcanes respectives (exemple : 7 correspond à l'alcane C7, heptane).

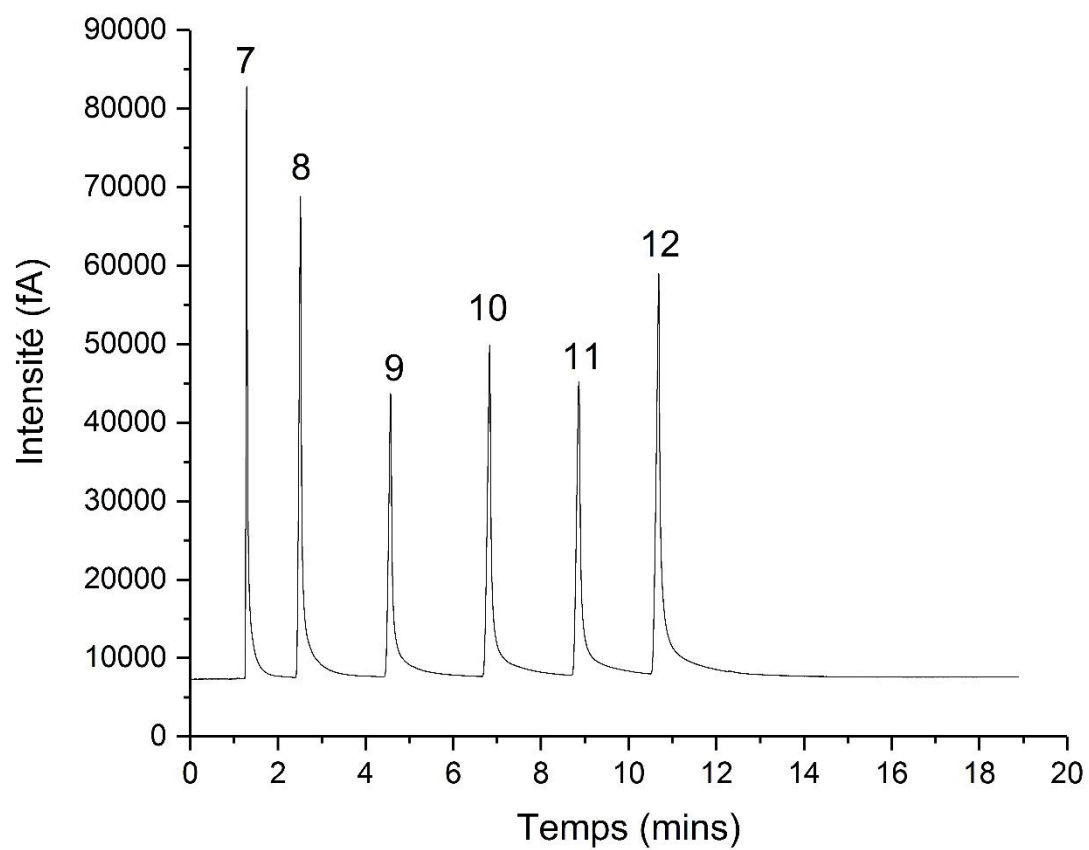


Figure 29 : Chromatogramme de la colonne 4/27 du mélange d'hydrocarbures (C7 à C12) avec le programme de température 30°C à 150°C avec une rampe de 10°C et une pression en tête de colonne de 1 bar.

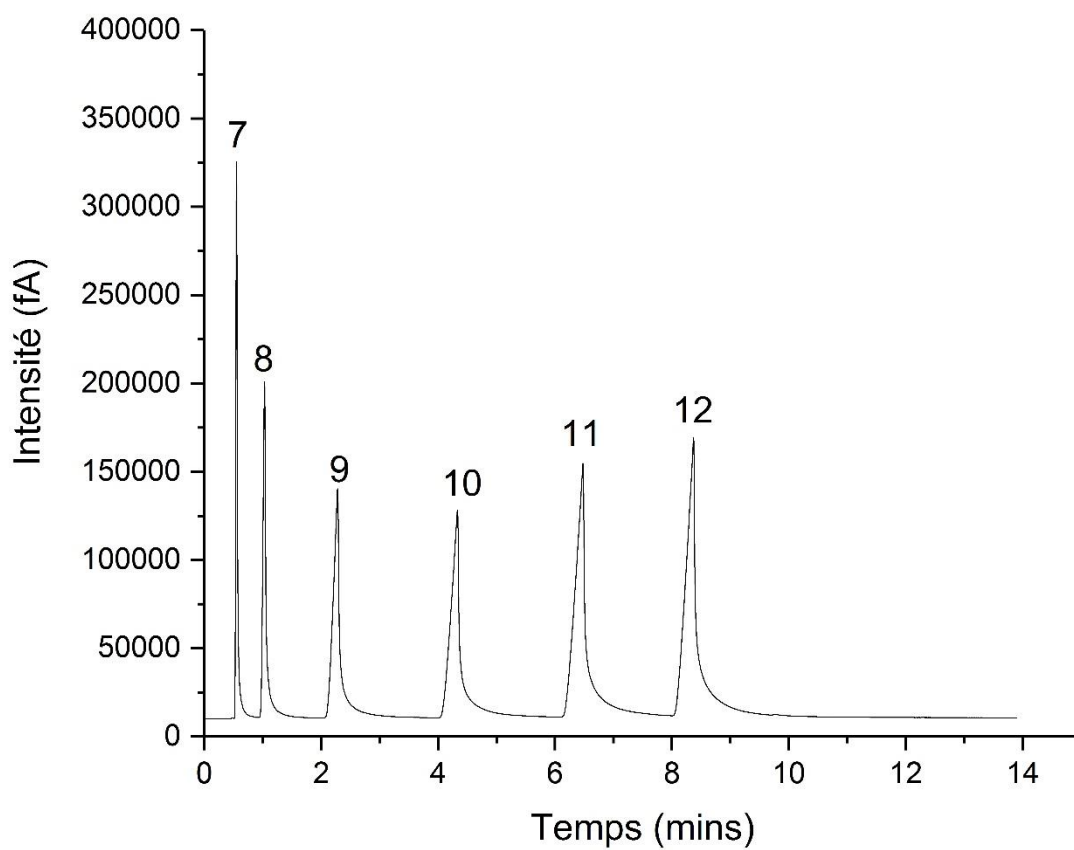


Figure 30 : Chromatogramme de la colonne 5/27 du mélange d'hydrocarbures (C7 à C12) avec le programme de température 30°C à 150°C avec une rampe de 10°C et une pression en tête de colonne de 1 bar.

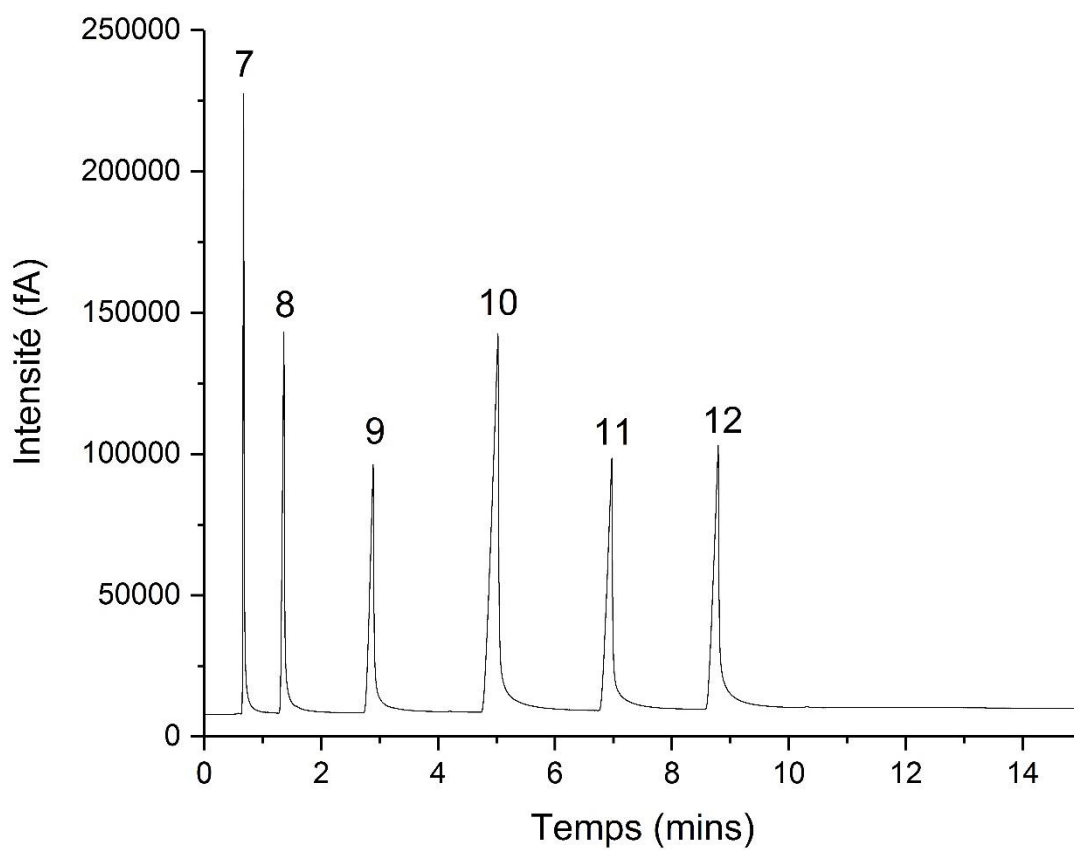


Figure 31 : Chromatogramme de la colonne 16/27 du mélange d'hydrocarbures (C7 à C12) avec le programme de température 30°C à 150°C avec une rampe de 10°C.min⁻¹ et une pression en tête de colonne de 1 bar.

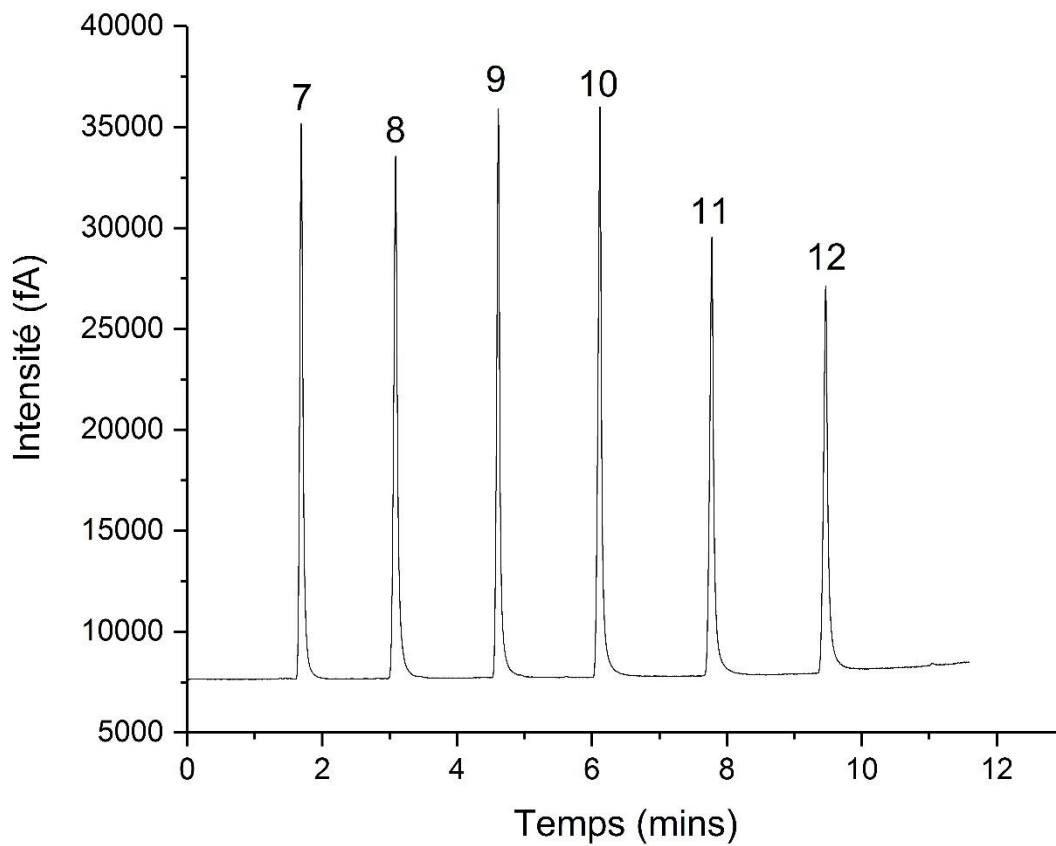


Figure 32 : Chromatogramme de la colonne 2/1/4 du mélange d'hydrocarbures (C7 à C12) avec le programme de température 30°C à 150°C avec une rampe de 10°C et une pression en tête de colonne de 1 bar.

De prime abord, on voit une séparation plus importante pour la colonne commerciale au niveau des composés les plus lourds. D'un point de vue qualitatif, les colonnes 4/27, 5/27 et 16/27 séparent correctement les pics. Cependant, on observe une déformation des pics qui se traduit par une traînée en fin ; cela peut être dû au dépôt de la phase stationnaire et/ou du fait que les colonnes soient neuves. Cette hypothèse est plus crédible lorsque l'on voit que les traînées sont plus importantes pour les colonnes 4/27 et 5/27 que pour les dernières 16/27 et 2/1/4. Cela n'affecte pas significativement les temps d'éluion mais peut avoir des conséquences sur la résolution chromatographique.

La colonne 2/1/4 sépare correctement les pics et son chromatogramme ressemble

le plus à celui de la colonne commerciale. Ce qui nous confirme une amélioration des capacités des colonnes.

3.3.4 Etude quantitative

Plusieurs paramètres peuvent être comparés d'un point de vue quantitatif : le temps de rétention, le facteur de rétention, le nombre de plateaux, le facteur de séparation, la résolution et les facteurs d'asymétrie.

Afin de pouvoir comparer les données de chaque colonne, j'ai décidé d'utiliser le mélange d'hydrocarbures avec le programme de température de 30°C à 150°C (voir 3.2.2.1), et d'utiliser les données à 1 bar (pression choisie de manière arbitraire).

3.3.4.1 Temps de rétention, t

	4/27	5/27	16/27	2/1/4	Commerciale
Heptane (7)	1,29	0,55	0,67	1,69	0,93
Octane (8)	2,52	1,03	1,36	3,09	1,90
Nonane (9)	4,57	2,28	2,89	4,61	3,75
Décane (10)	6,83	4,33	5,03	6,12	6,25
Undécane (11)	8,86	6,48	6,97	7,78	9,03
Dodécane (12)	10,69	8,37	8,79	9,47	11,86

Tableau 4 : Temps de rétention en minutes du mélange alcanes pour les 4 micro-colonnes et la colonne commerciale pour le programme de température de 30°C à 150°C avec une rampe de 10°C/min.

Le Tableau 18 reprend l'ensemble des temps de rétention mesurés pour les 4 colonnes MEMS et la colonne commerciale étudiées en programmation de température.

La colonne commerciale étant notre colonne de référence, je vais comparer chaque colonne avec celle-ci.

Pour la colonne 4/27, on constate que les temps de rétention de l'heptane au décane

sont supérieurs aux temps de rétention de la colonne commerciale et que pour le undécane et le dodécane, les temps de rétention sont inférieurs à ceux de la colonne commerciale. Les composés les plus lourds sont moins retenus par la colonne 4/27 que par la commerciale. Il y a en moyenne une différence de 0,62 min entre les deux colonnes avec une différence plus petite pour les composés légers (0,36 min) et plus importante pour les composés lourds (1,17 min).

Pour la colonne 5/27, on constate que tous les temps de rétention sont inférieurs à ceux de la colonne commerciale. On a en moyenne une différence de 1,78 min entre les deux colonnes qui va de 0,36 min pour l'heptane et jusqu'à 3,49 min pour le dodécane. On observe une augmentation significative de la différence de temps de rétention entre les deux colonnes qui montrent bien le passage plus rapide des composés dans la micro-colonne.

Pour la colonne 16/27, comme pour la colonne 5/27, les temps de rétention sont inférieurs aux temps de rétention de la colonne commerciale. On a en moyenne une différence de 1,34 min entre les deux colonnes, avec 0,26 min pour l'heptane et 3,07 min pour le dodécane. On a une augmentation significative de la différence mais plus faible que pour la colonne 5/27.

Pour la colonne 2/1/4, on voit que les temps de rétention sont supérieurs à ceux de la colonne commerciale pour les trois premiers composants et inférieurs pour les trois derniers. On constate, une différence moyenne de 1,1 min allant de 0,76 min pour les composés les plus légers à 2,39 min pour les plus lourds. Avec une diminution qui apparaît lors du croisement entre les deux colonnes.

On peut en conclure que de manière générale les micro-colonnes laissent passer les composés plus rapidement que la colonne commerciale. Cela vient sûrement du fait que les micro-colonnes n'aient pas de la phase stationnaire déposée sur 100% de leurs parois.

3.3.4.2 Facteur de rétention, k'

	4/27	5/27	16/27	2/1/4	Commerciale
Heptane (7)	1,89	1,82	1,67	6,04	0,64
Octane (8)	3,68	3,40	3,38	11,04	1,31
Nonane (9)	6,69	7,52	7,16	16,47	2,59
Décane (10)	10,00	14,28	12,46	21,85	4,31
Undécane (11)	12,97	21,36	17,29	27,77	6,23
Dodécane (12)	15,64	27,60	21,80	33,80	8,18

Tableau 5 : Facteur de rétention k' du mélange alcanes pour les 4 micro-colonnes et la colonne commerciale pour le programme de température de 30°C à 150°C avec une rampe de 10°C/min pour une pression de 100 kPa

Le Tableau 19 reprend l'ensemble des facteurs de rétention obtenus pour les 4 colonnes MEMS et la colonne commerciale étudiées en programmation de température.

Comme précédemment, je vais comparer les données à la colonne commerciale.

Comme présenté dans la partie 3.2.3.1, pour avoir un compromis entre séparation et temps d'analyse, le facteur de rétention k' doit être entre 2 et 10. C'est un résultat que l'on retrouve pour la colonne commerciale. Seul l'heptane et l'octane sont considérés comme ayant une élution rapide, spécialement l'heptane qui à $k' < 1$, pour une étude correcte des pics.

Pour la colonne 4/27, on obtient un k' entre 2 et 10 jusqu'au décane. Pour ces composés on obtient une séparation optimale pour l'étude des composants.

Pour la colonne 5/27, on a k' entre 2 et 10 de l'heptane au nonane. Cependant, pour le undécane et dodécane, le k' étant supérieur à 20, ils ont une élution trop longue pour être étudiés correctement.

Pour la colonne 16/27, on obtient les mêmes résultats que pour la colonne 5/27.

Pour la colonne 2/1/4, seul l'heptane a un k' optimal pour l'étude.

Le facteur de rétention représentant la capacité de la colonne à retenir les constituants, je peux conclure que les micro-colonnes, ont de manière générale une élution trop longue des composés aux conditions données.

3.3.4.3 Facteur de séparation, α

	4/27	5/27	16/27	2/1/4	Commerciale
Heptane / Octane	1,95	1,86	2,02	1,83	2,04
Octane / Nonane	1,82	2,21	2,12	1,49	1,97
Nonane/ Décane	1,49	1,90	1,74	1,33	1,67
Décane/ Undécane	1,30	1,50	1,39	1,27	1,44
Undécane/ Dodécane	1,21	1,29	1,26	1,22	1,31

Tableau 6: Facteur de séparation qui définit la position de deux pics sur un chromatogramme des 4 micro-colonnes et la colonne commerciale pour le mélange alcanes et le programme de température de 30°C à 150°C avec une rampe de 10°C/min.

Le Tableau 20 reprend l'ensemble des facteurs de séparation obtenus pour les 4 colonnes MEMS et la colonne commerciale étudiées en programmation de température.

Le facteur de séparation α permet de rendre compte de la proximité des pics sans tenir compte de leur forme. Plus α est grand, plus les pics sont séparés.

On observe une diminution de α le long de l'analyse, ce qui indique un rapprochement des pics qui correspond au programme de température qui permet de garder une bonne séparation des pics en ayant un temps d'analyse raisonnable.

3.3.4.4 Résolution, R

	4/27	5/27	16/27	2/1/4	Commerciale
Heptane / Octane	10,8	5,6	10,5	10,4	11,0
Octane / Nonane	12,1	8,2	12,7	11,8	20,9
Nonane/ Décane	12,1	7,4	11,6	15,7	21,2
Décane/ Undécane	11,1	6,9	7,2	16,0	18,2
Undécane/ Dodécane	9,8	5,8	9,5	15,0	19,5

Tableau 7 : Résolution pic à pic des 4 micro-colonnes et la colonne commerciale pour le mélange alcanes et le programme de température de 30°C à 150°C avec une rampe de 10°C/min.

Le Tableau 21 reprend l'ensemble des résolutions obtenues pour les 4 colonnes MEMS et la colonne commerciale étudiées en programmation de température.

Il est important dans une analyse chromatographique d'obtenir une bonne séparation des produits. C'est à dire des pics étroits et séparés, caractéristiques d'une bonne résolution, R. Pour que la résolution pic à pic soit complète il faut que R soit au moins égale à 1,5. On constate que toutes les valeurs obtenues pour les 5 colonnes sont supérieures à 1,5. La résolution pic à pic est donc complète pour toutes les colonnes. Et donc que les pics sont séparés et qu'on peut donc les étudier correctement.

3.3.5 Observations techniques

3.3.5.1 Dépôt de la phase stationnaire

La difficulté primaire que nous avons observée durant l'expérimentation des colonnes est la mise en place de la phase stationnaire sur les parois de la colonne. En effet du fait de la petite dimension de la colonne, il a été difficile d'injecter la phase stationnaire de manière égale et homogène. Nous avons également remarqué des aspérités et des bouchons qui ont pu apparaître durant la fabrication de la colonne (Figure 33), qui sont bien évidemment des sources de dysfonctionnement des colonnes.



Figure 33 : Photo d'une section d'une micro-colonne dont le dépôt de phase stationnaire a été fait. On observe une obstruction sur l'image de gauche qui correspond à un défaut de fabrication de la colonne. L'image de droite représente un zoom sur l'obstruction. On constate un défaut dans le dépôt de la phase stationnaire sur la colonne après le « bouchon » représenté en rouge/vert.

3.3.5.2 Optimisation de la séparation

Pour optimiser la séparation des colonnes, les volumes morts doivent être diminués au minimum afin de limiter l'élargissement des pics et ainsi améliorer la résolution.

Pour cela, il faut diminuer la longueur des capillaires de connexion, faire en sorte que les capillaires de connexion ont le même diamètre que les entrée et sortie de la colonne. Mettre en contact direct le plus possible les capillaires et la colonne pour ne pas avoir une chambre vide.

Il est également nécessaire d'améliorer le dépôt de la phase stationnaire en testant différents états de surface et en améliorant le système de dépôt et en veillant à faire diminuant l'apparition des bulles dans les canaux.

Enfin il faut veiller à améliorer la fabrication des composants en eux même en diminuant les « artefacts » dans les canaux.

3.4 Conclusion

Pour conclure, cette partie a permis de développer et tester des micro-colonnes. On peut constater un bon fonctionnement des puces surtout en ce qui concerne la 2/1/4.

L'étude de l'état de surface de la paroi interne de la colonne nous a permis de

confirmer l'impact de ce dernier sur le dépôt de la phase stationnaire et donc de la capacité de la colonne. Celle-ci se rapproche des capacités d'une colonne commerciale ayant les mêmes caractéristiques.

Ce travail ambitieux a cependant été retardé à plusieurs reprises par des problèmes techniques liés à la fabrication des puces. Les résultats présentés dans cette partie se « limitent » donc principalement à la première partie de l'étude qui devrait se prolonger dans les années à venir pour la finaliser. Mais le travail que j'ai mené a d'ores et déjà montré notre capacité à développer des composants performants et adaptés à la chromatographie spatiale.

Table des matières 4

<u>CHAPITRE 4 : DEVELOPPEMENT ET ETUDE DES DETECTEURS THERMIQUES ET MECANIQUES</u>	109
<u>4.1 Introduction</u>	109
<u>4.2 Matériels et méthodes</u>	Error! Bookmark not defined.11
<u>4.2.1 Détecteurs utilisés et principe de fonctionnement</u>	Error! Bookmark not defined.11
<u>4.2.1.1 Le détecteur à ionisation de flamme</u>	11111
<u>4.2.1.2 Détecteur à conductibilité thermique</u>	11212
<u>4.2.1.3 Le détecteur à résonance ou NanoElectroMechanicalSystem (NEMS)</u> ..	1144
<u>4.2.2 Etude des détecteurs</u>	Error! Bookmark not defined.5
<u>4.2.2.1 Détecteurs et instrument</u>	1155
<u>4.2.2.2 Echantillons test et injection</u>	1188
<u>4.2.2.3 Mode opératoire</u>	1199
<u>4.3 Résultats et discussions</u>	Error! Bookmark not defined.21
<u>4.3.1 Impact température</u>	Error! Bookmark not defined.21
<u>4.3.1.1 Influence de la température sur le bruit de fond du signal du TCD</u>	12121
<u>4.3.1.2 Influence de la température sur la réponse du détecteur</u>	1244
<u>4.3.2 Comparaison des différents détecteurs</u>	Error! Bookmark not defined.8
<u>4.3.2.1 Détecteur à ionisation de flamme</u>	1288
<u>4.3.2.2 Détecteur à conductibilité thermique</u>	1333
<u>4.3.2.3 Détecteur à résonance</u>	1388
<u>4.3.3 Etude qualitative</u>	Error! Bookmark not defined.3
<u>4.3.3.1 Temps de rétention</u>	1433
<u>4.3.3.2. Linéarité de la réponse</u>	1466
<u>4.3.4 Etude quantitative</u>	Error! Bookmark not defined.9
<u>4.3.4.1 Limites de détection et de quantification</u>	1499
<u>4.3.4.2 Sensibilité</u>	15151
<u>4.3.5 Observations techniques</u>	Error! Bookmark not defined.51
<u>4.3.5.1 Mise à zéro</u>	15151
<u>4.3.5.2 Récupération des données</u>	15151
<u>4.3.5.3 Optimisation des détecteurs</u>	15252
<u>4.4 Conclusion</u>	Error! Bookmark not defined.52

Chapitre 4 : Développement et étude des détecteurs thermiques et mécaniques

4.1 Introduction

Les détecteurs chromatographiques détectent le passage des composés analysés en sortie de colonne chromatographique. A ce titre, ils donnent une première indication sur l'identité des espèces analysées à travers leur temps de rétention. Les détecteurs spectraux sont aujourd'hui préférés dans beaucoup d'applications d'identification moléculaire dans le cas où les échantillons analysés contiennent de nombreux composés et/ou dans le cas où ils ne sont pas connus. Dans ce cas, la dimension spectrale est utilisée pour l'identification alors que la dimension temporelle n'est la plupart du temps utile qu'à la séparation des espèces pour obtenir des spectres individuels des espèces.

Pour l'exploration spatiale, si l'analyseur spectral est fort utile compte tenu des inconnues concernant les milieux explorés, les détecteurs plus classiques restent intéressants pour l'étude de milieux mieux connus (e.g. l'atmosphère de Vénus (Hoffman et al. 1980)) mais également en raison de la quantité de ressources plus faibles qu'ils nécessitent pour leur mise en œuvre et leur fonctionnement. C'est pourquoi les instruments COSAC (COmetary Sampling And Composition) sur Philae et SAM (Sample Analysis at Mars) sur Mars ont utilisés, en plus de la spectrométrie de masse, des détecteurs à conductibilité thermique (TCD) de type MEMS pour compléter les analyses spectrales. Leurs performances quantitatives restant cependant limitées (limite de détection ~ 1 ppmv), nous avons recherché un détecteur alternatif capable de remplacer ces TCD. Si l'étude d'un détecteur à ionisation d'hélium* (HID) (Andrawes et al. 1986) miniature a été menée au LATMOS par le passé, et a montré des performances satisfaisantes la mise en œuvre de ce type de détecteur reste complexe (utilisation de gaz, électronique complexe). C'est pourquoi nous nous sommes orientés vers une technologie de détecteur MEMS ayant récemment émergée, à savoir les détecteurs cantilevers plus connus sous la dénomination de Nano Electro Mechanical

System (NEMS). Nous avons eu l'opportunité de pouvoir travailler avec un fabricant français de ce type de détecteur et j'ai par conséquent pris la responsabilité de caractériser ses performances et de les comparer à des détecteurs plus classiques.

Les caractéristiques d'un détecteur idéal sont une bonne sensibilité, stabilité et reproductibilité, une réponse linéaire et uniforme sur une grande gamme de quantités analysées. Afin de caractériser les performances d'un détecteur, il est généralement important de qualifier: i) une limite de détection correspondant à la quantité minimale de soluté requise pour avoir un rapport signal sur bruit supérieure à 3 environ (cette valeur reste débattue), ii) une limite de quantification correspondant à la quantité minimale de soluté requise pour avoir un rapport signal sur bruit supérieur à 10, iii) le domaine de linéarité pour lequel la réponse du détecteur est proportionnelle à la quantité de produit élué ou à sa concentration, iv) la sélectivité qui est la propriété du détecteur à pouvoir physiquement détecter ou non une espèce chimique v) la sensibilité qui est la capacité du détecteur à répondre à de faibles variations de quantité de l'espèce chimique détectée.

Pour mener à bien la caractérisation des détecteurs qui nous intéressent pour la miniaturisation d'un chromatographe en phase gazeuse pour l'exploration spatiale, j'ai travaillé sur trois détecteurs différents afin de mener des comparaisons de performances, à savoir : i) un détecteur à ionisation de flamme (FID) communément utilisé en laboratoire pour analyser des composés organiques, et dont les performances quantitatives sont similaires à celles d'un spectromètre de masse. Les résultats obtenus serviront de référence robuste ; ii) un TCD de technologie MEMS, car ce sont les détecteurs physiques actuellement embarqués sur des instruments spatiaux et iii) un détecteur à résonance (NEMS), nouveau type de détecteur à base de MEMS, et qui a théoriquement le potentiel d'avoir des performances significativement meilleures que le TCD sans nécessité de complexifier l'instrumentation CPG et son électronique.

4.2 Matériels et méthodes

4.2.1 Détecteurs utilisés et principe de fonctionnement

4.2.1.1 Le détecteur à ionisation de flamme

Le détecteur le plus répandu est le FID (Harley et al. 1958). Ses principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau 22. Les composés à la sortie de la colonne subissent une combustion dans une flamme produite à partir d'un mélange dihydrogène/air. La combustion des composés organiques produit des ions qui sont collectés par une électrode annulaire entourant la flamme. Ce courant de flamme est amplifié par un électromètre qui transforme le courant en tension puis cette tension est dirigée vers un enregistreur. On obtient un chromatogramme de l'intensité en fA (10^{-15} A) des ions détectés en fonction du temps. Le signal est proportionnel au débit-massique du soluté.

Le FID est non spécifique car il peut détecter pratiquement tous les composés combustibles, *i.e.* les composés organiques, mais il n'est pas universel car non sensible aux molécules présentant un potentiel d'ionisation élevé comme l'eau, le dioxyde de carbone, les gaz nobles ou la plupart des molécules inorganiques.

Hormis le fait de devoir générer une flamme pour son fonctionnement (difficilement possible dans les applications spatiales), le principal inconvénient du FID est qu'il détruit l'échantillon lors de la détection. En effet, la flamme du FID oxyde tous les composants oxydables qui passent à travers. Tous les hydrocarbures et espèces organiques oxygénées sont oxydés en CO_2 , l'eau et autres hétéroatomes sont oxydés suivant la thermodynamique.

Quantité minimale détectable	$5 \cdot 10^{-12}$ g/s
Réponse	Composés organiques
Gamme de linéarité	10^6
Stabilité de la ligne de base	Excellente (peu sensible à la température et à la vitesse de gaz vecteur)
Température limite	$\sim 400^\circ\text{C}$
Gaz porteurs usuels	N_2 , H_2 et He

Tableau 8 : Caractéristiques générales du FID

4.2.1.2 Détecteur à conductibilité thermique

Un filament métallique traversé par un courant est baigné dans un flux de gaz (gaz vecteur) à forte conductibilité thermique, qui assure la dissipation de la chaleur produite par effet Joule dans le filament. L'adjonction d'un composant au gaz vecteur (échantillon) provoque la modification de la conductibilité thermique du flux de balayage, et donc une modification de la température du filament, celle-ci entraîne un changement de la résistance du filament.

Le détecteur à conductibilité thermique (TCD), basé sur le même principe, est constitué de quatre filaments montés en pont (pont de Wheatstone) alimenté par un courant constant. Celui-ci est constitué de deux résistances connues et de deux thermo-résistances variables. Ces dernières sont ajustées de manière à avoir une intensité de courant nulle lorsque seul le gaz vecteur arrive au détecteur (le pont est équilibré). Deux des filaments sont balayés par le gaz vecteur pur alors que les deux autres sont balayés par le gaz sortant de la colonne chromatographique contenant le gaz vecteur et les composés élués. Lorsqu'un composé est présent dans le gaz vecteur et traverse le détecteur, la température des filaments augmente généralement, induisant un changement de résistance électrique ce qui entraîne un déséquilibre du pont. C'est cette tension de déséquilibre qui est directement prise en compte et produit

le signal. On obtient ainsi un chromatogramme de la tension en volt en fonction du temps.

La sensibilité du détecteur est directement liée à l'intensité du courant qui le traverse. De plus, la sensibilité est d'autant plus grande que l'écart entre la température du bloc et celle des filaments est importante. Cependant, il faut tenir compte de la durée de vie des filaments, qui est d'autant plus courte que le courant de pont est important.

Le signal est proportionnel à la concentration des solutés dans le gaz vecteur.

Le TCD est universel mais généralement moins sensible que d'autres détecteurs classiques de la chromatographie comme le FID ou le MS (Budiman et al. 2015). Ses principales caractéristiques sont données dans le Tableau 23. Il est sensible aux composés organiques azotés et phosphorés. Le gaz vecteur doit avoir une bonne conductibilité thermique et posséder une conductibilité significativement différente de celle des solutés, ce qui est généralement le cas pour H₂ ou He qui sont communément utilisés.

Quantité minimale détectable	10 ⁻⁸ g/s
Réponse	Universel
Linéarité	10 ⁴
Stabilité de la ligne de base	Bonne (sensible à la température)
Température limite	~400°C
Gaz porteur	H ₂ et He

Tableau 9 : Caractéristique du TCD

Les conductibilités thermiques de H₂ et He sont six à dix fois plus grande que celles de la plupart des composés organiques (Tableau 24). Dès lors, la présence de molécules organiques, même en petite quantité entraîne une variation relativement importante de la conductibilité thermique.

Gaz	Conductibilité thermique (W m⁻¹ K⁻¹)	Rapport de conductibilité de l'hélium par rapport aux autres composés
Dihydrogène (H ₂)	54,3	0,8
Hélium (He)	41,5	1,0
Benzène	4,1	10,1
Butane	5,6	7,4

Tableau 10 : Conductibilité thermique de différents gaz

Le TCD est non destructif, cependant il a une sensibilité significativement plus faible que le FID ou le MS (100 fois moins environ).

4.2.1.3 Le détecteur à résonance ou NanoElectroMechanicalSystem (NEMS)

Le détecteur à résonance est un type de détecteur chromatographique très récent pour lequel il n'existe pas encore beaucoup de documentation sur le fonctionnement et les performances (Li et al. 2010; Whiting et al. 2019). Pour le principe, un ensemble de poutres vibrantes à effet piézo-électrique sont disposées dans une cavité creusée dans une puce de silicium. A la surface de ces poutres est déposé un revêtement chimique qui peut interagir avec les molécules transportées à travers le détecteur par le gaz vecteur. A l'instar des colonnes chromatographiques, ce revêtement est généralement du PDMS, mais d'autres revêtements pourraient être utilisés dans le futur pour améliorer la sensibilité de détection ou/et la sélectivité si nécessaire. Les poutres sont mises en vibration par la circulation d'un courant. Lorsque le gaz vecteur ne transporte pas d'espèces chimiques, l'ensemble des poutres vibrent à la même fréquence qui donne la fréquence de fond. Lorsqu'une espèce chimique traverse le détecteur, elle peut se solubiliser dans le PDMS déposé à la surface des poutres, modifiant ainsi leur masse. La conséquence de cet alourdissement est une modification de la fréquence de vibration qui est mesurée et fournit le signal de détection. Cette variation dure le temps que l'espèce chimique met à traverser le détecteur par

solubilisations et volatilisations successives. On obtient un chromatogramme exprimé en fréquence de vibration des poutres en fonction de temps.

4.2.2 Etude des détecteurs

4.2.2.1 Détecteurs et instrument

Détecteur à ionisation de flamme

Le FID utilisé est celui du chromatographe de laboratoire utilisé pour les tests (Trace 1300 Thermoscientific). Son fonctionnement et ses conditions d'utilisation ont été décrits dans les parties précédentes. Je me suis servie de ce détecteur pour fournir une détection de référence à laquelle peuvent être comparées les réponses des deux autres détecteurs étudiés.

Détecteur à conductibilité thermique

Les détecteurs TCD (Figure 34) sont des détecteurs NEMS fabriqués par l'École Supérieure d'Ingénieurs en Électrotechnique et Électronique (ESIEE). Ce sont des détecteurs thermiques qui consistent en une résistance suspendue dans un canal, sur une membrane isolante de dimensions 2 cm x 1 cm x 0,8 mm (longueur x largeur x hauteur).

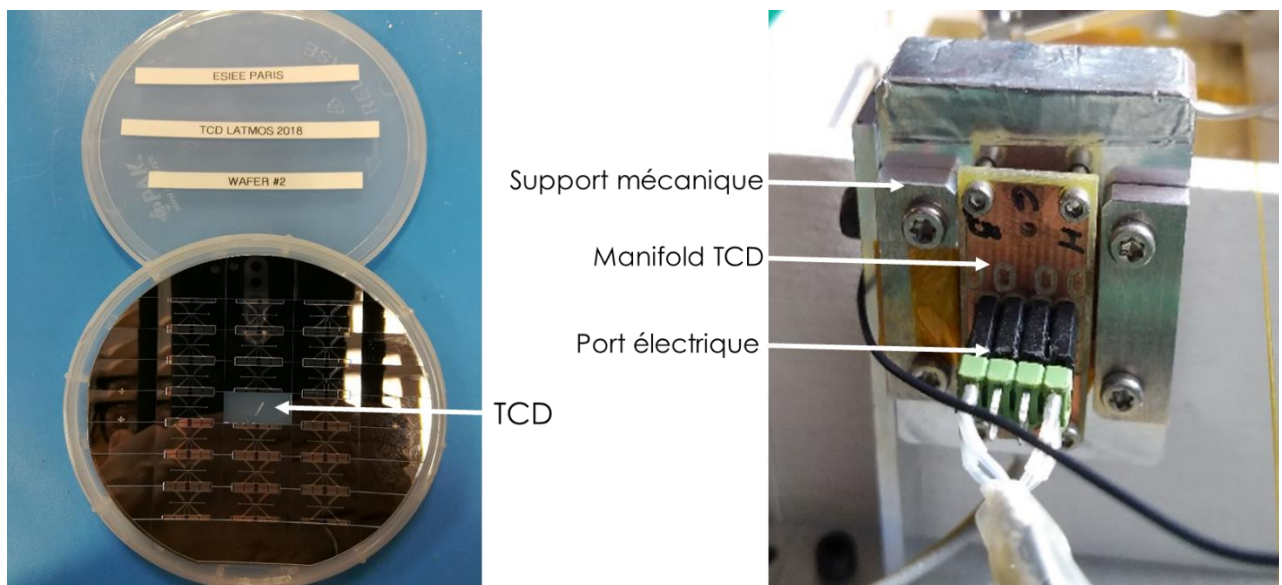


Figure 34 : A gauche : photo du wafer comportant les 21 TCD fabriqués par l'ESIEE. Les TCD se trouvant sur les bords étant plus susceptibles de comporter des erreurs, le TCD du centre a été testé. A droite : photo du manifold du TCD permettant la liaison avec le reste de l'instrumentation.

Détecteur à résonance

Les détecteurs à résonance NEMS sont fabriqués par la société APIX Analytics (Fr). Ce sont des détecteurs à poutres vibrantes qui sont reportés sur un circuit imprimé en époxy (Figure 35).

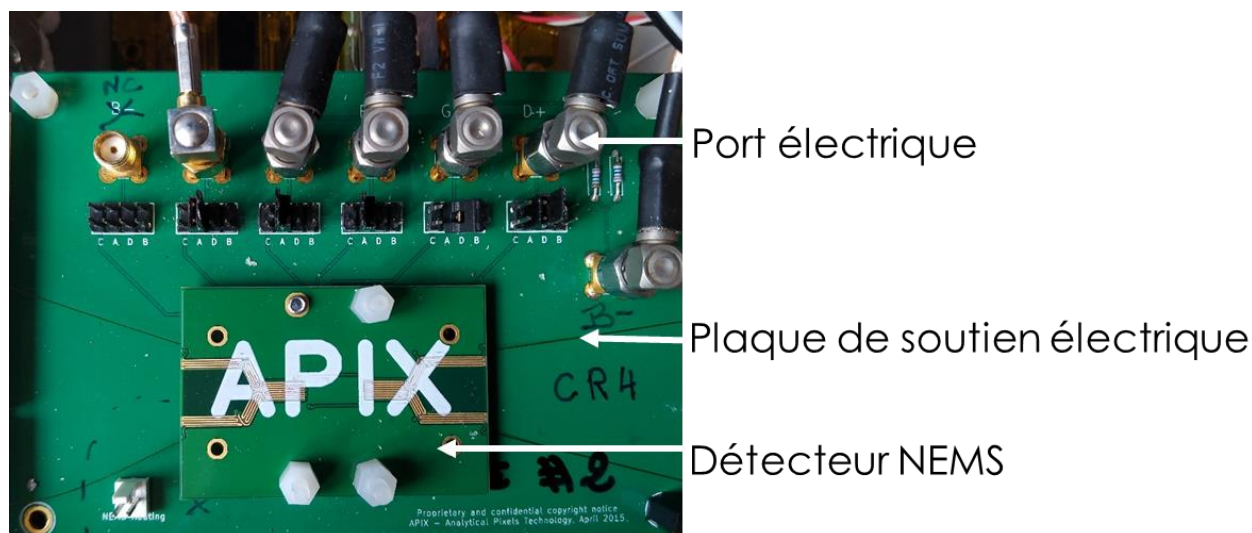


Figure 35 : Photo du manifold du NEMS avec circuit électrique permettant la liaison avec le reste du dispositif instrumental et du détecteur NEMS n°2 au centre de la plaque de soutien.

Chromatographe de laboratoire

Le chromatographe utilisé pour mener à bien ces tests est un CPG Trace 1300 (Thermoscientific) équipé d'un système d'injection split/splitless et d'un FID (Figure 36). Une vanne d'injection est placée avant le système d'injection afin de pouvoir injecter le mélange gazeux dans le système CPG. En effet, afin de pouvoir injecter rapidement des espèces gazeuses en quantité contrôlée, une vanne automatique a été utilisée. Elle est reliée au système d'injection interne au CPG. Le TCD et le NEMS sont placés en série entre la sortie de la colonne et le FID (Figure 367). Pour des raisons pratiques (e.g. encombrement) mais également de risque d'endommagement de certains composants exposés à des températures trop élevées, le dispositif de détection TCD et NEMS est placé en dehors du four du chromatographe. L'ensemble est relié à la colonne et au TCD par des tubes capillaires de 0,25 mm de diamètre interne et d'une trentaine de centimètres de longueur. Les capillaires sont chauffés par un dispositif dédié pour

prévenir la condensation des espèces mais les composés testés restent normalement gazeux à température ambiante du laboratoire. Un enregistrement simultané des signaux détectés par les trois détecteurs est effectué pour mener à bien des comparaisons directes entre les réponses.

Les différents éléments sont reliés avec des tubes capillaires polyimide désactivés (Zebron guard column, 0,25 mm de diamètre) et des unions à faible volume mort Valco.

La colonne utilisée pour les tests est une colonne chromatographique commerciale Agilent DB-5MS de 30 mètres de long, 0,25 mm de diamètre interne et 0,25 μm d'épaisseur de phase. Des tests ont également été effectués avec la micro-colonne MEMS 16/27 précédemment testée.

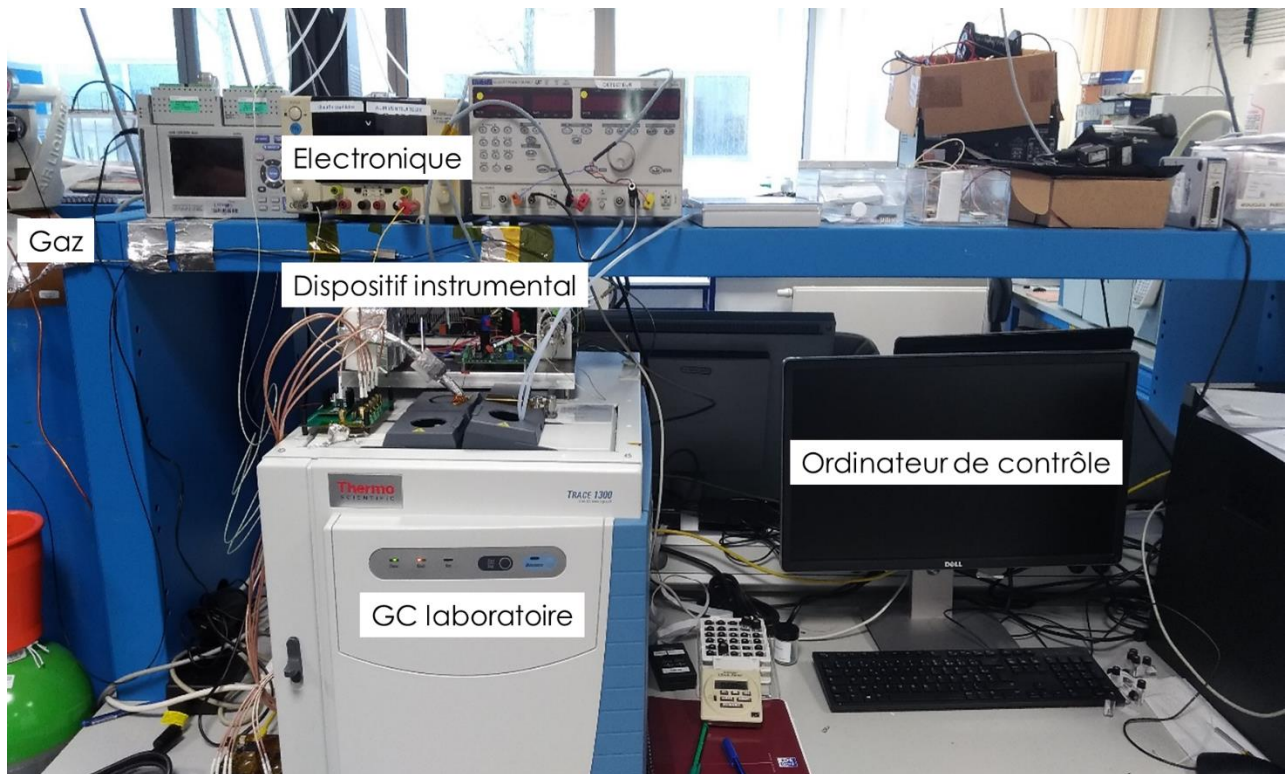


Figure 36: Photo du banc de test comportant l'électronique permettant le fonctionnement du TCD et du NEMS, le CPG Trace et l'ordinateur de contrôle.

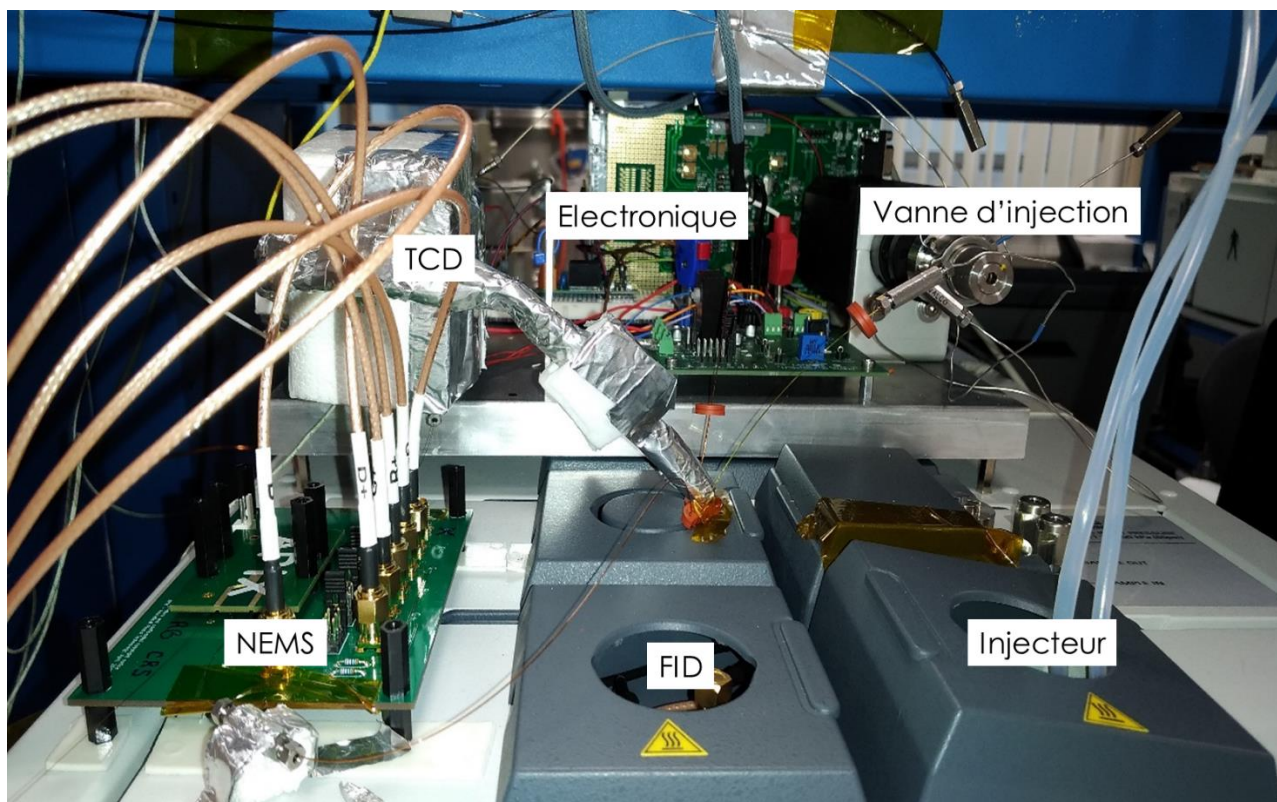


Figure 37 : Photo du système de détection. En arrière-plan, l'électronique et la vanne d'injection relié au CPG. Le TCD dans sa protection thermique et le NEMS relié au CPG par les capillaires désactivés.

Logiciel d'acquisition

Le logiciel de contrôle et d'acquisition des données du TCD a été développé et optimisé au LATMOS avec l'aide de nos collaborateurs de l'ESIEE.

L'électronique de contrôle et d'acquisition du signal du NEMS a été fourni par la société APIX et adapté par des ingénieurs du LATMOS à nos bancs d'essai pour pouvoir visualiser et enregistrer les signaux du TCD et du NEMS sur la même plateforme numérique.

Le logiciel permettant de récupérer les données du FID est le logiciel commercial Xcalibur.

4.2.2.2 Echantillons test et injection

Echantillon

Pour évaluer la répétabilité et la reproductibilité du signal, j'ai utilisé du méthane pur (pureté > 99%) provenant de chez Air Liquide et le mélange méthane/benzène dilué à

1000/500 ppm dans l'hélium de chez Air Liquide (pureté > 99%). Le mélange gazeux utilisé pour l'évaluation des détecteurs est un mélange d'hydrocarbures composé de butane, pentane, hexane, benzène et toluène à 100 ppm dans de l'hélium fabriqué par la société Air Liquide (pureté > 99%).

L'injection des gaz se fait au travers d'une vanne à gaz 6 voies (Valco) sur laquelle une boucle d'injection du volume de mon choix peut être installée. Lors de l'injection, la voie d'échantillonnage est balayée à un débit de $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 5 min avec le gaz échantillon afin d'en évacuer l'air. La vanne est alors activée pour que le volume de la boucle soit injecté dans le flux de gaz vecteur alimentant le chromatographe.

Injection

Par la vanne automatique, j'ai modifié la quantité d'échantillon injectée grâce à différentes boucles d'échantillonnage calibrées en conservant le débit d'échantillonnage constant. J'ai injecté les volumes suivants : 20 μL , 15 μL , 10 μL , 5 μL et 2 μL qui correspondent à une quantité de matière de $2,3\cdot 10^{-6}$ mol, $1,73\cdot 10^{-6}$ mol, $1,15\cdot 10^{-6}$ mol, $5,76\cdot 10^{-7}$ mol, $2,3\cdot 10^{-7}$ mol pour une température de colonne de 40°C et une pression de 3 bars.

4.2.2.3 Mode opératoire

Fonctionnement détecteur

La comparaison des trois détecteurs est déterminée par la sensibilité, la précision, l'exactitude et la linéarité.

La sensibilité est évaluée en déterminant la limite de détection de chaque détecteur, c'est-à-dire la concentration à laquelle les pics n'apparaissent plus sur le chromatogramme, et par le facteur de réponse calculé par le rapport entre l'aire du pic mesuré et la concentration théorique.

L'évaluation de la précision est faite par la répétabilité des résultats. Pour évaluer cette répétabilité, les mesures ont été faites plusieurs fois dans une courte période de temps (le même jour). La précision intermédiaire a été évaluée en faisant les mesures à différents jours (répétabilité interjournalière).

L'exactitude a été étudiée en comparant la concentration des composants. La

différence entre la valeur mesurée et la valeur calculée théorique a été utilisée pour évaluer l'exactitude de la méthode.

La linéarité de la réponse a été évaluée en investiguant le degré de linéarité de la courbe de régression des composants. Celle-ci a été construite en traçant l'air du pic de mesure en fonction de la concentration théorique.

La réponse du détecteur, ou la sensibilité, est donnée à partir :

- de l'évolution de la réponse du détecteur en fonction des conditions (température, paramètres de pilotage, débit de gaz, etc.)
- la forme du pic qui donne le rapport signal sur bruit (amplitude du pic / amplitude du bruit).
- la limite de détection ($H_{\text{pic}}/A_{\text{bruit}} > 3$) qui donne la quantité minimale détectable et permet de quantifier la quantité de matière.
- la courbe d'étalonnage qui permet de déterminer la linéarité (gamme de quantité de matière pour laquelle la réponse est linéaire).

Pour ce faire, j'ai injecté des quantités variant de 20 μL à 2 μL en utilisant une isotherme pour la colonne réglée à 40°C et le TCD à température ambiante, puis et une isotherme de 72°C pour la colonne avec le TCD chauffé à 70°C pour voir l'influence de la température sur les résultats.

Influence de la température sur le signal

Pour estimer l'influence de la température du TCD sur le signal délivré, j'ai effectué une série d'analyses en laissant le TCD en fonctionnement et en faisant varier la température à 30°C, 40°C et 50°C.

Cette influence n'a pas été testé sur le NEMS car le détecteur à notre disposition n'est pas un détecteur capable de changer de température. Il existe un NEMS dont la température peut être variée. Il sera donc intéressant de pouvoir le tester et voir si la température a une influence sur les résultats du NEMS également.

4.3 Résultats et discussions

4.3.1 Impact température

Avant de commencer les tests, il est important de vérifier l'impact de la température sur les résultats. Le FID est un détecteur à haute température dont il est possible de faire varier la température. Dans notre cas, je ne trouve pas nécessaire de faire varier sa température car c'est un détecteur commercial parfaitement intégré à son instrument et isolé thermiquement de son environnement. Pour le TCD et le NEMS, il est possible de faire varier la température avec un système de contrôle que notre équipe a implémenté. Compte tenu que le dispositif d'intégration est également réalisé au laboratoire pour le TCD, et fourni avec le prototype du NEMS par le fournisseur, il est possible que l'isolation thermique ne soit pas parfaite. J'ai donc testé ce paramètre pour estimer son influence sur le signal du TCD essentiellement. Le système de régulation thermique du NEMS que j'ai testés étant limité à une basse température, je n'ai pas travaillé sur ce paramètre pour ce détecteur. Il est cependant intéressant de noter que la société APIX a développé une version haute température du détecteur NEMS qui est en cours d'essai au LATMOS.

4.3.1.1 Influence de la température sur le niveau de fond du signal du TCD

Voyant une importante variation de la ligne de base, j'ai décidé de travailler sur l'impact de la température sur la ligne de base. Pour cela, je fais varier la température à 30°C, 40°C et 50°C.

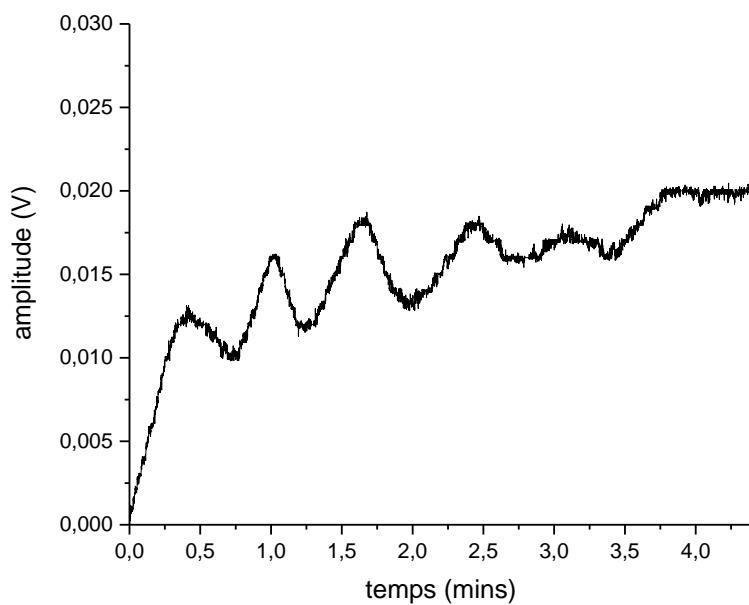


Figure 38 : Chromatogramme de la ligne de base du TCD à 30°C.

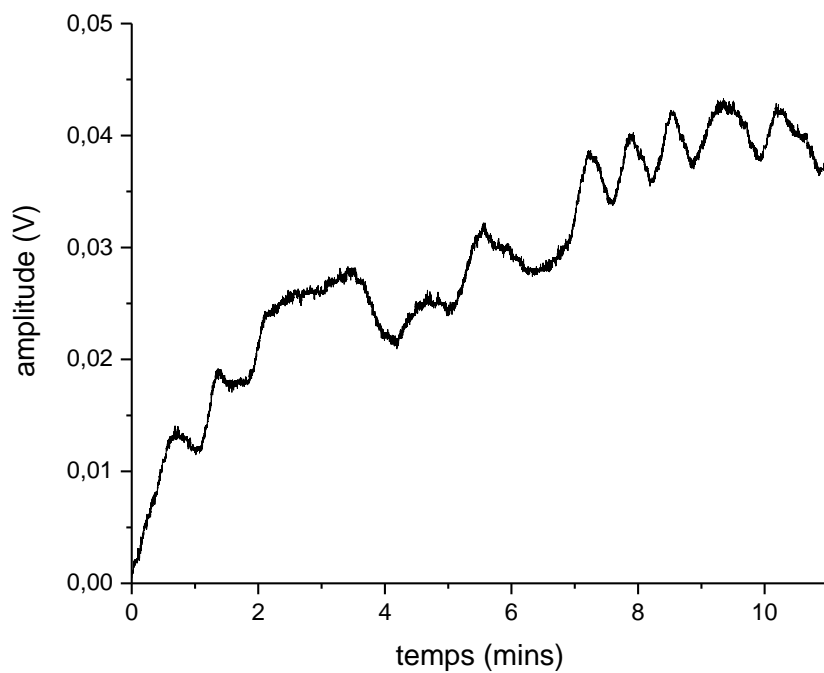


Figure 39 : Chromatogramme de la ligne de base du TCD à 40°C.

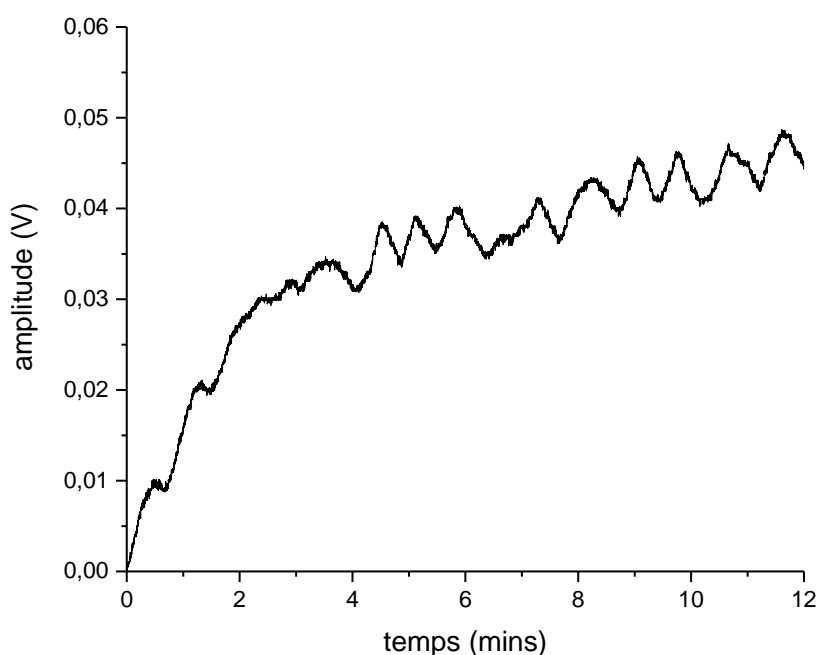


Figure 40 : Chromatogramme de la ligne de base du TCD à 50°C.

Sur les Figures 38 à 40, on constate une augmentation du niveau de fond pendant quelques minutes jusqu'à atteindre un plateau autour duquel on remarque une oscillation de la ligne de base. L'augmentation du niveau de fond correspond à la stabilisation de la température moyenne du détecteur. Les oscillations correspondent au mode de régulation de température, qui consiste à activer et désactiver régulièrement l'alimentation du chauffant du détecteur, pour rester autour de la température de consigne. On note que l'amplitude et la fréquence de ces oscillations varie avec la température. Le Tableau 25 rassemble quelques données quantitatives sur le signal.

	30°C	40°C	50°C
Δ Amplitude (V)	0,01	0,031	0,017
Période (s)	27	33	45

Tableau 11 : Amplitude et période des chromatogrammes des figures 38, 39 et 40.

On constate que si l'amplitude d'oscillation du signal de fond varie avec la température de régulation, l'ordre de grandeur reste le même (i.e. de l'ordre de 0,01 V). Si ces oscillations peuvent influencer la limite de détection, la régularité des oscillations pourrait permettre de filtrer le signal pour aplanir la ligne de base. De plus, nous verrons plus loin que la réponse du détecteur à l'analyse de nos composés est généralement bien plus grande. Il reste que dans le cas du modèle de l'instrument, il faudra prendre en considération ce phénomène et essayer de l'atténuer pour améliorer la limite de détection, notamment en travaillant sur une régulation thermique plus fine.

4.3.1.2 Influence de la température sur la réponse du détecteur

J'ai comparé les données obtenues par les trois détecteurs pour une isotherme à 40°C, un débit de gaz vecteur de 20 ml.min⁻¹ de la colonne et une injection de 20 µL de mélange test. Le détecteur NEMS a été maintenu à température ambiante et le FID à 200°C. Seule la température du TCD a pu être modifiée mais j'ai mené une comparaison de la réponse des 3 détecteurs. Pour le TCD, le débit du mélange échantillon a été fixée à 19,5 ml.min⁻¹ à température ambiante, et de 15,5 ml.min⁻¹ pour le TCD chauffé à 70°C. On obtient les résultats suivants.

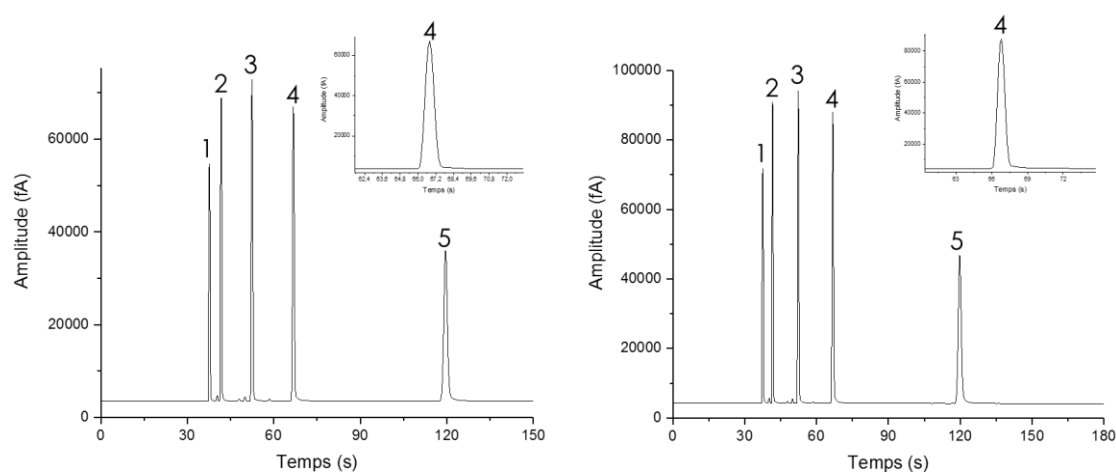


Figure 41 : Chromatogramme du FID de l'injection de 20 µL du mélange d'hydrocarbures pour : à gauche le TCD utilisé à température ambiante, à droite le TCD utilisé à 70°C. Les numéros de 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent mutuellement au butane, pentane, hexane, benzène et toluène.

Index	TCD à température ambiante		TCD à 70°C	
	Aire (V.mins)	Hauteur (V)	Aire (V.min)	Hauteur (V)
1	487	51172	643	67692
2	629	65377	799	86983
3	722	69437	965	90126
4	774	63557	1047	84002
5	818	32493	1106	42909

Tableau 12 : Air et hauteur du mélange d'hydrocarbure représenté par la figure 41.

En ce qui concerne le signal du FID, on constate une augmentation de l'air et de la hauteur des pics entre le TCD à température ambiante et le TCD à 70°C (Tableau 12). Au vu du chromatogramme de la Figure 41, le bruit est négligeable au regard de la hauteur des pics et la forme des pics n'est pas modifiée.

En conclusion, on ne constate pas de variation significative du signal du FID en changeant la température du TCD monté en série.

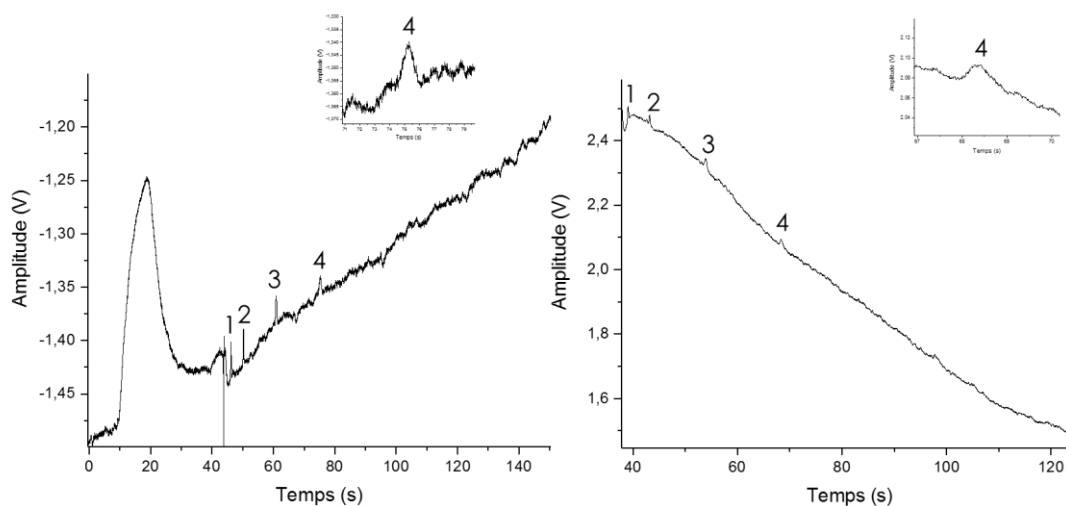


Figure 42 : Chromatogramme du TCD de l'injection de 20 μL du mélange d'hydrocarbure à 40°C pour : à gauche le TCD à température ambiante, à droite le TCD à 70°C. Le pic intense observé au début du chromatogramme de gauche est lié à la perturbation du débit de gaz lors de l'injection. Les numéros de 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent mutuellement au butane, pentane, hexane, benzène et toluène

Index	TCD à température ambiante			TCD à 70°C		
	Aire (V.min)	Hauteur (V)	Bruit (V)	Aire (V.min)	Hauteur (V)	Bruit (V)
1	0,0071	0,036	0,004	0,009	0,043	0,005
2	0,0074	0,031		0,007	0,031	
3	0,0062	0,018		0,018	0,032	
4	0,0066	0,015		0,011	0,021	

Tableau 27 : Aire, hauteur et bruit du mélange d'hydrocarbure représenté par la Figure 42.

En ce qui concerne le TCD, on constate une augmentation de l'air et de la hauteur des pics comme pour le FID (Tableau 27) mais il y a également une augmentation de l'amplitude du bruit de fond. Celui-ci est presque multiplié par deux. En conséquence le rapport signal sur bruit est un peu moins bon à plus haut température (Figure 42). Néanmoins, la réponse reste semblable et l'action de la température peut être considérée comme non significative. Il sera cependant intéressant d'effectuer les mêmes essais avec des espèces ayant des points d'ébullition plus élevés pour voir l'influence possible de leur condensation dans le détecteur.

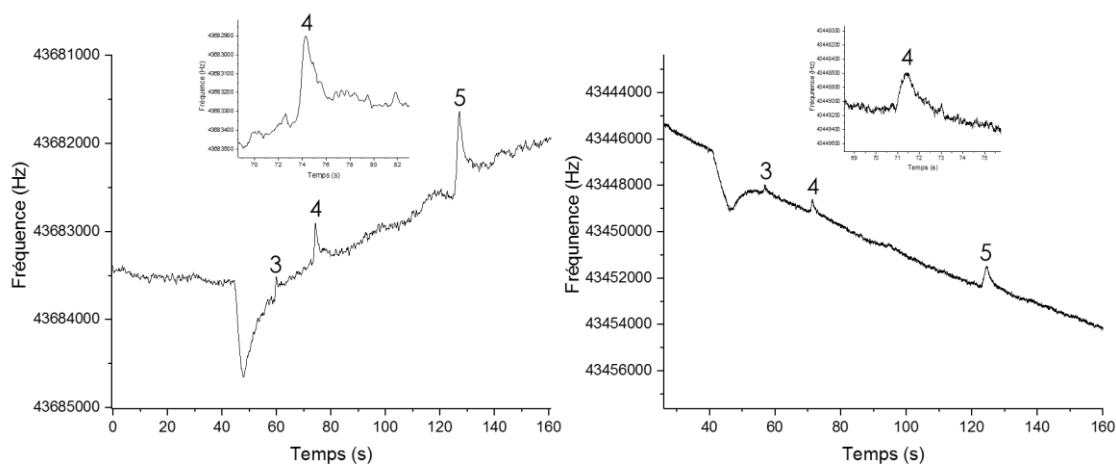


Figure 43 : Chromatogramme du NEMS de l'injection de 20 μL du mélange d'hydrocarbures à 40°C pour : à gauche le TCD à température ambiante, à droite le TCD 70°C. Les numéros de 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent mutuellement au butane, pentane, hexane, benzène et toluène.

Index	TCD à température ambiante			TCD à 70°C		
	Aire (Hz.min)	Hauteur (Hz)	Bruit (Hz)	Aire (Hz.min)	Hauteur (Hz)	Bruit (Hz)
3	103,93	200,68	124,5	311,76	398,50	152,5
4	648,94	524,25		714,72	599,73	
5	1772,31	849,32		2713,31	977,00	

Tableau 13 : Aire, hauteur et bruit du mélange d'hydrocarbure représenté par la Figure 43.

En ce qui concerne le NEMS, on constate des résultats similaires à ceux observés pour le TCD (Tableau 13, Figure 43).

En conclusion, nous pouvons conclure que la température du TCD ne modifie pas de manière significative le signal des 3 détecteurs connectés en série pour les hydrocarbures volatils testés. Il sera cependant nécessaire de voir l'impact de la température du TCD pour des espèces à points d'ébullition plus élevés.

Pour la suite de mes essais, j'ai choisi d'utiliser le TCD à température ambiante.

4.3.2 Comparaison des différents détecteurs

4.3.2.1 Détecteur à ionisation de flamme

Les tests ont été effectués plusieurs fois le même jour ainsi qu'à plusieurs jours d'intervalles. Cela a permis de vérifier la répétabilité des réponses et d'être sûre qu'il n'y a pas de dérive au cours du temps.

Répétabilité

Afin d'avoir la précision sur la mesure, des tests avec le méthane sur une courte période de temps ont été effectués. En effet, six injections de méthane ont été fait sur une période de temps de 20 minutes dans les conditions présentées dans le Tableau 29.

Température de la colonne	40°C
Volume d'échantillon (quantité de matière)	20 µL (1,23 µmol)
Débit de split	10 mL.min ⁻¹
Température du split	200°C
Pression entrée de colonne	300 kPa

Tableau 149 : Conditions d'utilisation pour l'injection de 20 µL de méthane

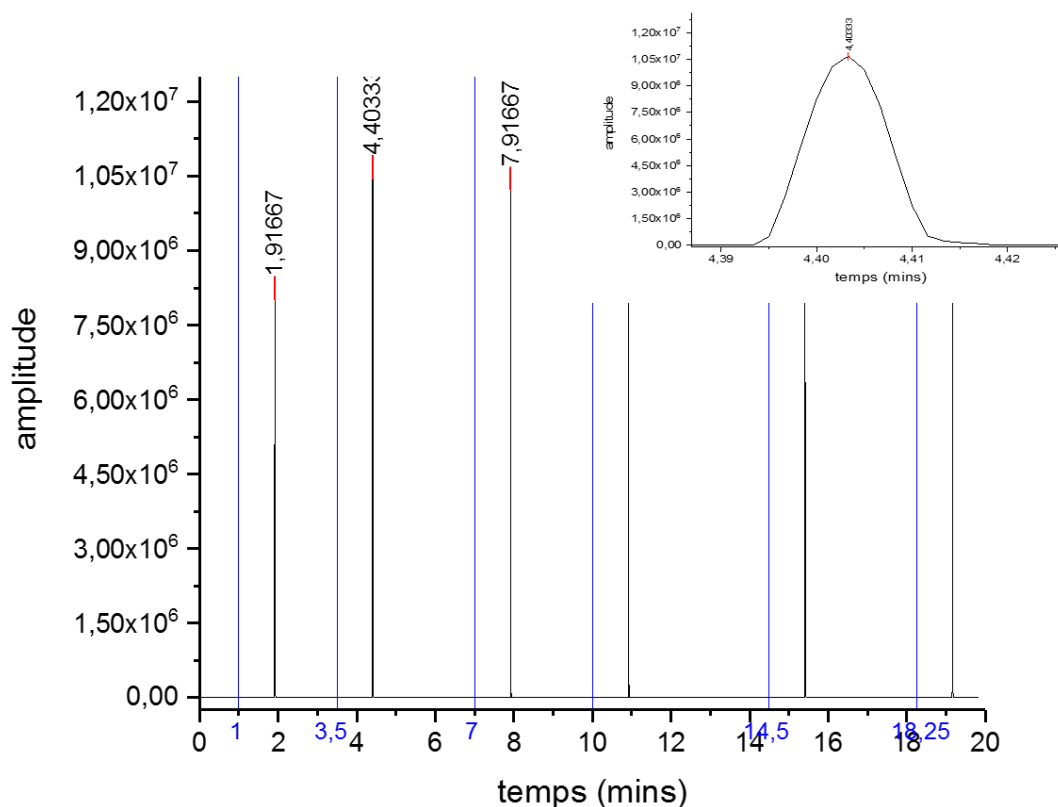


Figure 44 : Chromatogramme enregistré avec le FID montrant les 6 injections successives de 20 μL de méthane. Les lignes bleues représentent les temps d'injection juste après lequel on observe le pic du méthane. La partie en haut à droite montre un zoom du pic à 4,4 min ayant une forme gaussienne.

La Figure 44 montre le chromatogramme obtenu lors des six injections du méthane dans un laps de temps de 20 minutes enregistrées par le FID. Les données du chromatogramme sont répertoriées dans le Tableau 3015. On constate une baisse d'amplitude pour le premier pic. A part cela, on que les résultats obtenus sont constants. Pour les pics 2 à 6, on observe des hauteur, air et largeur à mi-hauteur similaire avec un écart-type de $8,75 \cdot 10^4$, $9,8 \cdot 10^2$ et $2,17 \cdot 10^{-5}$ respectivement. Pour le premier pic, on observe une baisse en amplitude par rapport aux autres pics. Cela peut être dû à un biais d'injection avec la vanne lors de la première analyse. En effet celle-ci est faite manuellement et le temps entre l'ouverture et la fermeture de la vanne peut varier, ce qui a une incidence sur la quantité de matière qui entre dans la vanne et donc l'amplitude et l'air du pic. Cependant, en général, on observe une répétabilité dans

l'injection.

Index	Temps sortie (mins)	Temps d'injection (mins)	Temps rétention (mins)	Hauteur (fA)	Aire (fA.mins)	Largeur à mi-hauteur (mins)
1	1,917	1,00	0,917	8,24E+06	8,33E+04	9,99E-03
2	4,403	3,50	0,903	1,07E+07	1,07E+05	9,92E-03
3	7,917	7,00	0,917	1,04E+07	1,05E+05	9,95E-03
4	10,917	10,00	0,917	1,06E+07	1,07E+05	9,97E-03
5	15,407	14,50	0,907	1,05E+07	1,06E+05	9,93E-03
6	19,163	18,25	0,913	1,05E+07	1,05E+05	9,92E-03

Tableau 3015 : Tableau des données chromatographiques des 6 injections de méthanes de la Figure 44.

On obtient des temps de rétention similaires avec un écart-type de 6.10^{-3} . A chaque injection, le méthane sort à un temps de rétention moyen de 0,91 minutes ce qui correspond à un temps de rétention moyen de $54,0 \pm 0,7$ secondes.

On peut en conclure que la répétabilité est établie pour le FID.

Reproductibilité

J'ai ensuite testé la reproductibilité (répétabilité interjournalière) du FID et pour cela, j'ai utilisé le mélange de méthane/benzène que j'ai injecté deux jours différents dans les mêmes conditions analytiques. Je ne récupère que les données du méthane.

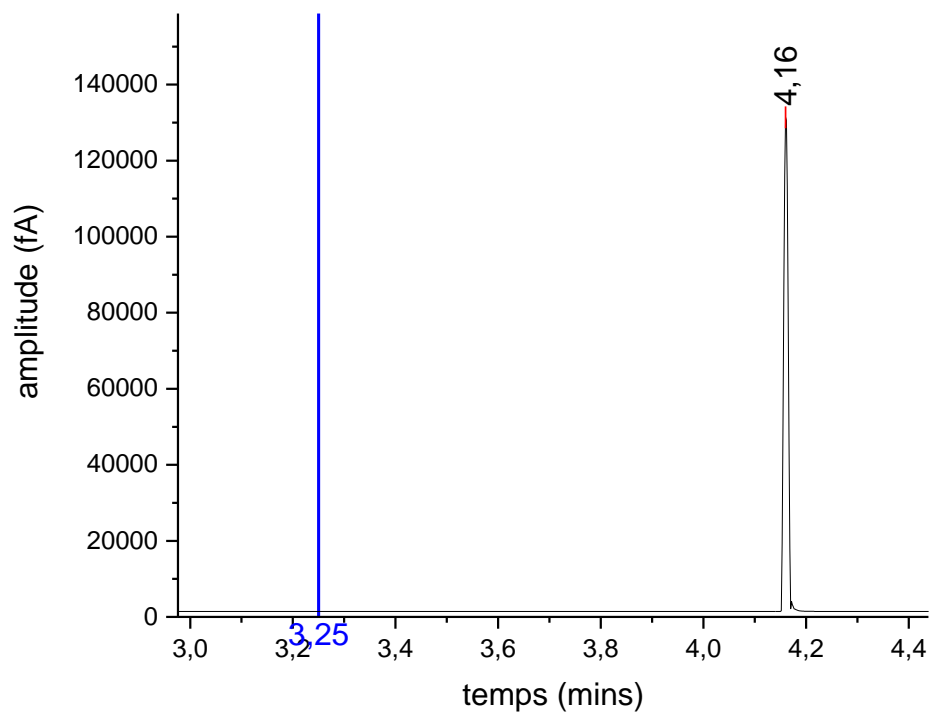


Figure 425 : Chromatogramme du FID montrant le pic de méthane (volume d'injection de 20 μL , température de colonne isotherme de 40°C) le 20/03/2017. La ligne bleue représente le temps de l'injection à 3,25 mins.

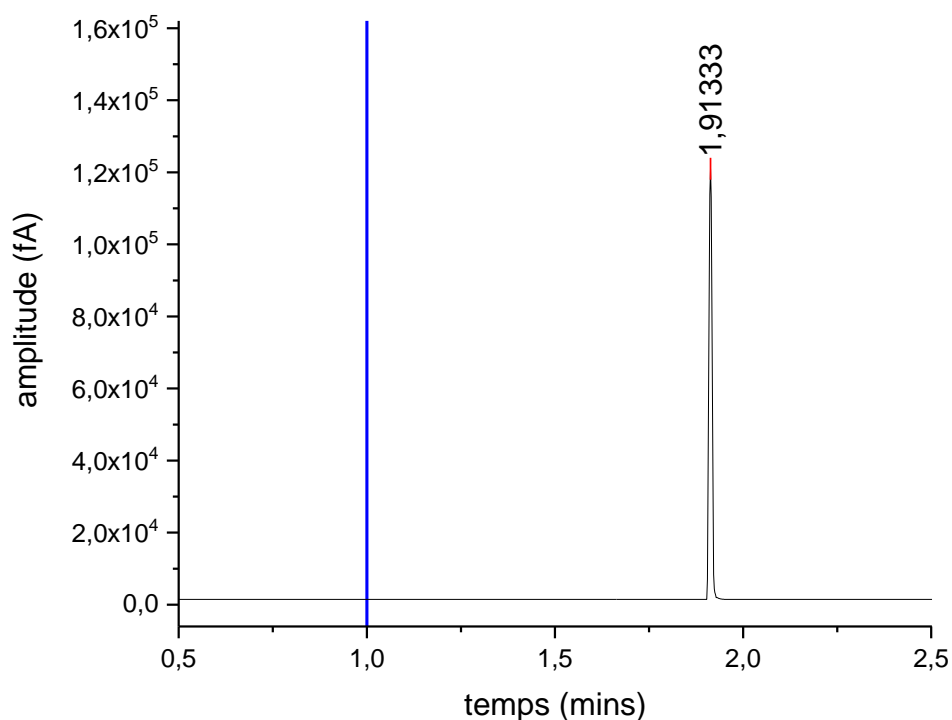


Figure 436 : Chromatogramme du FID montrant le pic de méthane le 21/03/2017. La ligne bleue représente le temps de l'injection à 1 min.

Les Figure 425 et 46 montrent les chromatogrammes obtenus lors de l'injection de 20 μ L de méthane deux jours consécutifs et les données déduites sont listées dans le Tableau 31. On observe que la hauteur des deux est équivalente et que le temps d'élution du méthane est similaire pour le FID. On constate que les résultats obtenus sont constants. En effet pour les deux pics, on observe des hauteur, air et largeur à mi-hauteur similaire avec respectivement un écart-type de $7,38 \cdot 10^3$, 82 et $4,95 \cdot 10^{-5}$. On remarque également une légère hausse d'aire pour le premier pic qui peut être attribuable à l'incertitude sur l'injection. Malgré cela, les données restent constantes d'un jour à l'autre.

On obtient des temps de rétention similaires avec un écart-type de $4,63 \cdot 10^{-3}$. A chaque injection, le méthane sort à un temps de rétention moyen de 0,907 minutes ce qui correspond à un temps de rétention moyen de $54 \pm 0,92$ secondes.

On peut en conclure que la reproductibilité est établie pour le FID. La répétabilité et la reproductibilité des résultats du FID étant établie, on peut en conclure que la précision du FID est avérée.

Date	Temps sortie (mins)	Temps d'injection (mins)	Temps rétention (mins)	Hauteur (fA)	Aire (fA.mins)	Largeur à mi-hauteur (mins)
20/03/2017	4,16	3,25	0,91	129983	1319	0,01
21/03/2017	1,91	1	0,91	119549	1203	0,01

Tableau 31 : Tableau des données des injections du méthane à différentes dates

4.3.2.2 Détecteur à conductibilité thermique

Répétabilité

La répétabilité du TCD a été testée de la même manière que le FID. Les résultats ont été obtenus simultanément avec les conditions expérimentales du Tableau 149.

Pour l'évaluation de la répétabilité, on obtient les résultats suivants.

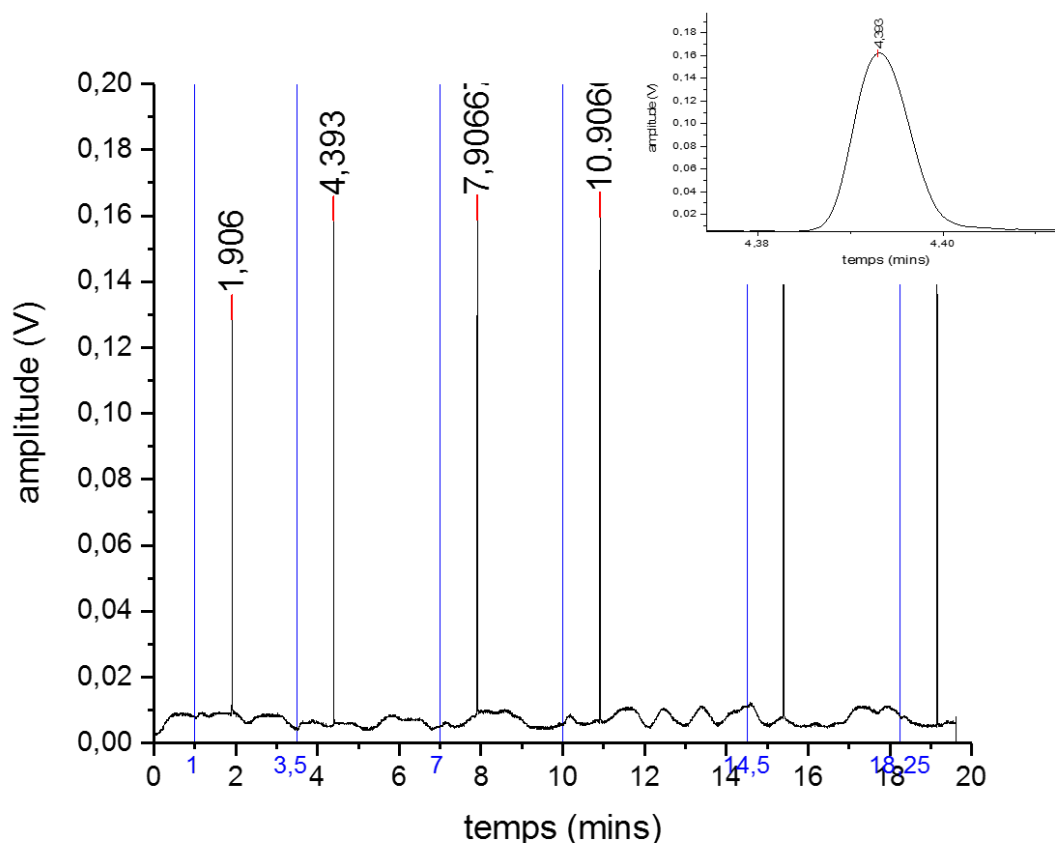


Figure 47 : Chromatogramme enregistré avec le TCD montrant les 6 injections successives de 20 μL de méthane. Les lignes bleues représentent les temps d'injection. La partie en haut à droite montre un zoom du pic à 4,4 min ayant une forme gaussienne

La Figure 47 montre les chromatogrammes obtenus lors de six injections successives du méthane dans un laps de temps de 20 minutes et les données déduites sont listées dans le Tableau 32. On observe que la hauteur des six pics est équivalente et que le temps de rétention du méthane est similaire. On constate que les résultats obtenus sont quasiment constants. En effet pour les pics 2 à 6, on observe des hauteur, air et largeur à mi-hauteur similaire avec un écart-type de $1,44 \cdot 10^{-3}$, $8,37 \cdot 10^{-6}$ et $1,10 \cdot 10^{-5}$ respectivement.

De plus, on peut observer une légère variation de la ligne de base comme observé plus haut, sans doute en raison des variations de température qui influencent énormément le niveau de fond (voir partie 4.3.1).

Index	Temps sortie (mins)	Temps d'injection (mins)	Temps rétention (mins)	Hauteur (V)	Aire (V.mins)	Largeur à mi-hauteur (mins)
1	1,91	1,00	0,91	0,123	9,16E-04	6,86E-03
2	4,39	3,50	0,89	0,157	1,14E-03	6,80E-03
3	7,91	7,00	0,91	0,154	1,12E-03	6,78E-03
4	10,91	10,00	0,91	0,157	1,13E-03	6,78E-03
5	15,40	14,50	0,90	0,155	1,12E-03	6,80E-03
6	19,15	18,25	0,902	0,155	1,13E-03	6,78E-03

Tableau 162 : Tableau des données des 6 injections de méthane de la Figure 47.

On obtient des temps de rétention similaires avec un écart-type de $5,55 \cdot 10^{-3}$. A chaque injection, le méthane sort à un temps de rétention moyen de 0,90 minutes ce qui correspond à un temps de rétention moyen de $54 \pm 0,5$ secondes.

On peut en conclure que la répétabilité est établie pour le TCD.

Reproductibilité

La reproductibilité du TCD a été testée de la même manière que le FID.

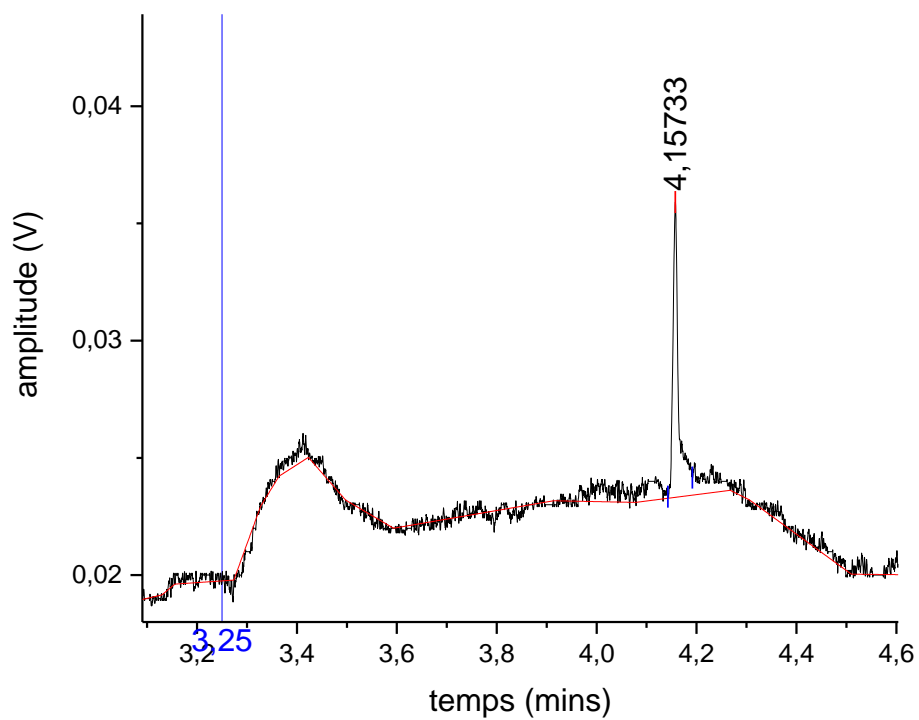


Figure 48 : Chromatogramme du TCD montrant le pic de méthane (volume d'injection de 20 μ L, température de colonne isotherme de 40°C) le 20/03/2017. La ligne bleue représente le temps de l'injection à 3,25 mins.

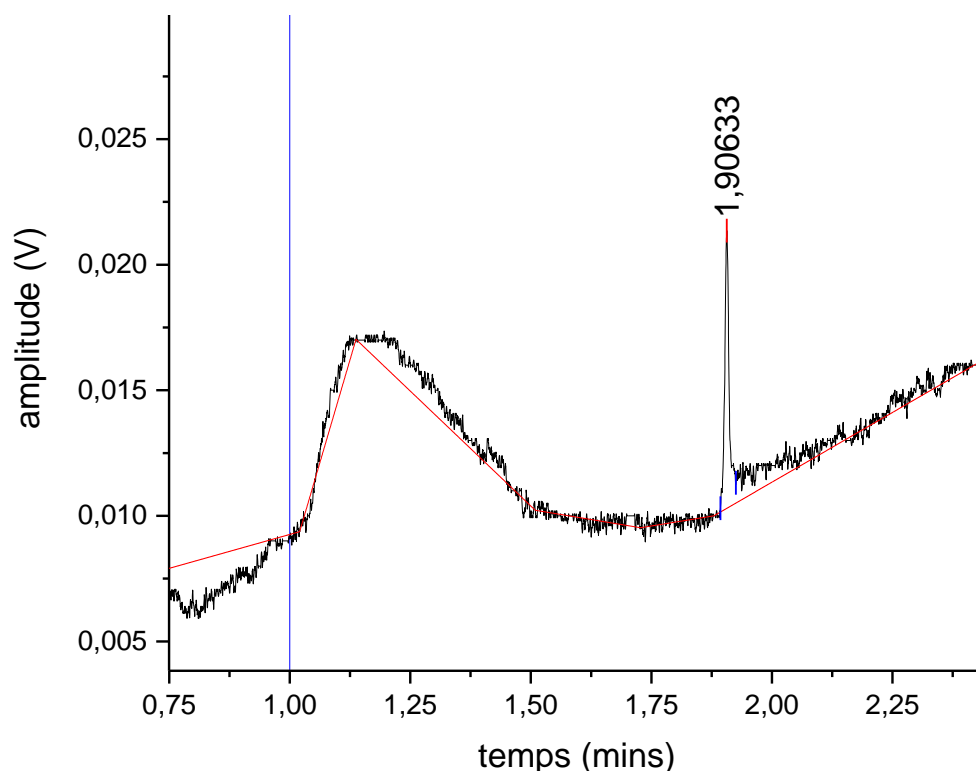


Figure 49 : Chromatogramme du TCD montrant le pic de méthane le 21/03/2017. La ligne bleue représente le temps de l'injection à 1 min

Les Figure et Figure 49 montrent les chromatogrammes obtenus lors de l'injection de 20 μL de méthane deux jours consécutifs et les données déduites sont listées dans le Tableau 173. On observe que la hauteur des deux pics de méthane est équivalente et que le temps d'élution est similaire. On constate que les résultats obtenus sont quasiment constants. On remarque également une légère hausse d'aire pour le premier pic, cependant la ligne de base n'étant pas stable il est difficile de dire si la différence provient du détecteur ou de l'erreur obtenue par la ligne de base.

On obtient des temps de rétention similaires avec un écart-type de $1,25 \cdot 10^{-6}$. A chaque injection, le méthane sort à un temps de rétention moyen de 0,905 minutes ce qui correspond à un temps de rétention moyen de $54 \pm 0,3$ secondes.

Date	Temps sortie (mins)	Temps d'injection (mins)	Temps rétention (mins)	Hauteur (V)	Aire (V.mins)	Largeur à mi-hauteur (mins)
20/03/2017	4,16	3,25	0,91	0,013	1,70E-04	0,0095
21/03/2017	1,91	1	0,91	0,011	1,21E-04	0,0084

Tableau 173 : Tableau des données des injections de méthane à différentes dates

On peut en conclure que la reproductibilité est établie pour le TCD. La répétabilité et la reproductibilité du TCD étant établie, on peut en conclure de la précision des résultats.

4.3.2.3 Détecteur à résonance

Le NEMS ayant été testé bien plus tard que les deux autres détecteurs, j'ai testé ce détecteur avec le mélange d'hydrocarbures (Tableau 34). J'ai injecté à 4 reprises 50 μL du mélange avec la température de la colonne maintenue à 60°C et le débit d'échantillonnage à 16 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les injections ont été fait à 0,07, 2,5, 5,53 et 7,62 mins.

Température de la colonne	60°C
Volume d'échantillon (quantité de matière)	20 μL (1,25 μmol)
Débit de split	10 ml/min
Température du split	200°C
Pression entrée de colonne	300 kPa

Tableau 34 : Conditions d'utilisation pour l'injection de 20 μL du mélange d'hydrocarbures à un isotherme de 60°C.

Répétabilité

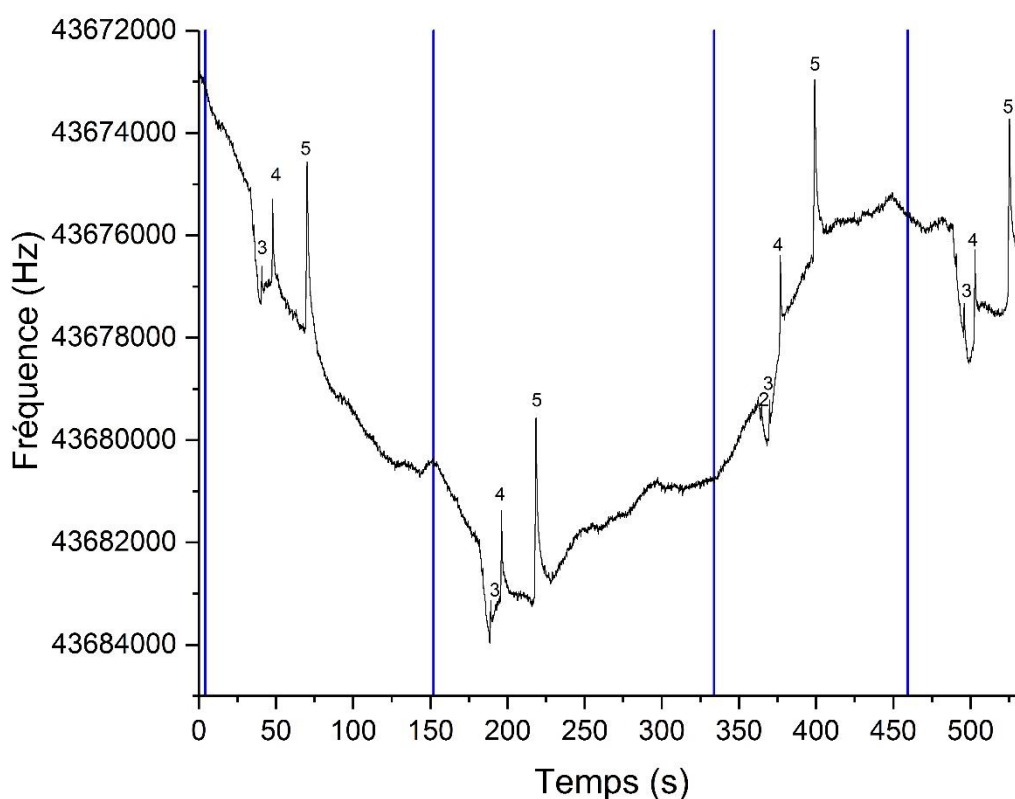


Figure 50 : Chromatogramme du NEMS montrant les 4 injections du mélange d'hydrocarbures. Les lignes bleues représentent les temps d'injections de 4,2 – 152,1 – 333,9 et 459,3 secondes. Les numéros de 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent mutuellement au butane, pentane, hexane, benzène et toluène

Pour une question de praticité, je vais comparer les données du benzène. Celui-ci ayant la hauteur la plus grande et étant le plus séparé des autres pics, il semble être le plus simple à utiliser.

La Figure 50 montre les chromatogrammes obtenus lors de quatre injections successives du mélange d'hydrocarbures dans un laps de temps de 10 minutes et les données déduites sont listées dans le Tableau 35. On constate que la hauteur des quatre pics du benzène est équivalente et que le temps de rétention est similaire.

De plus, on peut observer une forte variation de la ligne de base, montrant la forte influence de la température sur la ligne de base.

Index	Temps sortie (mins)	Temps d'injection (mins)	Temps rétention (mins)	Hauteur (Hz)	Aire (Hz.mins)	Largeur à mi-hauteur (mins)
2	1,17	0,07	1,10	3363	133,75	0,024
3	3,64	2,50	1,14	3588	157,53	0,025
4	6,65	5,53	1,12	3384	97,97	0,022
5	8,75	7,62	1,13	3385	118,03	0,024

Tableau 185 : Tableau des données des 4 injections de benzène de la Figure 50. Les numéros de 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent mutuellement au butane, pentane, hexane, benzène et toluène

On obtient des temps de rétention similaires avec un écart-type de $1,79 \cdot 10^{-2}$. A chaque injection, le méthane sort à un temps de rétention moyen de 1,12 minutes ce qui correspond à un temps de rétention moyen de $66,0 \pm 0,3$ secondes.

On peut en conclure que la répétabilité est établie pour le NEMS.

Reproductibilité

Pour tester la reproductibilité, j'ai injecté 15 μL du mélange d'hydrocarbures à 100 ppm deux jours consécutifs, le 17/01/2018 et 19/01/2018.

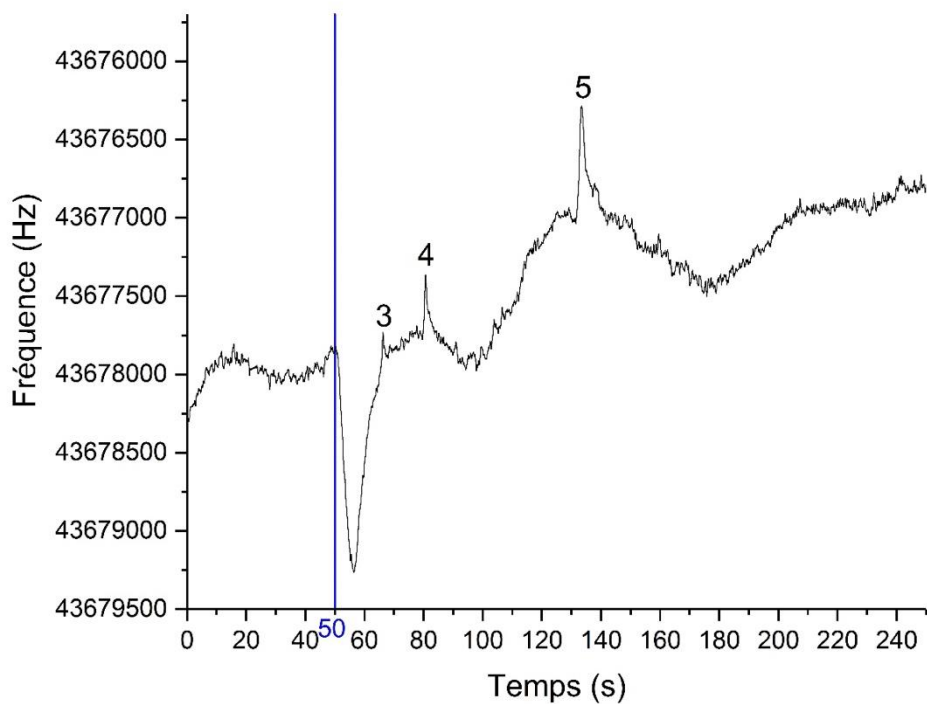


Figure 51 : Chromatogramme du NEMS montrant le mélange d'hydrocarbure (volume d'injection de 15 μ L et colonne maintenue en isotherme à 40°C) le 17/01/2018. La ligne bleue représente le temps de l'injection. Les numéros de 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent mutuellement au butane, pentane, hexane, benzène et toluène

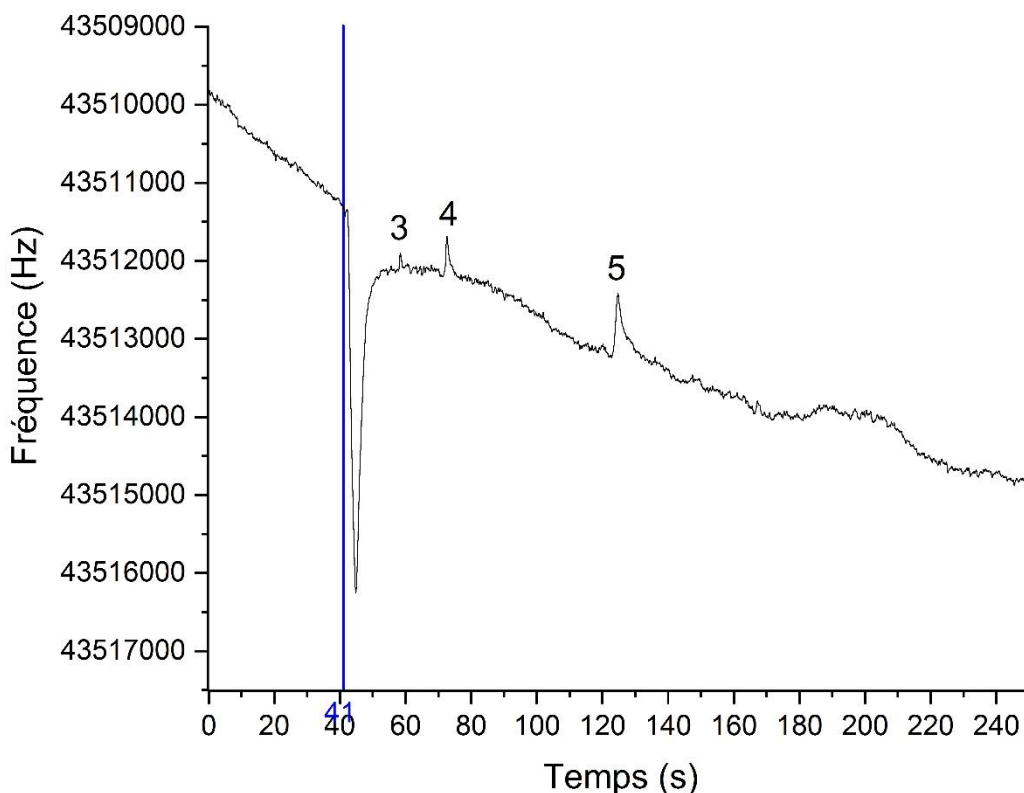


Figure 52 : Chromatogramme du NEMS montrant le mélange d'hydrocarbure (volume d'injection de 15 μL et colonne maintenue en isotherme à 40°C) le 19/01/2018. La ligne bleue représente le temps d'injection. Les numéros de 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent mutuellement au butane, pentane, hexane, benzène et toluène

Les Figure et 52 montrent les chromatogrammes obtenus lors de l'injection de 15 μL du mélange d'hydrocarbures deux jours consécutifs et les données déduites sont listées dans le Tableau 196. On observe que la hauteur des deux pics de benzène est équivalente et que le temps d'élution du benzène est similaire. On constate que les résultats obtenus sont quasiment constants. On obtient des temps de rétention similaires avec un écart-type de $3,89 \cdot 10^{-3}$. A chaque injection, le benzène sort à un temps de rétention moyen de 1,39 minutes ce qui correspond à un temps de rétention moyen de $83 \pm 0,7$ secondes.

Date	Temps sortie (mins)	Temps d'injection (mins)	Temps rétention (mins)	Hauteur (Hz)	Aire (Hz.mins)	Largeur à mi-hauteur (mins)
17/01/2018	2,22	0,83	1,39	726	41,50	0,034
19/01/2018	2,08	0,68	1,40	818	42,20	0,035

Tableau 196 : Tableau des données du benzène à différentes dates.

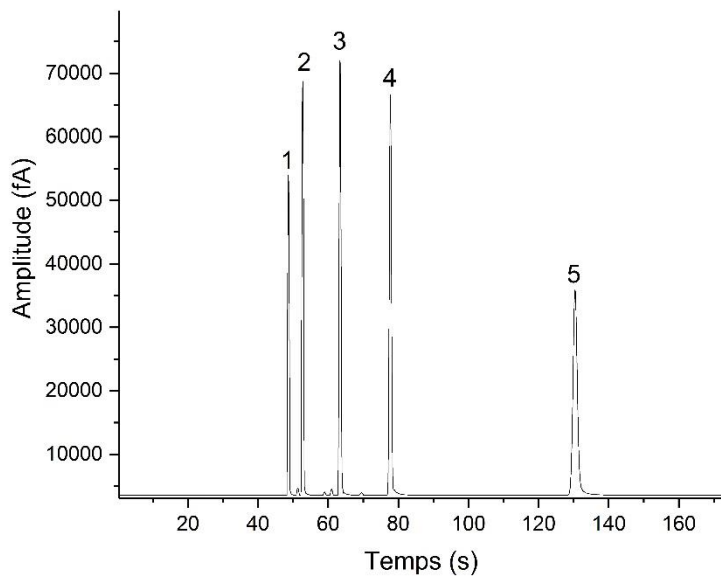
On peut en conclure que la reproductibilité est établie pour le NEMS. La répétabilité et la reproductibilité du NEMS étant établie, on peut en conclure de la précision des résultats.

4.3.3 Etude qualitative

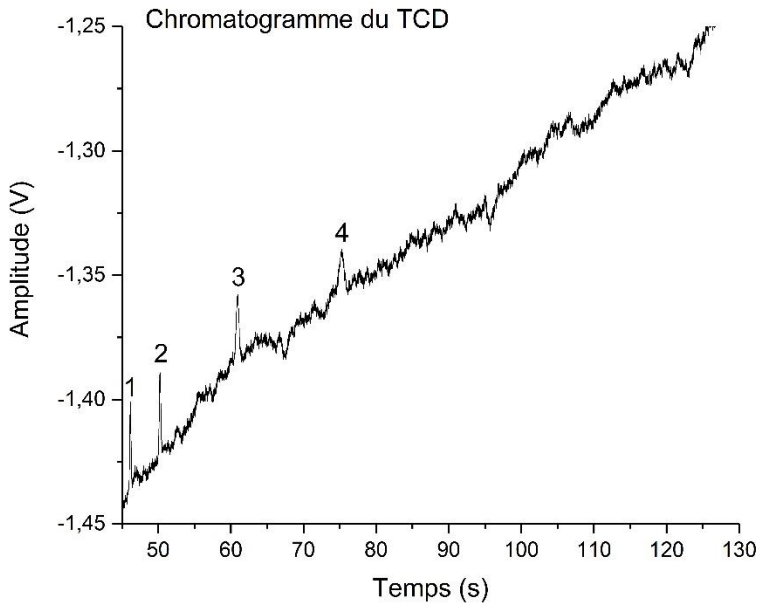
4.3.3.1 Temps de rétention

Nous avons comparé les temps de rétention obtenus avec les 3 détecteurs. Si celui-ci ne doit pas dépendre de la nature du détecteur, j'ai regardé l'influence potentielle de leur connexion en série. De manière arbitraire, j'ai décidé de comparer les données des trois détecteurs pour une injection de 20 μ L d'hydrocarbures. Les chromatogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 53 et les principaux résultats dans le Tableau 37.

Chromatogramme du FID



Chromatogramme du TCD



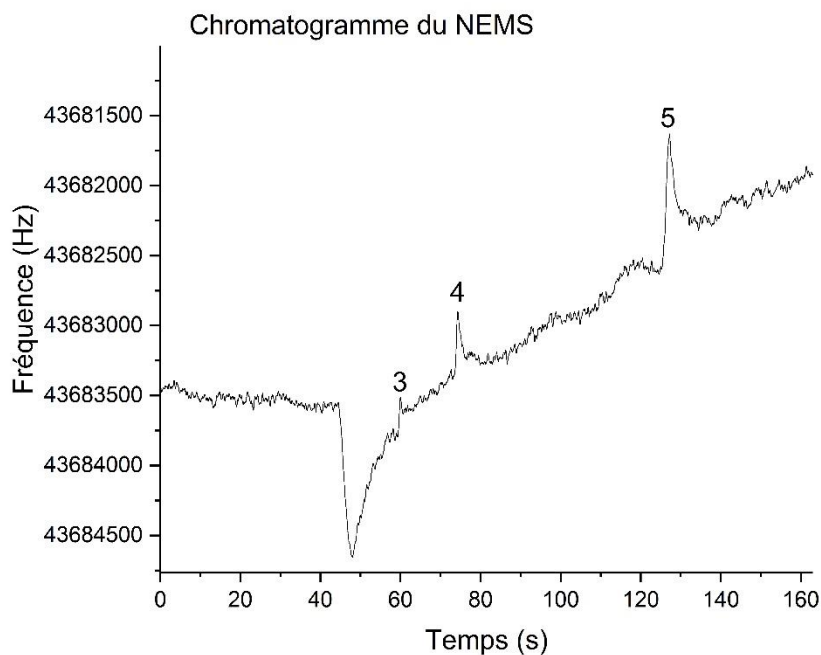


Figure 53 : Chromatogrammes des trois détecteurs pour une injection de 20 μL du mélange d'hydrocarbures avec la colonne conservée à 40°C isotherme et un débit de gaz vecteur de 20 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Les numéros de 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent mutuellement au butane, pentane, hexane, benzène et toluène

Index	FID	TCD	NEMS
1	48,70	44,95	NA
2	52,70	49,04	NA
3	63,40	59,73	59,98
4	77,70	74,14	74,32
5	130,40	NA	127,20

Tableau 207 : Tableau des temps de rétention en secondes des chromatogrammes de la Figure 53. Les numéros de 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent mutuellement au butane, pentane, hexane, benzène et toluène

On observe des temps de rétention similaires, le décalage provenant des capillaires de connexion mis en place entre les détecteurs et leur temps de parcours. On constate également la non observation du toluène par le TCD et celles des butane et pentane

par le NEMS, en raison des différences de réponses des détecteurs pour ces espèces chimiques.

4.3.3.2. Linéarité de la réponse

J'ai évalué la linéarité de la réponse des détecteurs. Pour cela j'ai effectué des injections de mélange test pour différents volumes d'injection et reporté l'évolution de la surface des pics obtenues en fonction de la quantité injectée. On obtient les résultats reportés dans les Tableaux 38 et 39.

Volume injecté (µL)	Quantité de matière du pentane (µmol)	Quantité de matière du benzène (µmol)	Quantité de matière du toluène (µmol)
20	0,27	0,25	0,21
15	0,21	0,19	0,16
10	0,14	0,13	0,11
5	0,07	0,06	0,05
2	0,03	0,03	0,02

Tableau 218 : Tableau des quantités de matières injectés pour chaque volume testé.

Volume injecté (μL)	Air FID (fA^3)	Air TCD (10^{-5} V^3)	Air NEMS (Hz^3)
20	768,48	744,00	1852,16
20	766,09	820,00	1739,27
15	820,65	858,00	2868,08
15	806,13	704,00	2278,22
10	377,85	293,00	1071,62
10	374,82	372,00	911,30
10	374,46	163,00	1155,55
5	232,25	218,00	552,21
5	232,16	205,00	366,30
2	125,16	0,00	0,00
2	123,97	0,00	0,00

Tableau 229 : Tableau des données utilisées dans la Figure 54.

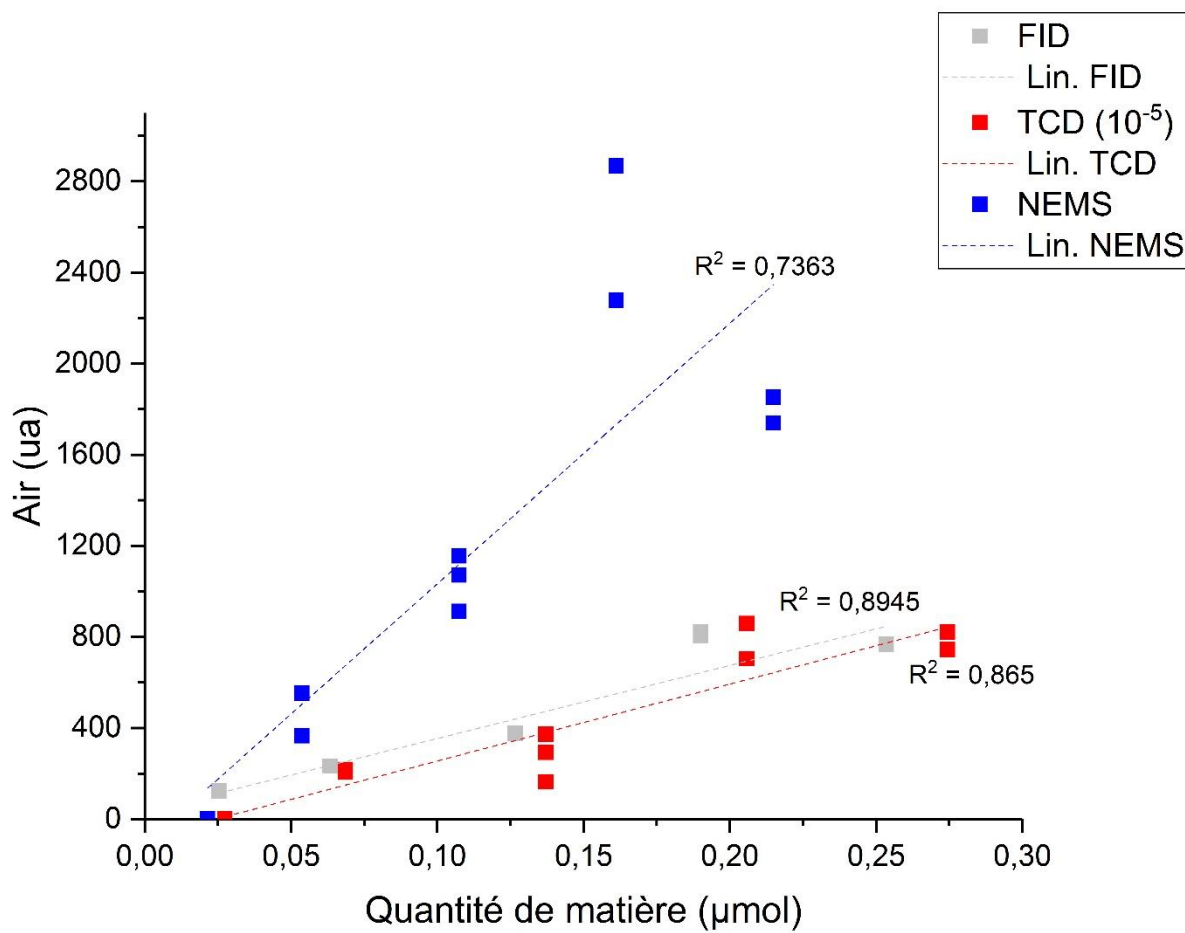


Figure 54 : Linéarité des trois détecteurs avec leur courbe de tendance et leur coefficient de détermination R^2 .

La Figure 54 montre l'évolution de l'aire des pics en fonction de la quantité injectée. Une courbe linéaire a été ajustée afin d'estimer la linéarité de la réponse. Pour que les courbes des trois détecteurs apparaissent sur le même graphe, j'ai multiplié les valeurs du signal du TCD par 10^5 .

Afin d'avoir des valeurs correctes, j'ai décidé d'utiliser les données du benzène pour le FID, le pentane pour le TCD et le toluène pour le NEMS. J'ai basé ce choix sur la forme des pics. En effet pour le FID, n'importe quel pic peut être utilisé car tous les pics ont une forme gaussienne et se détachent de la ligne de base. Pour le TCD, c'est le pentane qui se détache le plus du bruit et qui a la forme la plus gaussienne. De même avec le toluène pour le NEMS.

Pour les détecteurs, on obtient des valeurs du coefficient de détermination R^2 de

0,89 pour le FID, de 0,87 pour le TCD et de 0,74 pour le NEMS. On constate une forte ressemblance des courbes pour le FID et le TCD à 10^5 et une courbe avec une pente plus importante pour le NEMS. La corrélation est donc satisfaisante et la linéarité prouvée pour les 3 détecteurs. La limite de ce test est qu'il est limité à un ordre de grandeur sur la quantité injectée en raison du dispositif expérimental utilisé. Il faudra pour des essais ultérieurs, utiliser un dispositif d'injection plus adapté pour explorer une plus grande gamme de quantités injectées. Cela permettrait de savoir si le TCD pourrait être complémentaire du NEMS pour les grandes quantités injectées si ce dernier sature plus rapidement son signal, comme pour le spectromètre de masse par exemple.

On peut donc conclure que les détecteurs ont une réponse linéaire dans l'intervalle d'injection de 2 à 20 μL .

4.3.4 Etude quantitative

4.3.4.1 Limites de détection et de quantification

Afin que les pics soient différenciés du bruit, on veut que le rapport signal sur bruit soit supérieur à 3.

Pour cela, j'ai calculé le rapport signal sur bruit pour le TCD avec le pentane et le NEMS avec le toluène (Tableau 40). J'ai décidé d'utiliser le pentane pour le TCD, car il s'agit du pic de composé le mieux définit pour le TCD, celui-ci étant plus compétant pour les composés les plus légers. De la même manière pour le NEMS, le toluène est le pic de composé le mieux définit étant le composé le plus lourd du mélange.

Injection de 5 μL		Injection de 10 μL	
S_{TCD}/B	S_{NEMS}/B	S_{TCD}/B	S_{NEMS}/B
1,76	2,38	3,51	3,54

Tableau 40 : Résultats du signal sur bruit pour le TCD et le NEMS pour une injection de 5 μL et de 10 μL du pentane et du toluène pour respectivement le TCD et le NEMS.

Afin de calculer la limite de détection et de quantification, j'utilise les formules de Magnusson, B. (2014). Pour calculer la moyenne arithmétique, j'utilise les aires des pics pour l'injection à 10 µL étant l'injection ayant un signal sur bruit supérieur à 3.

Pour le FID, on utilise l'air des pics du benzène de manière arbitraire, on obtient les résultats suivants :

$$\bar{x} = \frac{374,46+374,82+377,85}{3} = 375,71 \text{ fA.min}$$

$$s = \sqrt{\frac{(374,46-375,71)^2+(374,82-375,71)^2+(377,85-375,71)^2}{2}} = 1,86 \text{ fA.min}$$

$$LD = 3 \times 1,86 = 5,59 \text{ fA.min}$$

$$LQ = 10 \times 1,86 = 18,62 \text{ fA.min}$$

De la même manière, je fais les calculs pour le TCD et le NEMS. J'obtiens les résultats regroupés dans le Tableau 41.

Détecteur	\bar{x} (X*.min)	s	LD (X*.min)	LQ (X*.min)
FID (fA ³)	375,71	1,86	5,59	18,62
TCD (V ³)	0,00276	0,00113	0,00339	0,0113
NEMS (Hz ³)	1046,18	124,11	372,32	1241,06

Tableau 41 : Valeurs des limites de détection et de quantification des détecteurs FID, TCD et NEMS calculées respectivement à partir des airs de benzène, pentane et toluène à une injection de 10µL. * :X représente l'unité de mesure du signal de chaque détecteur respectif)

A partir des Tableaux 38, 39 et 41 on peut en déduire que le TCD à une limite de détection pour une quantité de matière injectée supérieure à 0,14 µmol et une limite de quantification pour une quantité de matière supérieure à 0,27 µmol. Pour le NEMS, on obtient une limite de détection pour une quantité de matière de 0,05 µmol et une limite de quantification pour une quantité de matière injectée entre 0,11 µmol et 0,16 µmol.

On obtient des limites de détection et de quantification supérieures à celles du FID

qui sont inférieures à 0,03 μmol . Cependant ces résultats sont extrêmement prometteurs pour un premier essai.

4.3.4.2 Sensibilité

On calcule la sensibilité comme étant la pente de la courbe de linéarité (courbe de tendance) des détecteurs.

J'utilise deux points de la courbe et je calcule la pente. J'obtiens une sensibilité pour le FID de 3333 $\text{fA}^3/\mu\text{mol}$, pour le TCD 3333 $\text{V}^3/\mu\text{mol}$ et pour le NEMS 11429 $\text{Hz}^3/\mu\text{mol}$.

On constate une sensibilité similaire pour le FID et le TCD et une sensibilité plus élevée pour le NEMS.

4.3.5 Observations techniques

4.3.5.1 Mise à zéro

Les différents détecteurs n'étant pas mis en route au même moment en raison de leur démarrage manuel, il faut faire la mise à zéro des chromatogrammes obtenus avec les 3 détecteurs.

La mise à zéro se fait principalement sur le TCD et le NEMS, ces deux détecteurs étant mis en route en amont du FID pour les réglages. Il faut prendre en compte les temps auxquels l'injection s'est faite pour les trois détecteurs puis faire la soustraction du temps indiqué pour obtenir le temps à zéro correspondant au temps d'injection.

4.3.5.2 Récupération des données

La température altérant la ligne de base des signaux des détecteurs, il est difficile de récupérer les données sur le chromatogramme tel quel. J'ai donc procédé à des corrections de ligne de base par traitement du signal brut. Les 2 principales méthodes utilisées ont été le redressement de la dérive moyenne, et le moyennage du signal par l'établissement d'une moyenne glissante. Ce traitement permet d'obtenir des résultats tel que l'exemple suivant de la Figure 55.

De plus, le signal étant à certains moment très important, je suis passée par une phase de lissage de la courbe afin de mieux observer les pics.

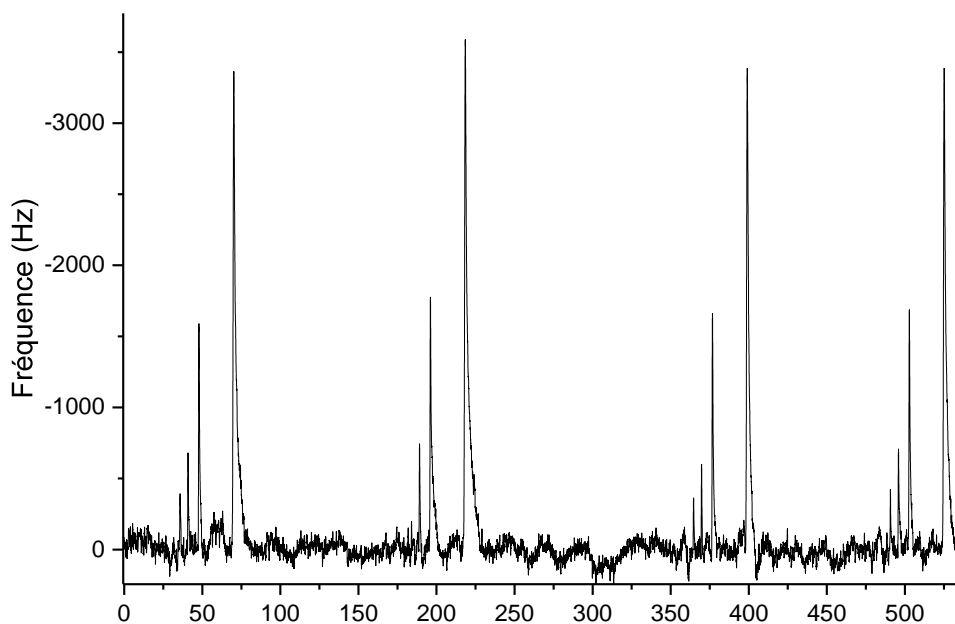


Figure 55 : Exemple de lissage de courbe d'un chromatogramme obtenus avec le NEMS qui permet de mettre la ligne de base droite.

4.3.5.3 Optimisation des détecteurs

Pour optimiser les détecteurs, il faut d'abord isoler le TCD car il est extrêmement sensible à la température environnante.

En ce qui concerne le NEMS, il existe un NEMS à haute température qui devrait améliorer la sensibilité et stabiliser la ligne de base.

4.4 Conclusion

Pour conclure, cette partie a permis de développer et tester deux différents types de détecteur, le TCD et le NEMS avec le FID comme détecteur de référence. On peut constater un bon fonctionnement des puces MEMS de détection, que ce soit la forme des pics, leur hauteur ou les temps de rétention. On constate une meilleure détection des composés de poids lourds pour le NEMS et inversement pour le TCD. Il semble donc intéressant pour les développements à venir d'utiliser en série le TCD et le NEMS qui seront complémentaires dans la détection et la quantification d'une large gamme de composés pouvant être contenus à des concentrations très variables dans le mélange. L'amélioration du contrôle de la température de ces composants devra

également être menée pour stabiliser la ligne de base et limiter le bruit de fond. Enfin, il sera intéressant de comparer ces détections avec celle d'un spectromètre de masse auquel ces détecteurs pourraient être couplés dans le domaine spatial.

Si ce travail ambitieux a été retardé à plusieurs reprises par des problèmes techniques, l'étude de ces détecteurs se prolonge actuellement et une amélioration significative des performances du détecteur NEMS ont été obtenues. Ces essais et optimisations vont se prolonger dans les années à venir mais le travail que j'ai mené a d'ores et déjà montré notre capacité à développer des composants performants et adaptés à la chromatographie spatiale.

Table des matières 5

<u>CHAPITRE 5 : DEVELOPPEMENT D'UN PREMIER PROTOTYPE DE MICRO-GC A BASE MEMS</u>	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.4
<u>5.1 Introduction</u>	Error! Bookmark not defined.4
<u>5.2 Matériels et méthodes</u>	Error! Bookmark not defined.5
<u>5.2.1 Composants analytiques du chromatographe MEMS</u>	Error! Bookmark not defined.5
<u>5.2.2. Prototype opérationnel et banc d'essai</u>	Error! Bookmark not defined.7
<u>5.2.3. Echantillons de test</u>	Error! Bookmark not defined.9
<u>5.3 Résultats et discussions</u>	Error! Bookmark not defined.9
<u>5.3.1 Validation pas à pas du bon fonctionnement du prototype</u>	Error! Bookmark not defined.9
<u>5.3.1.1 Détecteurs</u>	16060
<u>5.3.1.2 Colonne chromatographique</u>	16262
<u>5.3.1.3 Piège d'injection</u>	1644
<u>5.3.2 Comparaison aux éléments seuls</u>	Error! Bookmark not defined.5
<u>5.3.2.1 Etude de répétabilité</u>	1655
<u>5.3.2.2 Etude de débit du gaz vecteur et de la vitesse optimale</u>	1733
<u>5.3.3 Observations techniques</u>	Error! Bookmark not defined.5
<u>5.3.3.1 Optimisation de la sensibilité</u>	1755
<u>5.3.3.2 Nouvelle interface de connexion</u>	1766
<u>5.4 Conclusion</u>	Error! Bookmark not defined.6

Chapitre 5 : Développement d'un premier prototype de micro-GC à base MEMS

5.1 Introduction

La technologie utilisée en chromatographie en phase gazeuse spatiale est basée sur l'assemblage de composants discrets (tubes remplis d'adsorbants chimiques pour les pièges d'injection, colonnes chromatographiques pour la séparation moléculaire et un catharomètre miniature pour la détection) reliés par un circuit pneumatique composé de tubes et de vannes pour contrôler la circulation et la distribution du gaz dans l'instrument. Cela demande un budget en ressources important avec une masse de 1 à

2 kg, une puissance électrique moyenne consommée de 30 à 60 W, un temps d'analyse de 10 à 60 min par cycle d'analyse et un encombrement de quelques dizaines de centimètres cube.

Au travers du travail présenté précédemment, j'ai mis en évidence l'existence de composants discrets performants à base de technologie MEMS qui pourraient être utilisés pour former un chromatographe complet. Pour ce faire, il est nécessaire de les assembler de manière adaptée afin d'obtenir un instrument complet aux performances analytiques optimales. Ceci ne peut se faire avec des connectiques utilisées pour des composants classiques car leur volume doit rester du même ordre de grandeur que celui des composants pour ne pas diminuer les performances de ces derniers.

L'objectif de cette partie est donc de développer une première version du prototype d'un chromatographe à base MEMS en considérant dans la mesure du possible les problématiques liées à l'intégration d'un instrument spatial.

5.2 Matériels et méthodes

5.2.1 Composants analytiques du chromatographe MEMS

Le prototype de CPG miniature (Figure 56) devant fonctionner comme un CPG de laboratoire, il sera composé des éléments suivants :

- une platine de mise en circulation permettant la mise en communication des différents éléments discrets composant le CPG, et de répondre au besoin de minimisation des volumes morts requis pour optimiser la performance du système analytique.

- une vanne d'injection pour l'introduction des composés gazeux étalons dans le système afin de tester les performances analytiques.

- un piège d'injection permettant la focalisation et/ou la concentration des composés gazeux injectés dans le système, ainsi que leur injection dans la colonne d'analyse. Le piège MEMS sélectionné parmi ceux testés auparavant a les caractéristiques suivantes :

- Nature de l'adsorbant : Tenax® TA
- Volume du piège : 27,4 µL

- Granulométrie : 60 – 80 mesh (0,15 – 0,25 mm)
- une colonne chromatographique séparant individuellement l'ensemble des espèces chimiques présentes dans le mélange analysé :
 - Type de phase : PDMS
 - Longueur : 5 m
 - Diamètre interne : 123 μm x 120 μm
- un détecteur en sortie de colonne permettant la détection et l'enregistrement du signal scientifique lié à l'élution des composés gazeux analysés. Il s'agit d'un TCD et d'un NEMS.
- une unité de commande pour contrôler via une IHM⁴ pour la commande des éléments discrets et l'enregistrement des données d'ingénierie et scientifique.

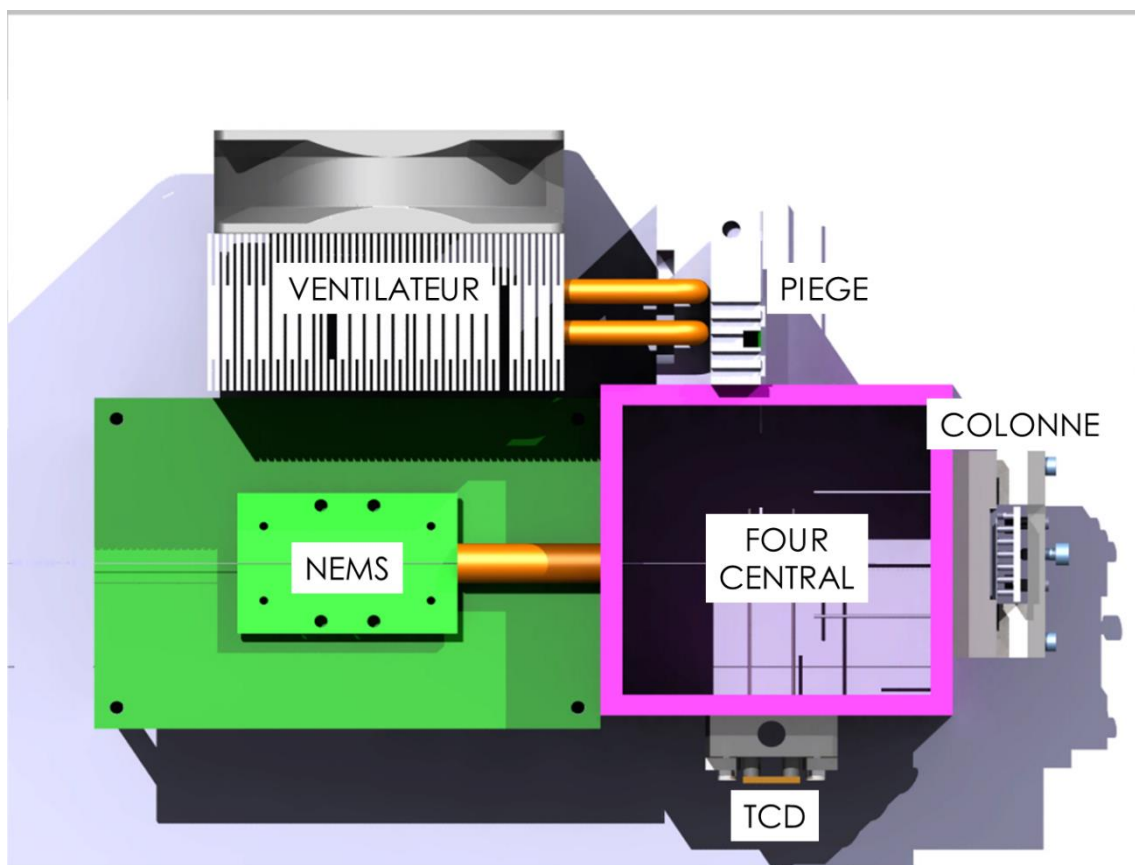


Figure 56 : Vue en 3D du dispositif instrumental pour le prototype.

⁴ Interaction Homme-Machine, interface permettant à un utilisateur d'interagir avec une machine.

5.2.2. Prototype opérationnel et banc d'essai

Le prototype (Figure 57) est composé de différents composants MEMS testés individuellement précédemment, on a donc :

- le piège (P4) relié à un ventilateur pour réguler la température
- la colonne MEMS (2/1/4) dans une coque en polyester
- le détecteur TCD (milieu du wafer 2) dans une coque en polyester
- le détecteur NEMS (APIX #2) couplé en série au TCD

De plus, différents éléments ont été utilisés pour l'intégration des composants et la mise en place du chromatographe complet à savoir :

- une vanne à gaz pour l'injection des composés test
- un four central contenant les liaisons capillaires qui relient les composants pour conserver une température régulière sur le parcours de l'échantillon.

Pour ce premier prototype, en vue de valider le concept, les connections entre les composants choisis sont des tubes capillaires « classiques » de diamètre interne 0,25 mm reliés à chaque composant à l'aide d'unions à faible volume mort (Valco). Ce type de connectique, bien que non compatible avec une utilisation dans un instrument spatial, est bien maîtrisée par l'équipe technique et permet un montage et un démontage simple des composants. Nous avons donc retenu cette solution pour le développement d'un premier prototype.

- un système de pilotage de l'ensemble des composants et des zones chauffées du chromatographe, ainsi qu'un système de pilotage des détecteurs et d'acquisition du signal.

Il faut souligner que la température des composants est régulée à l'aide d'éléments chauffants pour tous les composants, et les connexions sont également placées dans un four pour limiter les points froids dans le dispositif, qui risqueraient de produire de la condensation des analytes. Dans le cas du piège, un système de refroidissement par

effet Pelletier est également couplé au piège pour la phase de piégeage comme expliqué dans les parties précédentes. Pour maintenir le composant froid, un radiateur sert à évacuer la chaleur produite par le composant sur sa face chaude.

En résumé, le gaz échantillon est injecté par une vanne rotative (Valco Vici), munie d'une boucle d'échantillonnage à micro volume choisi en fonction de l'expérience. La pression de sortie de la bouteille est réglée à 3 bars. Le gaz porteur utilisé est de l'hélium de grande pureté (99,99999%, Air Liquide). Il alimente un régulateur de pression (Bronkhorst) qui permet de réguler la pression de sortie de 0 à 4 bars. L'Hélium entre sur l'entrée de gaz porteur de la vanne rotative. La sortie de la vanne rotative traditionnellement connectée à la colonne chromatographique, est dans notre cas, reliée à l'entrée du piège à thermodésorption. Puis la sortie du piège est reliée à la colonne, dont la sortie est connectée au détecteur TCD MEMS régulé en température à 40°C. Enfin, la sortie du détecteur TCD est reliée à l'entrée d'un détecteur NEMS APIX basse température non régulé en température. Le débit de gaz vecteur en sortie de l'ensemble est mesuré à environ 1 ml.min⁻¹.

Le signal de sortie du TCD est amplifié par une carte électronique développée au LATMOS, et numérisé par un module NI USB 6219. Le signal du détecteur NEMS est fourni par une carte électronique de son fabricant (APIX). L'interface IHM développée sous LabVIEW (National Instrument), en plus de piloter les différentes zones de chauffes et de réguler le débit d'hélium, permet de recueillir le signal et de le traiter. Les fichiers de mesures sont produits en format texte exploitable par n'importe quel logiciel de traitement de données.

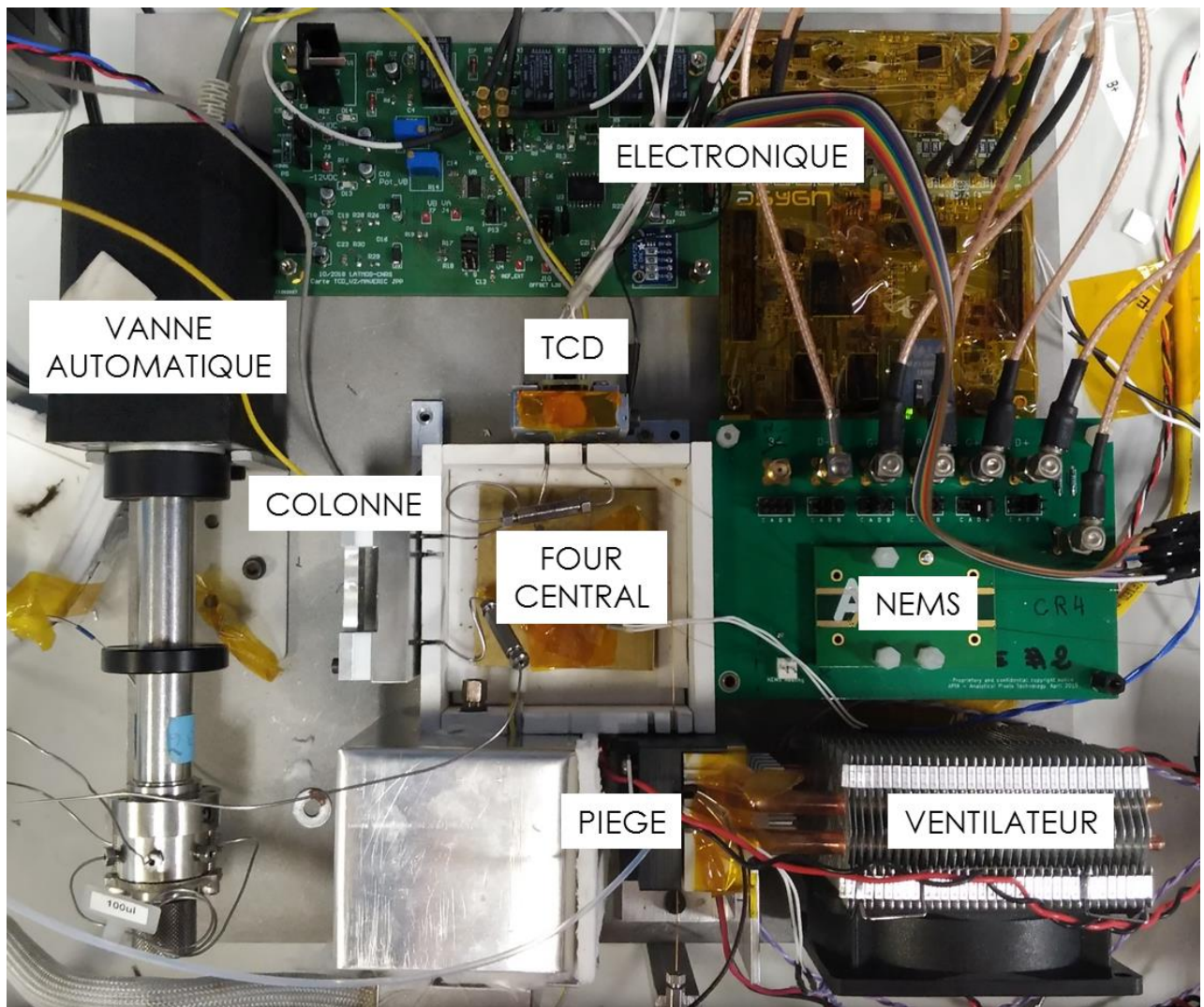


Figure 57 : Photo du premier prototype de chromatographe MEMS

5.2.3. Echantillons de test

Les échantillons utilisés pour tester ce prototype sont les mêmes que lors des tests des composants individuels permettant ainsi une comparaison des résultats.

Ce sont donc le méthane pur (pureté > 99%) et le mélange d'hydrocarbures dilués à 500 ppmv dans l'hélium (Air Liquide) qui ont été utilisés pour une première série d'essais.

5.3 Résultats et discussions

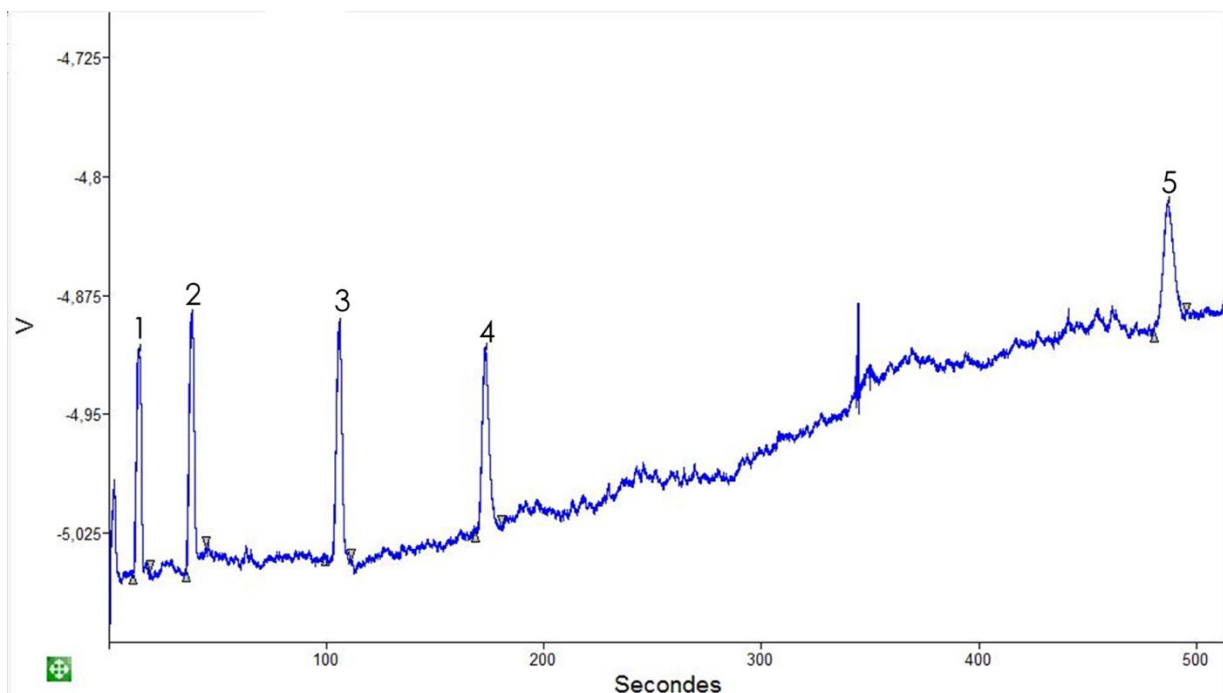
5.3.1 Validation pas à pas du bon fonctionnement du prototype

La manière dont sont connectés les différents composants dans ce premier

prototype permet de tester les composants individuellement une fois qu'ils sont intégrés dans leur emplacement. Ce qui permet d'isoler une source de problème lorsqu'elle existe. La démarche que j'ai adoptée est de tester le chromatographe en partant des détecteurs et en ajoutant les composants en amont 1 à 1.

5.3.1.1 Détecteurs

Afin de tester les détecteurs uniquement, l'échantillon gazeux à base d'hydrocarbures a été injecté depuis la vanne d'échantillonnage directement dans une colonne commerciale de géométrie semblable à celle d'une colonne MEMS (Zebron Phase ZB-1MS, Longueur = 5 m, Diamètre interne = 0,10mm, épaisseur de phase = 0,10 μ m de chez Phenomenex) qui a été placée à la place de cette dernière. La colonne est bien sûr reliée aux détecteurs. L'objectif de cet essai est de contrôler le signal du détecteur et de voir si la forme des pics chromatographiques est correcte.



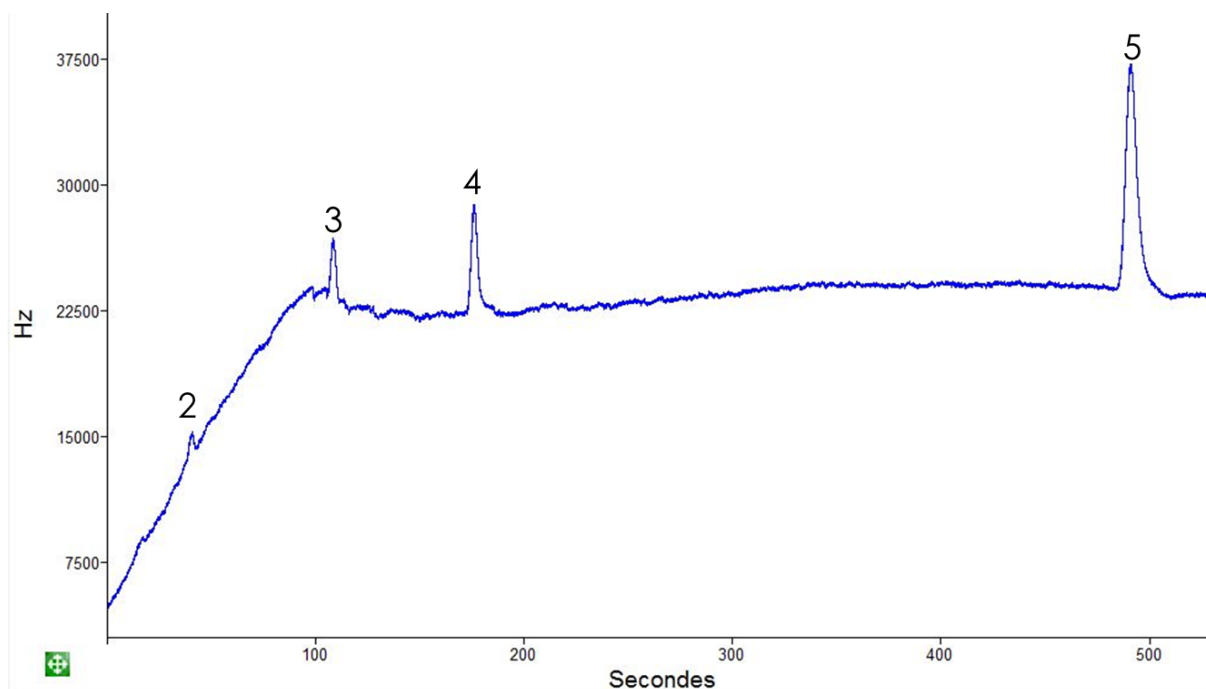


Figure 58 : Chromatogramme du TCD (en haut) et du NEMS (en bas) avec la colonne commerciale à 25°C constant et injection de 100 μL du mélange d'hydrocarbures avec une pression de 2 bars et un débit d'hélium en sortie de NEMS de 1,6 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 1 : butane, 2 : pentane, 3 : hexane, 4 : benzène et 5 : toluène. Le premier pic du TCD correspond au fonctionnement de la vanne automatique.

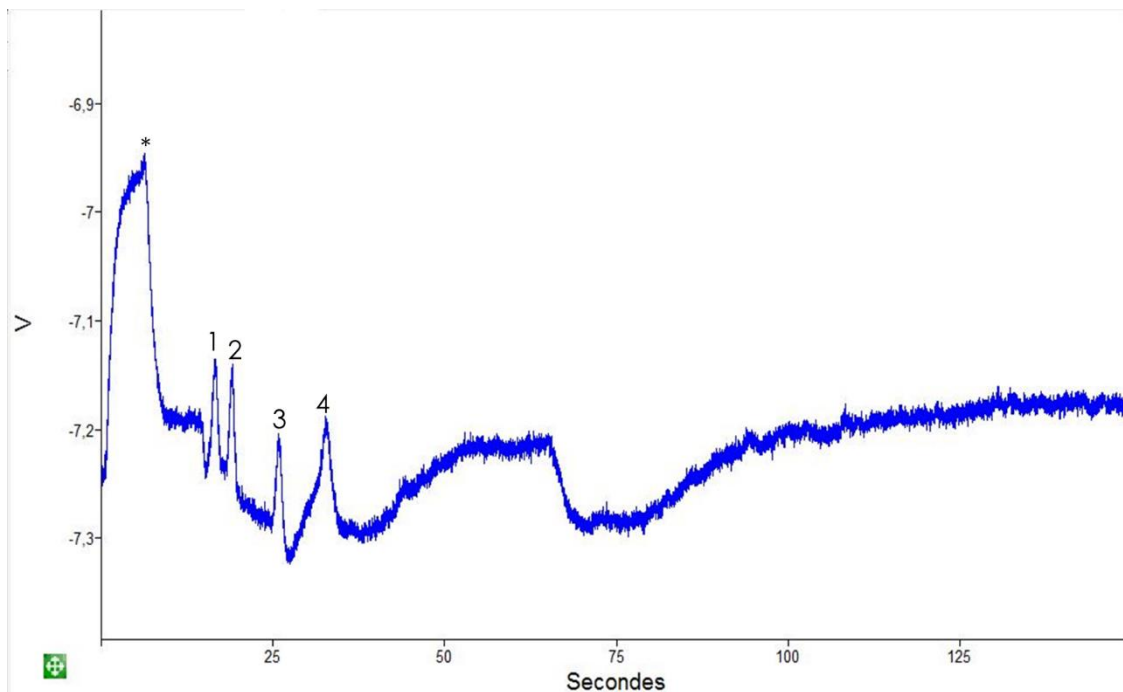
La Figure 58 montre le signal obtenu sur les détecteurs TCD et NEMS montés en série. Concernant le TCD, les 5 hydrocarbures du mélange sont bien observés dans le signal avec 5 pics possédant une symétrie satisfaisante et un rapport signal sur bruit significatif. On retrouve comme lors des tests du détecteur seul, un bruit significatif et une dérive de la ligne de base essentiellement induite par la variation de température du détecteur qui reste non parfaitement contrôlée dans le prototype, même si la dérive observée est lente et permet largement l'exploitation du signal. On note également quelques artefacts liés au système de contrôle du TCD et d'acquisition du signal, mais qui encore une fois ne gênent pas le traitement du signal. De plus, on observe des pics ayant des largeurs à mi-hauteur un peu plus larges qu'observé avec le système commercial. Mais cela peut s'expliquer par le fait que la quantité injectée est plus importante.

Concernant le détecteur NEMS, on observe la détection de tous les hydrocarbures,

le butane excepté, et on constate que l'intensité du pic de pentane est relativement faible. Ceci est en accord avec les résultats que j'ai présentés dans le chapitre précédent qui montrent que ce détecteur n'est sensible que pour des espèces de masse supérieure à 50 u environ. On observe un effet de dérive thermique également au début du chromatogramme produisant une élévation du niveau de fond du détecteur mais qui ne perturbe pas l'analyse.

En conclusion, les détecteurs intégrés au prototype fonctionnent correctement, et les tests effectués montrent que la stabilité thermique devra être assurée afin de limiter les variations de ligne de base qui pourraient perturber le signal et potentiellement limiter la sensibilité des détecteurs.

5.3.1.2 Colonne chromatographique



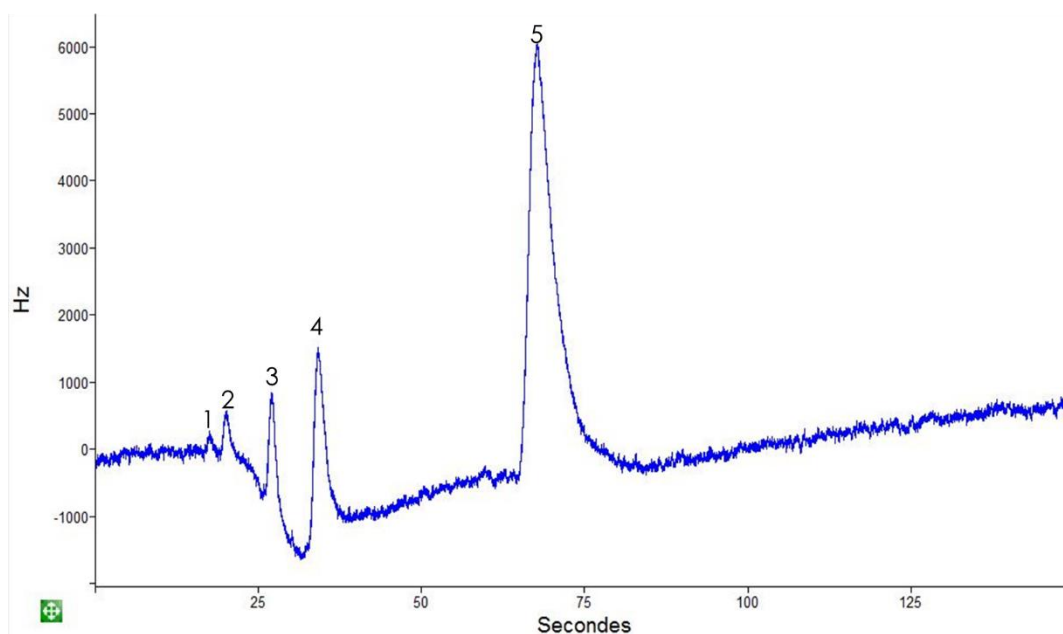


Figure 59 : Chromatogramme du TCD (haut) et du NEMS (bas) avec la colonne 2/1/4 à température de 25°C constant, et injection de 2 μL du mélange d'hydrocarbures à une pression de 1 bar avec un débit d'hélium en sortie de NEMS de 0,10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le premier pic du TCD correspond au fonctionnement de la vanne automatique (*) Les numéros de 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent mutuellement au butane, pentane, hexane, benzène et toluène.

Après avoir testé les détecteurs avec une colonne commerciale, la colonne MEMS 2/1/4 a été placée dans le prototype. La Figure 59 présente les chromatogrammes enregistrés avec le TCD et du NEMS après la séparation effectuée par la colonne MEMS.

On constate une séparation correcte à la ligne de base des pics à température ambiante, comme cela était observé lors des tests avec un dispositif commercial (voir 4.3.2). Comme précédemment nous constatons également que la sensibilité du détecteur NEMS est significativement meilleure pour les espèces de poids moléculaire élevé, alors que celle du TCD l'est pour les espèces de poids moléculaire plus faible. Sur la Figure 59, ceci est illustré par la réponse du benzène élevée sur le détecteur NEMS alors qu'il n'est pas détecté avec le TCD, et à l'opposé, le butane est parfaitement observé avec le TCD alors qu'il sort à peine du bruit de fond pour le NEMS. Ceci confirme bien la complémentarité des deux détecteurs.

En conclusion, l'association de la colonne et des détecteurs est démontrée être performante dans le prototype.

5.3.1.3 Piège d'injection

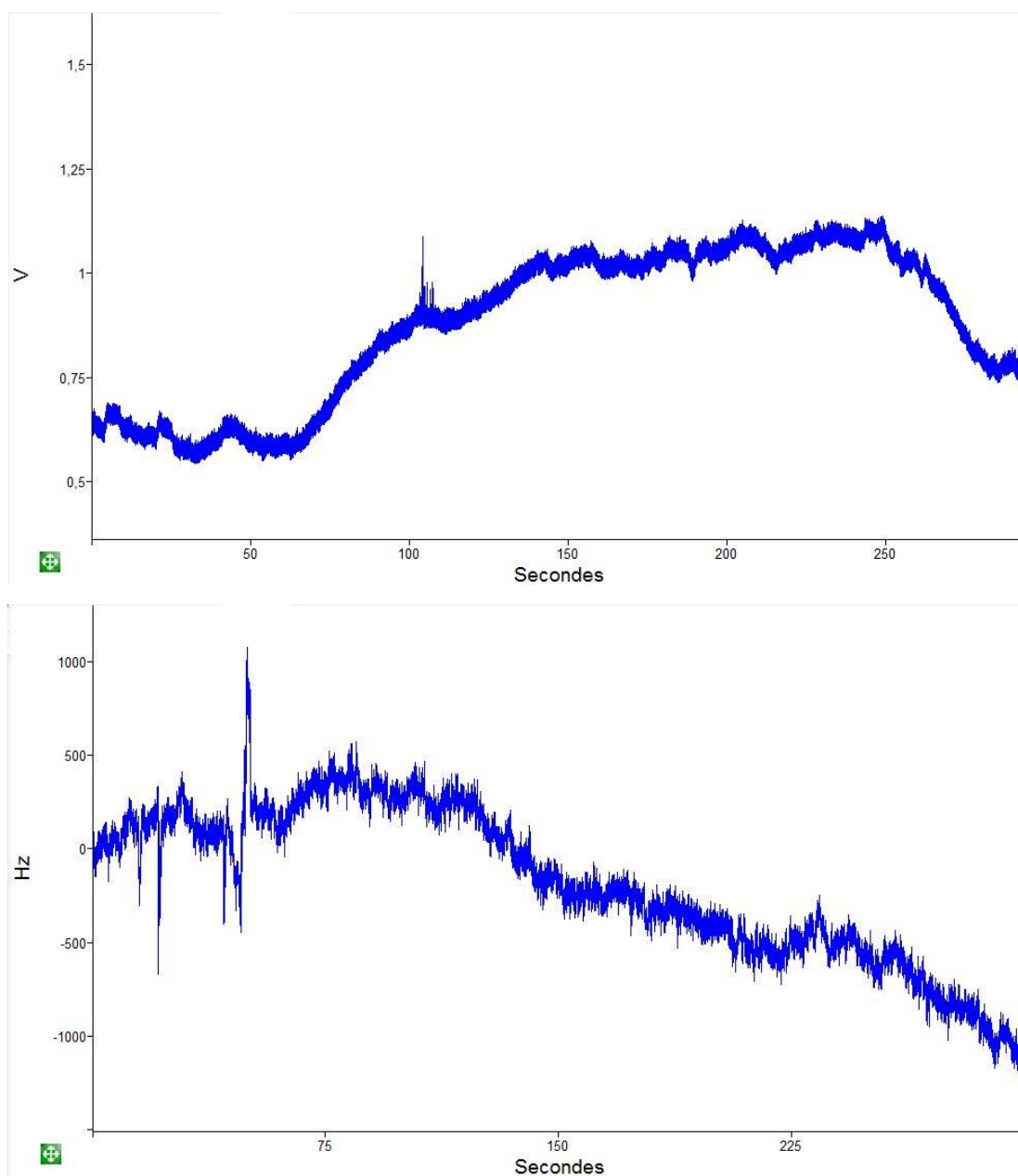


Figure 60 : Chromatogramme du TCD (haut) et du NEMS (bas) après piégeage de 2 μL du mélange d'hydrocarbures avec une colonne à 0°C pendant 30 min et chauffe à 180°C à une pression de 3 bars et une colonne à 40°C

La Figure 60 présente les chromatogrammes du mélange après avoir laissé ouvert le piège pendant 20 secondes à un débit de 16 mL.min⁻¹ le temps nécessaire que tous

les composés désorbés du piège soient libérés. On constate sur les chromatogrammes l'absence de pic chromatographique sur le TCD et peut-être la présence d'un pic sur le signal du détecteur NEMS, mais ce dernier pourrait aussi être un artefact. Cette absence de signal peut être interprétée par le fait qu'une trop faible quantité d'hydrocarbures est injectée dans la colonne chromatographique en raison des fuites constatées sur le piège d'injection (voir chapitre 2).

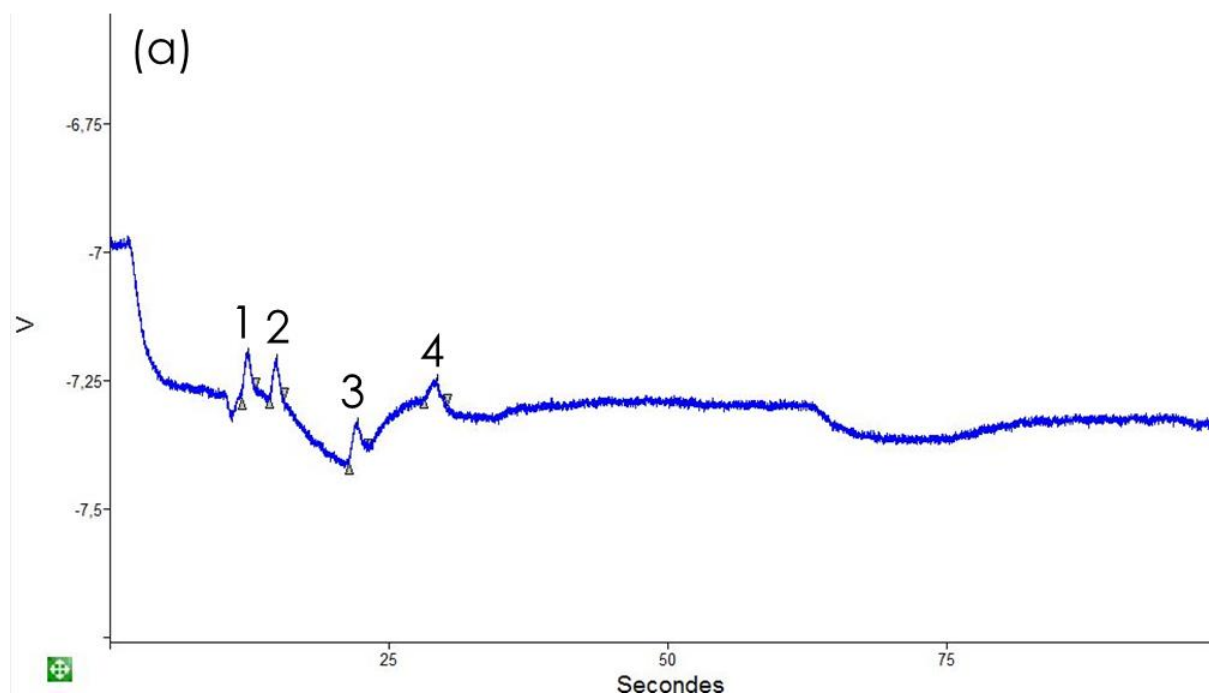
Les résultats obtenus récemment par l'équipe avec les injecteurs développés par l'ESIEE sont encourageants et ces pièges n'ont pas les mêmes problèmes de fuite que ceux de la société APIX. Cependant, au cours de ma thèse, je n'ai pas pu procéder aux essais avec cet autre piège faute de temps. La suite de ce chapitre ne porte donc que sur la partie du prototype associant la colonne et les détecteurs.

5.3.2 Comparaison aux éléments seuls

5.3.2.1 Etude de répétabilité

Répétabilité intra-journalière

Pour étudier la répétabilité, j'ai effectué l'analyse du même échantillon dans les mêmes conditions opératoires et mesuré plusieurs paramètres chromatographiques afin de les comparer entre les expériences.



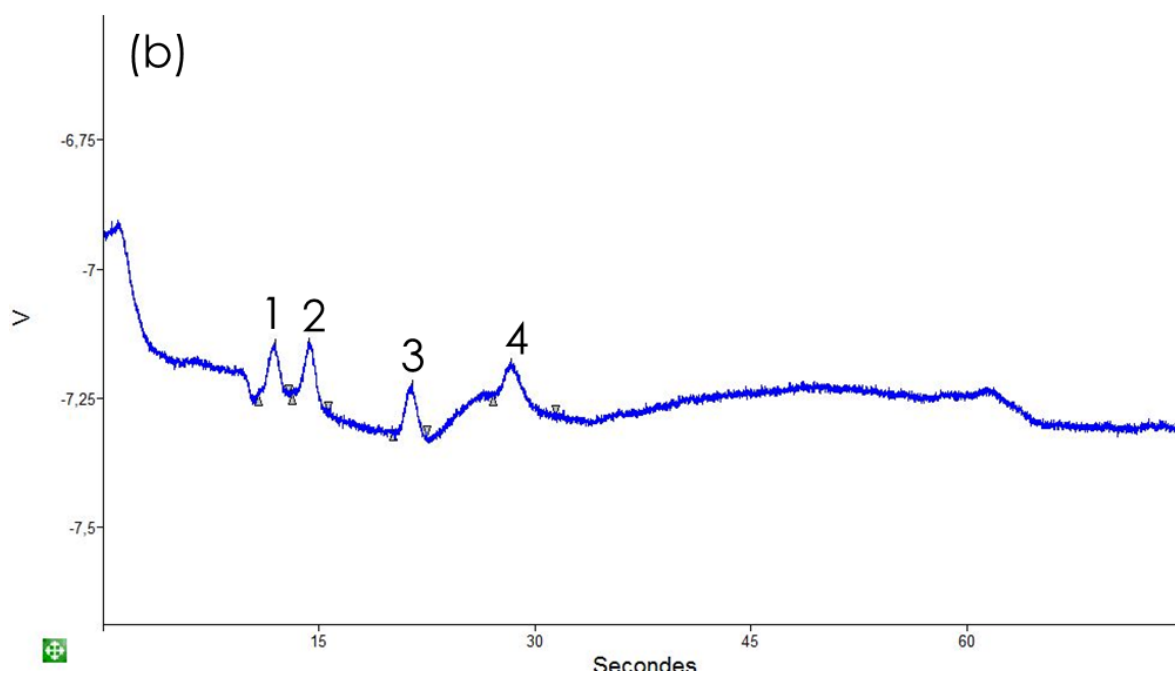


Figure 61 : Chromatogramme du TCD de 2 μ L de mélange d'hydrocarbures avec une colonne à température ambiante, une pression à 1 bar et un débit en sortie de NEMS de 0,5 ml.

Chromatogramme	Nom du composé	Temps de rétention (s)	Air (V.s)	Largeur à mi-hauteur (s)	Hauteur (V)
(a)	Butane (1)	12,36	0,05	0,60	0,08
	Pentane (2)	14,84	0,04	0,55	0,08
	Hexane (3)	22,17	0,06	0,78	0,07
	Benzène (4)	29,26	0,04	0,68	0,05
(b)	Butane	11,89	0,09	0,77	0,10
	Pentane	14,27	0,11	0,81	0,12
	Hexane	21,43	0,08	0,80	0,10
	Benzène	28,28	0,09	1,034	0,08

Tableau 232 : Données des chromatogrammes de la Figure 61.

On peut voir, dans la Figure 61, que les chromatogrammes obtenus entre deux mesures successives sont très semblables. Le Tableau 42 montre également que les

grandeurs chromatographiques mesurées sont similaires. Le TCD donne des résultats répétables dans la même journée en dépit de légères variations de certaines grandeurs, mais qui restent marginales.

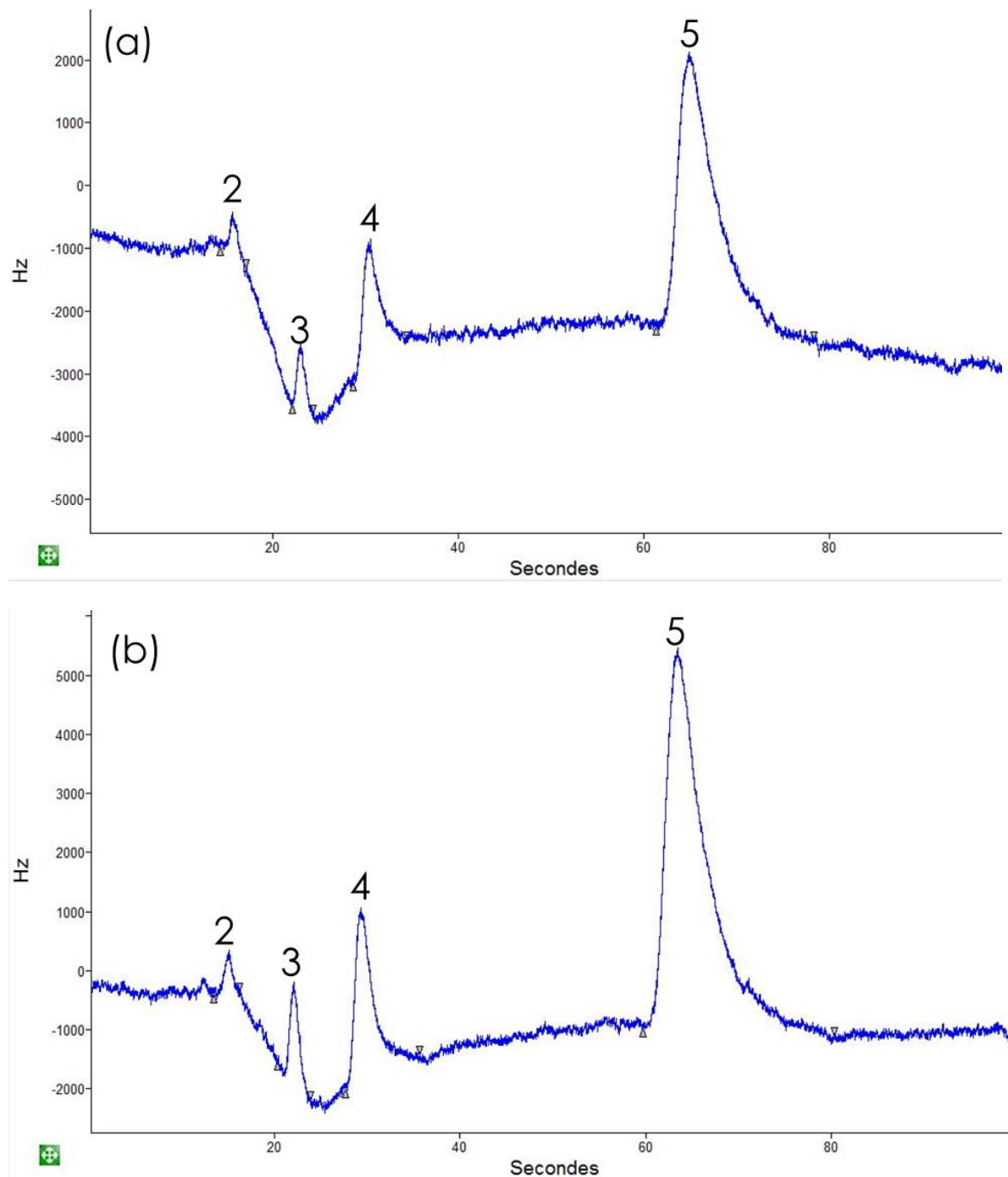


Figure 62 : Chromatogramme du NEMS de 2 μ L de mélange d'hydrocarbures avec une colonne à température ambiante, une pression à 1 bar et un débit en sortie de NEMS de 0,5 ml.

Chromatogramme	Nom du composé	Temps de rétention (s)	Air (Hz.s)	Largeur à mi-hauteur (s)	Hauteur (Hz)
(a)	Pentane (2)	15,54	721,58	0,89	662
	Hexane (3)	22,91	971,42	1,01	967
	Benzène (4)	30,51	4366,54	2,05	2005
	Toluène (5)	64,84	21442,01	4,06	4373
(b)	Pentane	15,08	630,74	0,78	660
	Hexane	22,03	1769,08	1,00	1616
	Benzène	29,31	6663,11	1,95	2890
	Toluène	63,44	32909,33	4,14	6406

Tableau 243 : Données des chromatogrammes de la Figure 62.

Pour le détecteur NEMS, les chromatogrammes obtenus sont également très similaires (Figure 62, Tableau 43). On observe toutefois une légère augmentation de la hauteur et de la largeur des pics comme pour le TCD, qui pourrait être due à une légère différence de quantité d'échantillon analysée entre les deux expériences. Cependant, les résultats restant similaires et du même ordre de grandeur, on peut estimer que le prototype donne des résultats répétables.

Etude de la répétabilité interjournalière

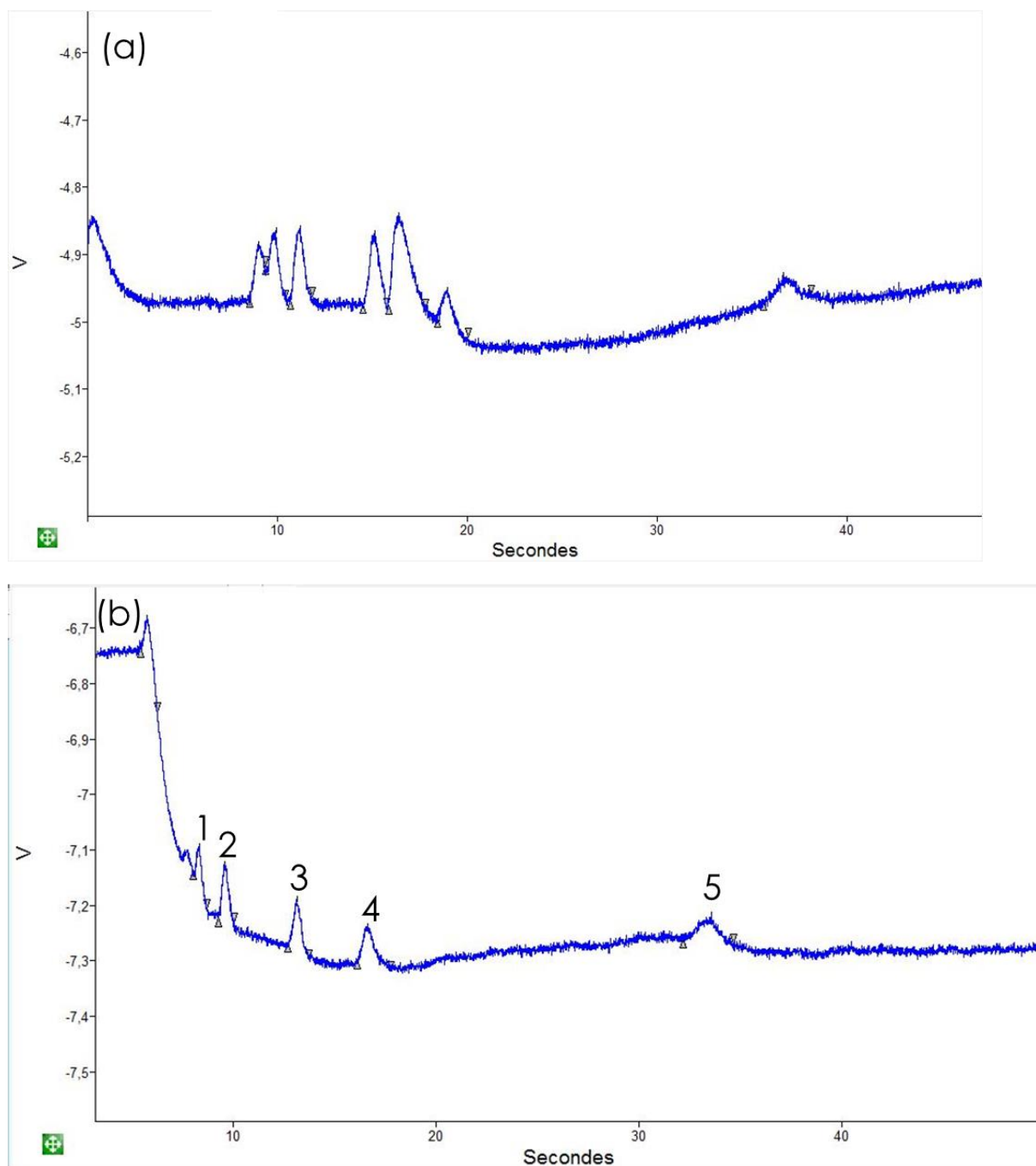


Figure 63 : Chromatogramme du TCD de 2 μL de mélange d'hydrocarbures avec une colonne à température ambiante, une pression à 2 bars et un débit en sortie de NEMS de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ le (a) 28/06/2019 et le (b) 04/07/2019

Chromatogramme	Nom du composé	Temps de rétention (s)	Air (V.s)	Largeur à mi-hauteur (s)	Hauteur (V)
(b)	Butane	8,26	0,02	0,27	0,07
	Pentane	9,50	0,04	0,35	0,10
	Hexane	13,08	0,04	0,41	0,09
	Benzène	16,59	0,05	0,52	0,07
	Toluène	33,58	0,04	0,84	0,05

Tableau 254 : Données du chromatogramme de la Figure 63.

Pour des tests effectués des jours différents, on constate une différence significative des résultats entre le 28/06/2019 (Figure 63a) et le 04/07/2019 (Figure 63b). En effet, le 28/06/2019, on voit l'apparition de 2 pics que je ne peux attribuer. On voit distinctement, la détection de 7 pics sachant que le mélange ne comporte que 5 composés. Cependant, à la date du 04/07/2019, on voit une grande amélioration dans la détection des pics. En effet, on voit bien les 5 pics bien définis. Il serait nécessaire de reproduire les expériences pour comprendre les raisons de l'obtention du chromatogramme du 28 juin qui n'est pas nominal.

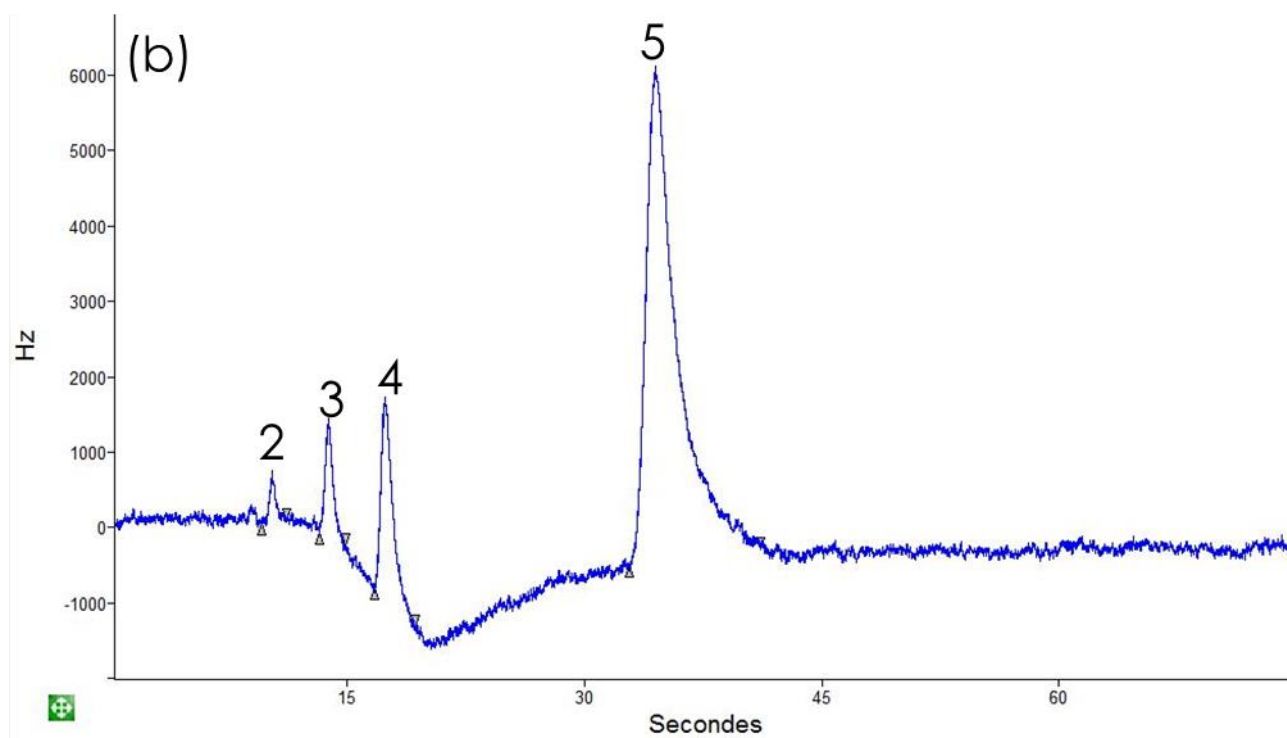
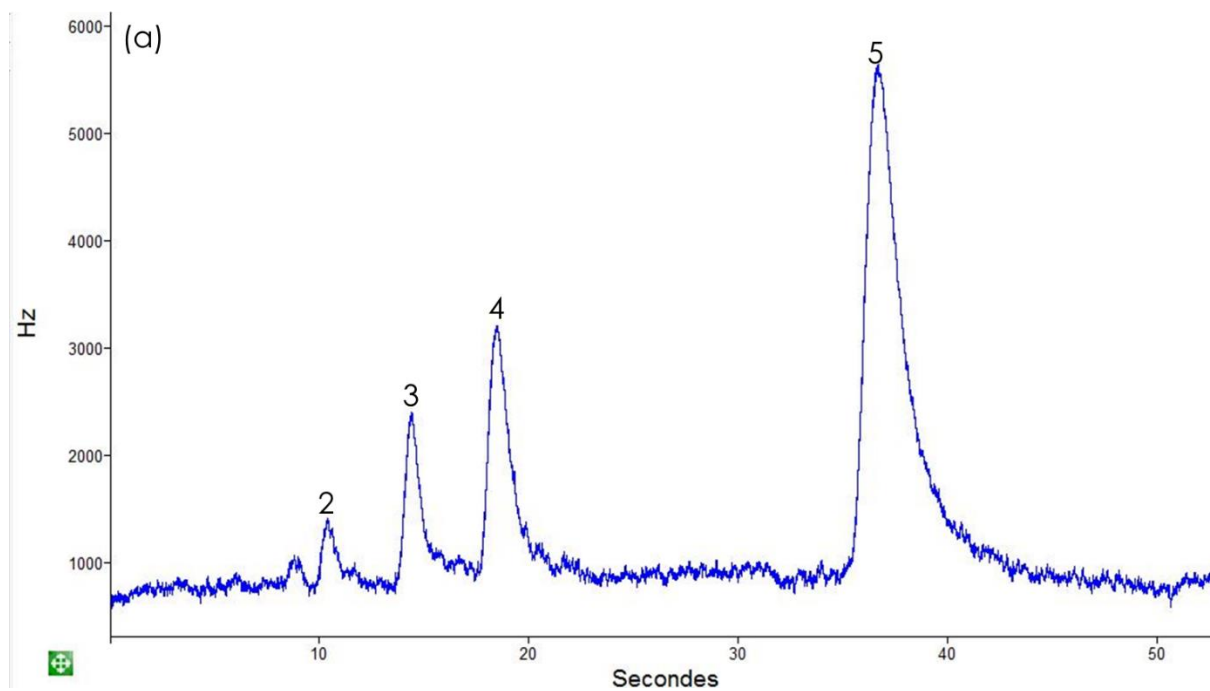


Figure 64 : Chromatogramme du NEMS de 2 μL de mélange d'hydrocarbures avec une colonne à température ambiante, une pression à 2 bars et un débit en sortie de NEMS de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ le (a) 28/06/2019 et le (b) 04/01/2019

Chromatogramme	Nom du composé	Temps de rétention (s)	Aire (Hz.s)	Largeur à mi-hauteur (s)	Hauteur (Hz)
(a)	Pentane (2)	10,42	338,89	0,56	564
	Hexane (3)	14,40	1520,66	0,79	1612
	Benzène (4)	18,47	2446,12	1,01	2242
	Toluène (5)	36,74	9976,91	1,77	4620
(b)	Pentane	10,25	279,56	0,37	621
	Hexane	13,79	901,59	0,50	1525
	Benzène	17,39	2311,50	0,73	2611
	Toluène	34,46	15162,75	1,81	6524

Tableau 265 : Données des chromatogrammes de la Figure 64.

En ce qui concerne le NEMS, on observe les mêmes résultats pour les deux jours que ce soit le profil du chromatogramme ou les données. Il semble tout de même il y avoir une amélioration de la détection le 04/07/2019 (Figure 64, Tableau 45).

On peut dire que les résultats sont reproductibles avec une nette amélioration. La différence observée provient vraisemblablement d'une légère variation des conditions opératoires entre les deux expériences.

De l'ensemble de ces mesures, les analyses effectuées avec le prototype sont répétables, même si des variations sont tout de même observées en raison de variations dans le contrôle des conditions opératoires. Ce dernier point devra être significativement amélioré pour les futurs modèles. Néanmoins, cela montre que le prototype donne des résultats parfaitement satisfaisants.

5.3.2.2 Etude de débit du gaz vecteur et de la vitesse optimale

Etude de débit du gaz vecteur

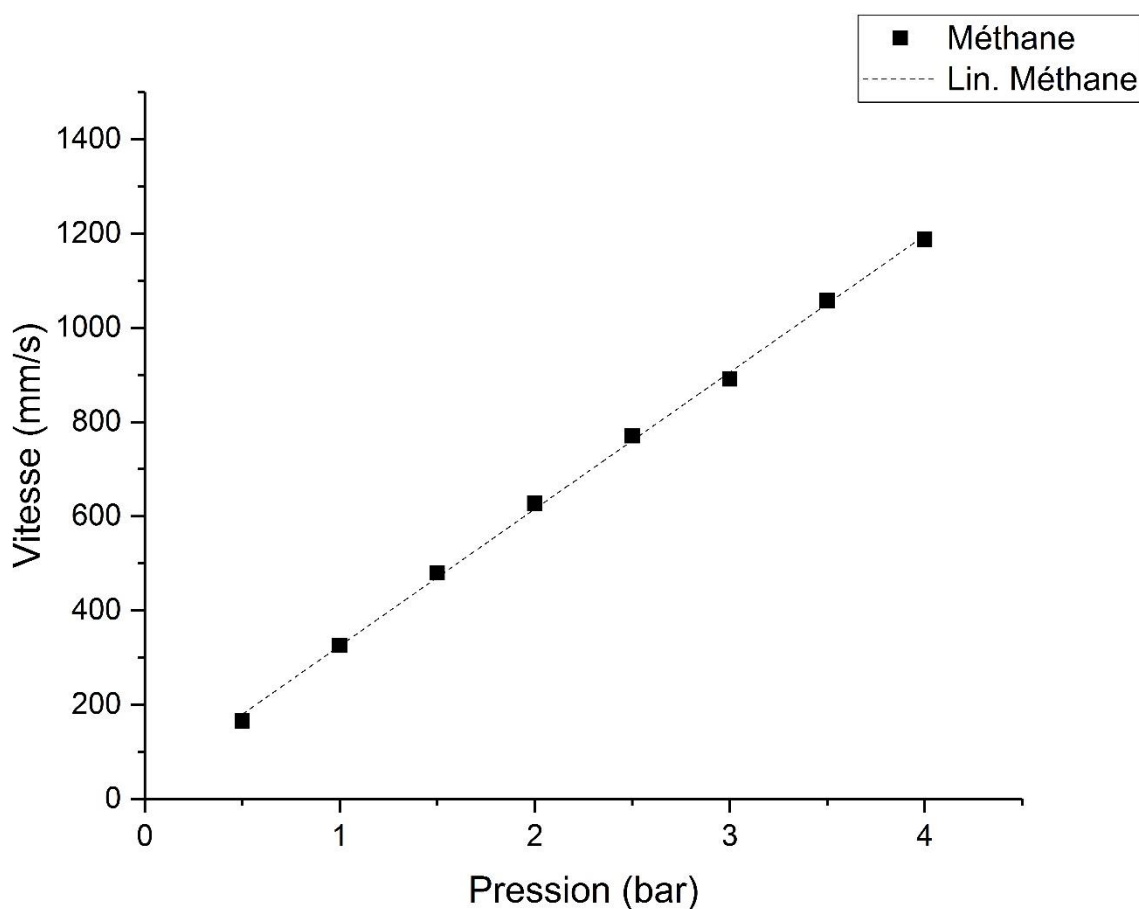


Figure 65 : Courbe d'évolution de la vitesse du gaz vecteur dans le prototype en fonction de la pression en tête de colonne pour une injection de $2 \mu\text{L}$ de méthane avec une colonne à température ambiante et un débit en sortie de vanne de $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

La vitesse de gaz vecteur en fonction de la pression en tête de colonne a été étudiée afin d'estimer si le système chromatographique était étanche et si le flux de gaz était laminaire. La vitesse de gaz vecteur a été obtenue par la mesure du temps de parcours du système avec du méthane qui est une molécule non retenue par la colonne chromatographique. Sur la Figure 65, on observe que la vitesse évolue de manière linéaire avec la pression comme attendu en régime laminaire. On retrouve les mêmes résultats que précédemment.

Etude de la vitesse optimale de gaz vecteur

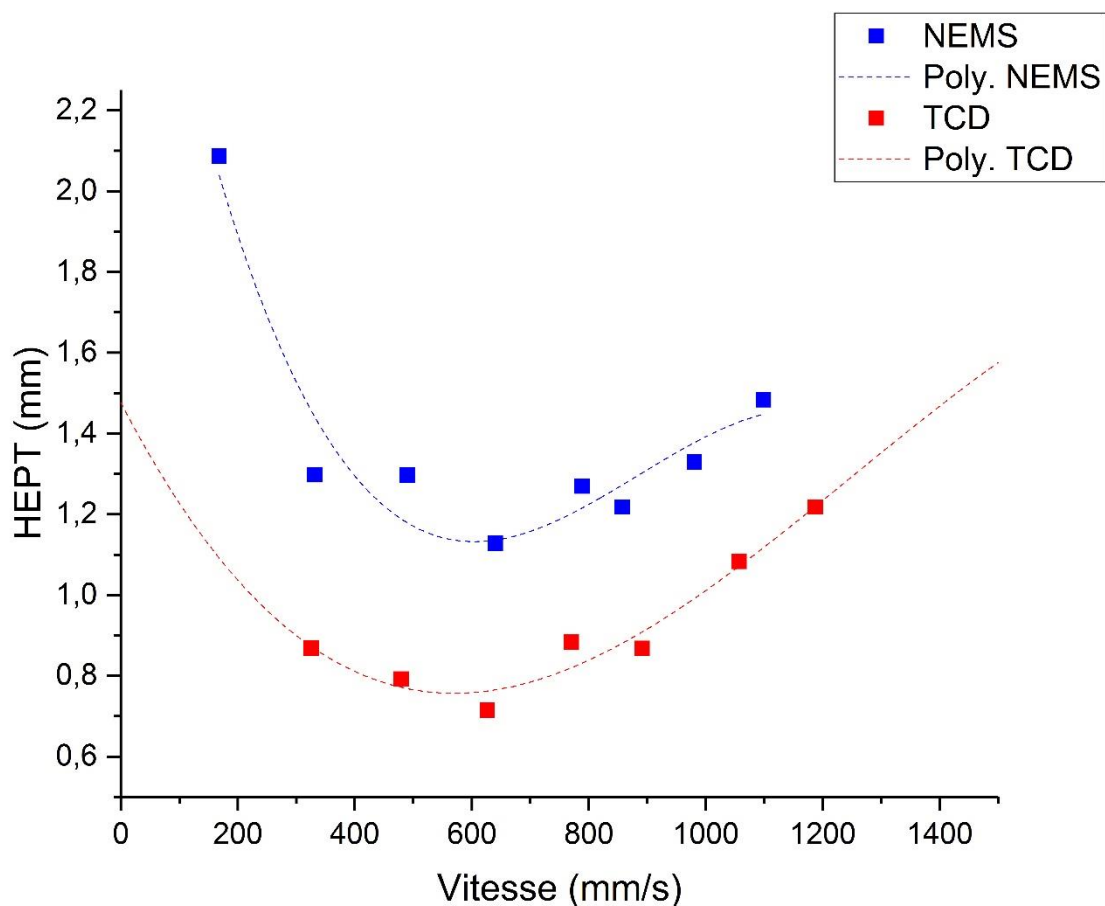


Figure 66 : Courbe d'évolution de la HEPT en fonction de la vitesse linéaire du gaz vecteur pour l'hexane à une température ambiante (~25°C)

Détecteur	HEPT (mm)	Vitesse (mm.s ⁻¹)
TCD	0,75	572
NEMS	1,13	599

Tableau 276 : Conditions optimales déterminées pour la colonne 2/1/4 avec les détecteurs TCD et NEMS à partir de la Figure 66.

Nous avons déterminé les conditions optimales de débit de gaz vecteur du système colonne et détecteurs en étudiant l'évolution de la HEPT avec la vitesse de gaz vecteur. La Figure 66 et le Tableau 46 présentent les résultats obtenus.

On observe que l'évolution de la HEPT est semblable à ce qui est attendu d'après la théorie, avec l'obtention d'un minimum. Ce dernier est le même pour les 2 détecteurs

et obtenu à peu près pour la même vitesse optimale (environ 58 cm.s^{-1}). Les valeurs de HEPT sont cependant plus élevées pour le détecteur NEMS ce qui indique qu'il y a un élargissement des pics chromatographiques entre le TCD et le NEMS. Le couplage entre les détecteurs devra donc être travaillé de manière à limiter cette perte d'efficacité.

5.3.3 Observations techniques

5.3.3.1 Optimisation de la sensibilité

Le point le plus compliqué à gérer est la sensibilité des détecteurs à la température. En effet, les lignes de base des signaux suivent l'évolution de la température ce qui aboutit à la difficulté de caractériser la forme des pics, et parfois même de les voir ressortir du bruit de fond.

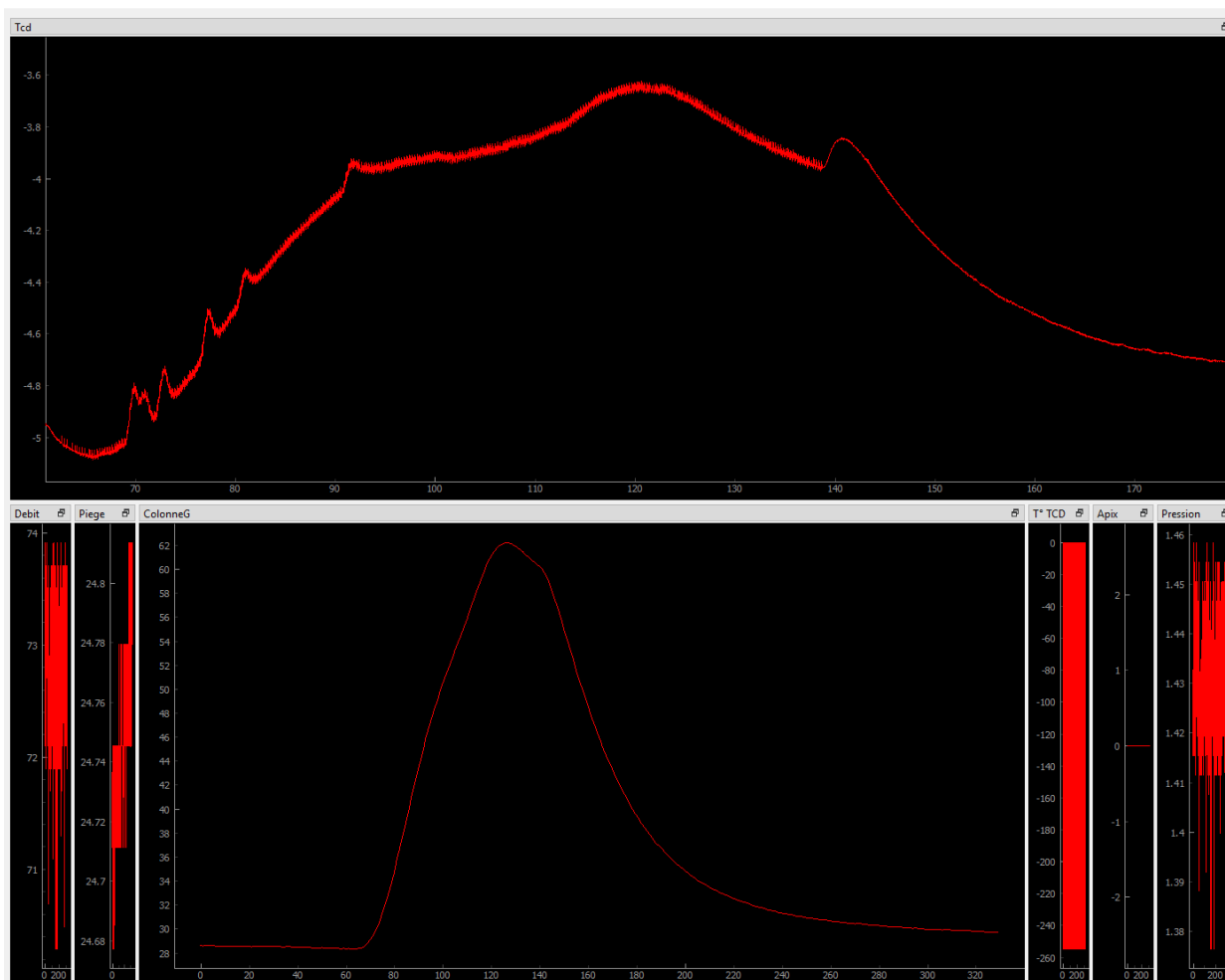


Figure 67 : Capture d'écran du signal du TCD (en haut) et du suivi de la température colonne (en bas) en fonction du temps.

La Figure 67 montre un essai de programme de température sur le prototype. On peut voir en bas l'écran de suivi de température lorsque celle-ci augmente entre 70 et 140 s. On voit également sur le signal du TCD, une augmentation de la ligne de base qui suit l'évolution de la température de la colonne, et notamment une augmentation entre 70 et 140 s.

Le problème de régulation thermique du composant sera donc important à traiter dans les futurs modèles, que ce soit vis-à-vis de l'extérieur (échange avec l'air ambiant) ou intérieur (échauffement du gaz vecteur) au chromatographe. Une meilleure isolation thermique et un système de correction de ligne de base intégré pourraient être des solutions à ces problèmes.

5.3.3.2 Nouvelle interface de connexion

Il est évident que la connectique utilisée pour ce premier prototype n'est pas des plus optimale, même si le choix a été fait pour des questions pratiques. Le développement et la mise en œuvre d'une connectique sous forme de plaque dans laquelle les chemins fluidiques seront gravés semble être une solution possible et sera prochainement évaluée par l'équipe.

5.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons assemblé les différents composants MEMS pour fabriquer un premier prototype de chromatographe. Les résultats obtenus sont globalement satisfaisants même si la fonction d'injection par le piège n'a pas pu être évaluée. Si le piège testé individuellement donne des résultats acceptables en dépit d'une fuite significative de gaz, le fait de le manipuler et de le placer dans le prototype a augmenté la fuite au point qu'aucun signal chromatographique n'a pu être obtenu. Cependant, un piège ESIEE est en cours d'intégration afin de pouvoir le tester et comparativement au piège de la société APIX, sa géométrie doit permettre de ne pas avoir de fuite et donc de donner des résultats satisfaisants. Ensuite, la colonne choisit qui fait partie des dernières colonnes reçues et ayant eu un traitement de surface a donné des résultats identiques au test individuel. La mise en place de la colonne dans

le prototype n'a pas altéré les résultats. Enfin les deux détecteurs placés dans le prototype donnent également les mêmes résultats qu'individuellement. On voit un relais entre le TCD et le NEMS à partir de l'hexane, en termes de sensibilité.

Lors de la fabrication du prototype, nous avons rencontré beaucoup de difficultés et de problèmes auxquels il a fallu faire face. Et malgré tout cela, nous avons pu faire un premier prototype CPG produisant des résultats convenables avec des détections de composés de légers à complexes. Cela nous conforte pour la suite et l'amélioration de ce prototype afin d'obtenir un CPG miniature ayant des capacités proches d'un CPG de laboratoire.

Conclusion générale

Afin de fabriquer un prototype de CPG, je suis passée par plusieurs étapes. Tout d'abord, j'ai testé les différents adsorbants pouvant être utilisés dans le piège et étant les plus adéquates aux tests effectués et aux résultats attendus. Après de nombreux essais et manipulations, j'ai décidé de choisir le Tenax TA de granulométrie 60-80 mesh. Cet adsorbant a été choisi pour sa capacité à adsorber et désorber des molécules organiques de toutes tailles et ne dégageant aucun polluant en dessous de 600°C. Les travaux se faisant à une température maximale de 300°C et étant déjà utilisé dans des missions spatiales, il est le candidat idéal. Les pièges que nous avons à disposition sont des pièges de la société APIX et de la société ESIEE. Malheureusement, je n'ai pu tester que les pièges APIX, étant donné que les pièges ESIEE sont en cours de traitement. Les pièges APIX nous ont donné beaucoup de mal du fait de l'emplacement des trous pour les capillaires qui se trouvent dans le plan du piège, et de leur fragilité. La partie remplissage se faisait facilement et le collage des capillaires a vraiment posé problèmes. A cause de cela et de leur fragilité, de nombreux pièges ont été bouchés ou encore cassés lors des manipulations et des différents traitements. Cela nous a appris à les manipuler et à créer un protocole afin de pouvoir en garder le plus intact. Ayant fait de notre mieux pour les rendre fonctionnels, la présence d'une fuite au niveau de la jonction des capillaires a rendu l'utilisation de ces pièges impossible ; malgré les résultats acceptables et leur bon fonctionnement primaire. En effet, nous avons pu voir que les pièges adsorbent à froid correctement sans perçage et désorbent tous les composants à haute température. Le manifold a permis de refroidir le piège jusqu'à 0°C et de le chauffer en quelques secondes jusqu'à 150°C. La suite de ces travaux sera de tester les nouveaux pièges ESIEE et voir leur capacité de piégeage et d'injection.

La deuxième étape de développement de ce prototype sont les colonnes. Nous avons eu à notre disposition de nombreuses colonnes avec des états de surface différents. Je n'ai pu tester que 2 colonnes aux états de surface différents, les deux

ayant une phase stationnaire PDMS. Cette phase stationnaire a pu être déposée dans les colonnes grâce à l'aide du laboratoire SMS. Les premiers tests effectués sur les colonnes n'ont pas été concluants du fait que le dépôt de leur phase stationnaire n'était pas homogène sur toute la longueur. Cependant, les dernières colonnes reçues ont montré des résultats plus que satisfaisants et ayant un nombre de plateaux théoriques équivalent à celui d'une colonne commerciale. La colonne que j'ai choisie de garder pour le prototype est la colonne 2/1/4 qui est la dernière colonne que j'ai pu tester. Celle-ci est traitée différemment en passant par une étape de silanisation qui a permis un dépôt de la phase stationnaire plus efficace. Cette colonne a donné des résultats similaires à une colonne commerciale que ce soit dans la séparation des pics que dans les temps de rétention. Cette colonne a été placée sur le prototype et a donné des résultats similaires aux tests individuels, ce qui nous montre son intégration complète dans le prototype. De plus, nous avons d'autres colonnes ayant des états de surface différents de ceux mentionnés dans ces travaux. Il serait intéressant de les tester pour voir le dépôt de la phase stationnaire ainsi que les capacités de séparation.

Pour finir, j'ai testé deux détecteurs, le TCD et le NEMS. Le TCD est un détecteur déjà utilisé dans les missions spatiales. Le TCD que j'ai testé est un TCD de nouvelle génération. Le NEMS est un autre type de détecteur mais qui est attractif au vu de sa taille et de ses capacités. Le détecteur TCD donne des résultats satisfaisants surtout pour les molécules légères cependant il montre de grandes lacunes dans la gestion de la température. En effet, celui-ci est extrêmement sensible à la température et il suffit d'augmenter légèrement la température ambiante ou celle de la colonne pour que la ligne de base s'emballe et que les pics ne soient plus visibles. Il a donc fallu réfléchir à un moyen de protéger le TCD et de l'isoler. En ce qui concerne le NEMS celui-ci donne de très bons résultats surtout pour les molécules lourdes. En effet, la ligne de base reste généralement stable et les pics sont bien détectés. Il existe aussi un NEMS à haute température capable de chauffer qui pourrait donner des résultats différents. Il serait intéressant de pouvoir le tester et voir les différences de détection.

Pour conclure, ce premier prototype de CPG miniature a donné des premiers

résultats satisfaisants et donne un bon espoir pour la suite du développement. En effet malgré tous les problèmes rencontrés nous avons pu fabriquer un prototype fonctionnel et viable. Le test des pièges, colonnes et détecteurs que je n'ai pu faire ouvre la voie pour un prototype encore plus performant.

Grâce à ce travail exploratoire et de démonstration de faisabilité de développer un CPG-MEMS pour le domaine de l'exploration spatiale, le LATMOS a pu obtenir un financement de développement d'un démonstrateur sur 3 ans du CNES, afin de développer un prototype d'instrument devant atteindre un niveau de maturité technique nécessaire pour qu'un instrument basé sur cette technologie puisse être proposé pour une future mission spatiale. Si ce travail a débuté lorsque j'ai achevé mes travaux expérimentaux de thèse, il a été fortement perturbé par la pandémie des années 2020/2021 et ne vient seulement de reprendre. L'équipe du LATMOS devrait donc obtenir des résultats sur ce nouveau développement d'ici 3 ans.

Annexes

Mission	Lancement	Arrivée	Echantillonnage	Colonnes	Température et gaz vecteur	Détecteur
NASA Viking(s)	1975	1976 / Mars	GEx,* 0.1 cm ³ (gaz) GC-MS, 0.06 cm ³	En parallèle : 2 Porapak Q (7.6m×0.11cm) 1 Tenax coated avec polymetaphenoxylene (2m×0.076cm)	24°C, He 50°C (12 min) + programme linéaire jusqu'à 200°C, H ₂	1 TCD (32°C) MS
NASA Pioneer-Venus	1978	1978 / Venus	CPG, 0.35cm ³ (gaz)	En parallèle : 2 Porapak N (15.85m×0.11cm) 2 Polystyrène-Divinylbenzene (2.13m×0.11cm)	18°C, He 62°C, He	2 TCD

URSS Vega	1984	1985 / Venus	SIGMA-3 CPG (gaz ou aérosol)	En parallèle : 1 Porapak QS+N 1 Porapak QS+N 1 Porapak T	70°C, He N ₂ N ₂	He ion + TCD ECD ECD
NASA/ESA Cassini- Huygens	1997	2004 / Titan	GC-MS (gaz ou aérosol)	En parallèle : 1 tamis mol. carboné (2m×0.75mm) 1 PLOT* carboné (14m×0.18mm) 1 CPP-DMPS WCOT* (10m×0.18mm)	Isotherme H2 30-60°C	En parallèle : 5 sources MS (3 connecté à chaque colonne)
ESA Rosetta	2005	2015 / comète	COSAC GC-MS	En parallèle : 6 WCOT et 2 colonnes PLOT	He 30-60°C	1 MS 8 micro TCDs
NASA MSL	2011	2013	SAM GC-MS (atmosphère et sol)	En parallèle : 4 WCOT et 2 PLOT	He 0-240°C	1 MS 6 micro TCDs

ESA ExoMars	2022	2021 / Mars	MOMA GC-MS	3 WCOT et 1 PLOT	He 0-220°C	1 MS 4 micro TCD
----------------	------	----------------	------------	------------------	---------------	---------------------

*Annexe 1 : Tableau présentant les principales caractéristiques des chromatographes utilisés dans les missions spatiales pour la caractérisation de la composition atmosphérique de Vénus et Titan, la composition du sol de Mars et la composition de noyau cométaire. *Gex : Echange de gaz. *PLOT : "porous layer open tubular"= tubulaire ouverte à couche poreuse. *WCOT : Wall Coated upon Tubular*

Article	Colonne (longueur x largeur x profondeur)	Phase stationnaire	Gaz porteur	Echantillon	Programme de température	Détecteur
Terry 1979	1,5m x 200 µm x 30µm	OV-101	Hélium	Azote, pentane, hexane	NA	TCD
Alfeeli 2008	1m x 150µm x 240µm	Functionalized gold nanoparticles	Azote	N-alcanes	35°C	FID
Zareian 2009	25cm	Monolayer-protected gold	Air	N-alcanes	30°C/min	FID
Lee 2010	3,2m x 200 µm x 250µm	Carbowax 20M	Hydrogène	Aldéhyde, acétone, méthanol	85°C	FID
Radadia 2010	3m	OV-5 vinyl gum (5% silicone polaire)	Hydrogène (40cm.s ⁻¹)	33 composants multifonction dilués dans chlorure de méthylène	30°C 10°C/min 140°C	FID-MS

Annexe 2 : Tableau récapitulatif des différents articles présentant les CPG miniatures et leurs caractéristiques.

Glossaire

- ⑩ **Molécule organique** : Les molécules organiques d'origine naturelle ou de synthèse sont définies par rapport à leur composition. On considère qu'une molécule est organique si elle comporte des atomes de carbone et d'hydrogène liés entre eux et éventuellement d'autres atomes (O, N, Cl, etc.).

- ⑩ **Bleeding de la colonne** : le détachement des impuretés critiques dans le gaz vecteur telles que l'eau et l'oxygène peut avoir une interaction sur la phase stationnaire. En effet, ces impuretés peuvent provoquer des problèmes importants tels qu'un bruit de référence élevé et un saignement de la colonne dans la production du chromatogramme du gaz de sortie, ce qui réduit à la fois la sensibilité de l'analyseur et la durée de vie de la colonne.

- ⑩ **Moment cinétique** : En physique classique, le moment cinétique, également appelé moment angulaire, est une grandeur vectorielle conservée utilisée pour décrire l'état général de rotation d'un système physique qui est l'analogue de ce que la quantité de mouvements est pour la translation. Le moment cinétique est conservé dans un système où il n'y a pas de couple extérieur. Cette loi de sa conservation permet d'expliquer de nombreux phénomènes. Par exemple, la structure en disque des systèmes d'étoiles dans les galaxies spirales. Elle explique aussi le disque des systèmes protoplanétaires.

- ⑩ **Détecteur à ionisation d'hélium** : Le détecteur à ionisation d'hélium est un détecteur "universel" qui répond à toutes les molécules sauf au néon. Le HID est particulièrement utile pour les substances inorganiques volatiles comme les NO_x, CO, CO₂, O₂, N₂ et H₂ qui ne répondent pas au FID ou à d'autres

détecteurs. Contrairement à un FID, le HID n'a besoin ni d'hydrogène ni d'air. Nécessitant uniquement de l'hélium et du gaz d'appoint, le HID délivre une sensibilité de l'ordre du ppm. Pour les laboratoires qui hésitent à stocker de l'hydrogène gazeux pour des raisons de sécurité, l'HID à l'hélium seul est un avantage important. Le HID est particulièrement utile en combinaison avec un détecteur TCD. Le TCD n'est pas assez sensible pour détecter de faibles concentrations en ppm, alors que le HID sature dans la gamme des faibles pourcentages.

- ⑩ **MEMS** : Les microsystèmes électromécaniques (MEMS) sont des dispositifs miniaturisés à éléments mobiles/vibrants qui sont utilisés pour réaliser des capteurs et des actionneurs. Initialement dérivés de l'industrie microélectronique, les MEMS sont maintenant présents dans une large gamme de produits de consommation.
- ⑩ **NEMS** : (Nimbus-E Microwave Spectrometer) permet entre autres le profil de température de l'atmosphère en présence de nuages, l'observation sur plusieurs longueurs d'onde fournissant des données sur l'humidité générée par les océans, les concentrations d'eau dans les nuages, l'âge de la glace des mers, l'épaisseur de la couverture neigeuse, et le taux d'accumulation de la neige en Antarctique.
- ⑩ **TCD** : Le détecteur de conductivité thermique (TCD) est un détecteur utilisé en chromatographie en phase gazeuse (CPG) pour analyser les gaz inorganiques (tels que l'argon, l'azote, l'hydrogène, le dioxyde de carbone) et les petites molécules d'hydrocarbures. Le TCD compare la conductivité thermique de deux flux de gaz, le gaz porteur pur (de référence) et l'échantillon. Les changements de température des fils chauffés électriquement dans le détecteur sont affectés par la conductivité thermique du gaz qui les entoure. Les changements de cette

conductivité thermique sont détectés comme un changement de résistance électrique et sont mesurés.

Références

- Akoum, Rami Al, et al. 2010, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 48.22, 2371.
- Alfeeli, B., S. Ali, V. Jain, R. Montazami, J. Heflin & M. Agah Year, in, *SENSORS, 2008 IEEE*.
- Andrawes, F., and R. Ramsey 1986, *Journal of chromatographic science* 24.11, 513.
- Azzouz, I., J. Vial, D. Thiebaut, R. Haudebourg, K. Danaie, P. Sassiati & J. Breviere 2014, *Anal Bioanal Chem*, 406, 981.
- Bouchra, L., C. Szopa, A. Buch & D. Coscia 2021, *J Chromatography A*, 1644, 462087.
- Budiman, H., Nuryatini & O. Zuas 2015, *Procedia Chemistry*, 16, 465.
- Ettre, L. S., and K. I. Sakodynskii 1993, *Chromatographia* 35, 329.
- Ettre, L. S. & A. Zlatkis 1979, *Journal of Chromatography Library*, 17, 237.
- Goesmann, F., et al. 2017, *Astrobiology*, 17, 655.
- Harley, J., W. Nel, and V. Pretorius 1958, *Nature* 181.4603, 177.
- Hoffman, J., R., et al. 1980, *Journal of Geophysical Research: Space Physics*, 85, 7882.
- James, F., P. Breuil, C. Pijolat, M. Camara, D. Briand, A. Bart & R. Cozic 2014, *Procedia Engineering*, 87, 500.
- Kolomnikov, I. G., A. M. Efremov, T. I. Tikhomirova, N. M. Sorokina & Y. A. Zolotov 2018, *Journal of Chromatography A*, 1537, 109.
- Lederer, E., and Lederer, M., 1953, *Chromatography*. Elsevier Publishing.
- Lee, C.-Y., C.-C. Liu, S.-C. Chen, C.-M. Chiang, Y.-H. Su & W.-C. Kuo 2011, *Microsystem technologies*, 17, 523.
- Li, M., et al. 2010, *Nano letters*, 10, 3899.
- MacKenzie S. M. et al. 2022, *Astrobiology*, 10.1089/ast.2020.2425.
- Magnusson, B. 2014, *The fitness for purpose of analytical methods: a laboratory guide to method validation and related topics (Eurachem Guide)*.
- Mahaffy, P. R., et al. 2009, 40th Annual Lunar and Planetary Science Conference.
- Mahaffy, P. R., et al. 2012, *Space Science Reviews*, 170, 401.
- Martin, Archer JP, and Richard LM Synge 1941, *Biochemical Journal* 35.12, 1358.
- Millan, M., et al. 2017, 48th LPSC Lunar and Planetary Science Conference.
- Miller, J. M., 1971, *Practical Manual of Gas Chromatography (Tranchant, Jean (ed.)), ACS Publications*.
- Mitri G. et al., 2021, *Experimental Astronomy*, 10.1007/s10686-021-09772-2.
- Poiseuille, Jean-Léonard-Marie 1840, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 11, 1041.

- Radadia, A., A. Salehi-Khojin, R. Masel & M. Shannon 2010, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 150, 456.
- Regmi, B. P., R. Chan, A. Atta & M. Agah 2018, *Journal of Chromatography A*, 1566, 124.
- Reston, R. R. & E. Kolesar 1994, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 3, 134.
- Terry, S. C., J. H. Jerman & J. B. Angell 1979, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 26, 1880.
- Tranchant, J. 1967, *Chromatographie en phase gazeuse* (Ed. Techniques Ingénieur)
- Whiting, J. J., et al. 2019, *Lab on a Chip*, 19, 1633.
- Wong, I., and Ho, C.-M., 2009, *Microfluidics and nanofluidics* 7.3, 291.
- Yokoyama, T., et al. 2022, *Science*, 10.1126/science.abn7850.
- Zampolli, S., I. Elmi, J. Stürmann, S. Nicoletti, L. Dori & G. Cardinali 2005, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 105, 400.
- Zareian-Jahromi, M. A., M. Ashraf-Khorassani, L. T. Taylor & M. Agah 2008, *Journal of microelectromechanical systems*, 18, 28.