



HAL
open science

Développement de méthodes d'extraction et de quantification de résidus de polluants et substances émergentes substances dans les eaux naturelles résiduaire par GCx μ GC et GCxGC/HRMS.

Amel Meziani

► **To cite this version:**

Amel Meziani. Développement de méthodes d'extraction et de quantification de résidus de polluants et substances émergentes substances dans les eaux naturelles résiduaire par GCx μ GC et GCxGC/HRMS.. Chimie organique. Normandie Université; Université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumediène (Algérie), 2023. Français. NNT : 2023NORMR036 . tel-04243858

HAL Id: tel-04243858

<https://theses.hal.science/tel-04243858>

Submitted on 16 Oct 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.

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

En cotutelle internationale avec Université Houari BOUMEDIENE , ALGERIE

Développement de méthodes d'extraction et de quantification de résidus de polluants et substances émergentes substances dans les eaux naturelles résiduaires par GCx μ GC et GCxGC/HRMS.

**Présentée et soutenue par
AMEL MEZIANI**

**Thèse soutenue le 11/07/2023
devant le jury composé de**

M. ALI BOUDINA	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Houari BOUMEDIENE	Rapporteur du jury
M. JEROME VIAL	MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université Paris Sciences Lettres	Rapporteur du jury
MME VALÉRIE AGASSE	MAITRE DE CONFERENCES, Université de Rouen Normandie	Membre du jury
M. RAPHAEL DELEPEE	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Caen Normandie	Membre du jury
M. FOUJIL-CHERIF YAZID	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Houari BOUMEDIENE	Président du jury
M. PASCAL CARDINAEL	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse
MME OUASSILA FERROUKHI	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Houari BOUMEDIENE	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par PASCAL CARDINAEL (SCIENCES ET METHODES SEPARATIVES) et OUASSILA FERROUKHI

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier le docteur Jérôme Vial et le professeur Boudina d'avoir accepté d'être rapporteurs pour ce travail de thèse. Merci également au professeur Foudil-Cherif ainsi qu'au professeur Raphaël Delepee d'avoir accepté d'examiner cette thèse. C'est un véritable honneur et un réel défi pour moi de vous soumettre mon travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers le professeur Gert Desmet et le docteur Sandrien Verloy pour les précieux échanges scientifiques que nous avons eus concernant les μ -colonnes REP. Collaborer avec vous a été une expérience extrêmement enrichissante pour moi et ce fut un véritable honneur de travailler avec vous.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance et ma gratitude et mon profond respect à ma directrice de thèse, le professeur Ouassila Ferroukhi. Je vous remercie sincèrement de m'avoir prise en thèse, j'ai pu découvrir avec vous ce qu'était une femme forte et déterminée malgré tous les obstacles que l'on peut rencontrer. Merci de m'avoir offert l'opportunité de réaliser cette cotutelle. Ce n'était pas facile à obtenir, on est passé par tous les états, mais j'ai pu compter sur votre soutien et votre détermination, même en ayant une jambe plâtrée et en pleine canicule, cela ne vous a pas arrêté pour faire avancer les choses. Cette expérience a été une véritable aventure qui restera gravée dans ma mémoire. Elle a profondément et complètement changé ma vie, et je vous suis infiniment reconnaissante.

Monsieur Cardinael, « Mon très cher directeur de thèse » aucun mot ne sera suffisant pour exprimer toute la reconnaissance et le respect que j'ai envers toi. Tu t'es embarqué dans une aventure en acceptant de me prendre en thèse contre tout avis (tu aurais peut-être dû les écouter ;p). Tu t'es retrouvé avec une Algérienne, très timide et peu sûre d'elle mais tu m'as accueillie les bras grands ouverts dans ton équipe et tu as su me mettre en confiance et tirer le meilleur de moi-même. Tu m'as confié tes précieuses puces, et malgré les quelques massacres (RIP REP) grâce à tes idées originales on a réussi à aboutir à une belle fin. Merci pour ta patience et ta persévérance avec moi malgré toutes les bêtises que j'ai pu te sortir (j'en ai eu des mains au front !). Je tiens surtout à m'excuser pour toutes les galères administratives qui sont venues avec moi, on en a souffert du début jusqu'à la fin et malgré cela tu n'as jamais baissé les bras, après tout **IMPOSSIBLE N'EST PAS PASCAL**. Merci pour tous les moments partagés ensemble au cours de ces trois dernières années de thèse, en particulier lors des corrections d'ailleurs c'est un miracle que j'ai encore toutes mes phalanges ! Merci pour ta gentillesse et ta bienveillance. Merci de m'avoir transmis ta passion pour la recherche, travailler

avec toi restera l'expérience la plus enrichissante que j'ai pu vivre que ça soit humainement ou professionnellement et j'espère qu'on n'en restera pas la (on a un nouveau dictionnaire de chromatographie à finir !).

Je tiens également à remercier et à exprimer toute ma reconnaissance à madame Valérie Agasse. Bien que tu ne fasses pas partis de mon encadrement de thèse, ton implication dans mon travail n'est pas moindre (Mon sous-marin toujours là à la rescousse). Merci pour toutes les idées brillantes et les remarques pertinentes que tu as apportées lors de nos discussions et surtout pour la correction de mon manuscrit. Au début, J'étais assez timide en ta présence, mais avec le temps j'ai découvert en toi une femme déterminée et passionnée par son métier, une mère formidable et surtout dotée d'un sens de l'humour exceptionnel. Merci d'avoir cru en moi et de m'avoir rassuré et soutenu dans les moments difficiles.

Je tiens à remercier tous mes collègues du laboratoire de chromatographie à l'USTHB, en particulier Asma avec qui j'ai partagé mes galères les premières années, mais aussi Ouarda pour sa gentillesse et aux nombreux services qu'elle a pu me rendre à distance et Nihed pour tous les conseils et la bienveillance qu'elle m'a apportée.

J'aimerais remercier Marie Vaccaro, pour son aide et sa formation Orbitrap. Merci d'avoir toujours répondu présente lors de mes SOS Orbi désespéré, d'avoir su me rassurer et m'apporter les solutions. Merci à Séverine Tisse pour les nombreuses discussions que ça soit scientifique ou juste de vendredi après-midi et pour toujours être motivée pour apporter de l'aide quelle que soit la question. Merci à Mélanie Mignot, d'avoir été ma référente de thèse mais aussi d'avoir partagé ensemble de très bons moments en congrès. Je tiens également à remercier Nathalie Hebert, notre « Tati » adoré, merci d'avoir eu la gentillesse de me laisser squatter ton bureau durant une longue période. Merci pour toute ta bienveillance et tes petites attentions qui m'ont énormément touchées, t'es une femme formidable !

J'ai eu le plaisir de rencontrer et partager ces trois années de thèse avec, Adeline, Victoria, Saida, Lorris et Arnaud, Vous êtes vraiment des collègues en Or tant sur le plan humain que sur le plan scientifique. Je voudrais remercier Lorris Bruneau, pour les moments de folies, de joie mais aussi de désespoir et de fatigue partagé ensemble. Je remercie également Arnaud Philippart d'avoir partagé avec moi toutes les galères de remplissage des puces.

Ade (la bosse qui ne le reconnaît pas), je tiens à te remercier sincèrement pour ta bienveillance et ta gentillesse envers moi surtout au début lorsque je suis arrivée. Tu m'as permis de me sentir à l'aise et de m'intégrer plus facilement (même si cela a pris un peu de temps). Merci pour tous

les délires et les fous rires qu'on a partagés ensemble (ton humour me tue). Merci d'avoir toujours su trouver les mots justes pour me rassurer chaque fois que venais te voir stressée ou désespérée. T'es une personne très forte et vraiment courageuse, ne laisse jamais rien te décourager et tu finiras par atteindre ton rêve de princesse (en carton peut-être mais avec un grand cœur). « PS : Je ne te dirais pas qui c'est qu'a dit d'attaquer la Russie ! ».

Vic, ma très chère encadrante junior, tout d'abord merci d'avoir eu la patience de te coltiner tout mon manuscrit de thèse juste pour corriger mes gaffes d'orthographe. Je te remercie d'avoir partagé avec moi les nombreuses galères sur l'Orbi mais aussi pour ton soutien scientifique constant. Au-delà de ça, j'ai adoré partager avec toi nos passions communes pour le cinéma, Twitch, la F1 et bien d'autres, tu as même déteint sur moi car maintenant je me retrouve à supporté Madrid inconsciemment ! Merci pour tous les moments partagés ensemble (Congrès, Ciné, Gofest...) et désolée de t'avoir fait subir ma phobie pour les insectes (oups...) au bon milieu de la nuit ! Tu es une personne formidable, et derrière tes mots parfois crus, se cache une Vivi au grand cœur et très sensible. Tes capacités d'HPI, ton sens pour la justice (avec modération bien sûr) et ta détermination te mèneront loin, et je n'en doute pas une seconde.

Je ne peux pas remercier les dresseuses sans remercier les fidèles compagnons de jeux « The Lucky Trevor » et « Marvin76530 » vraiment de belles rencontres et de très belles personnes. On a partagé de très bons moments et je vous remercie pour ça. Même s'il y en a un que j'apprécie moins que l'autre, sans citer de nom (Trevys), je vous souhaite à tous les deux le meilleur dans votre vie.

Madame Belarbi, ma chère compatriote, je te remercie énormément pour tous les bons moments passés ensemble que ça soit au bureau, en congrès ou même en faisant les magasins. Merci beaucoup pour ton soutien moral, scientifique et même financier dans mes moments de galère. Ta spontanéité, ton humour et ta joie de vivre font de toi une personne vraiment unique qui illumine tout son entourage. Ne change jamais.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mes parents, sans qui je ne serais pas là aujourd'hui. Papa, maman, je n'aurais pas pu rêver de meilleurs parents, vous êtes et resterez mon plus grand soutien. Vous avez consacré votre vie entière pour qu'on puisse grandir dans les meilleures conditions, et vous m'avez toujours encouragé à aller de l'avant. Je vous serai éternellement reconnaissante pour cela. Certes, vivre loin de vous représente un défi quotidien difficile, mais cette distance m'a également donné la force de me dépasser et de vous rendre

fiers. Cette thèse n'est pas seulement le fruit de mon travail, mais c'est aussi le vôtre. Je vous aime énormément.

Ma princesse Sarah et mon petit frère Amine (qui n'est plus si petit maintenant) merci pour tous les fous rires, pour toutes les blagues pourries que je dois endurer avec vous merci pour toute la joie que vous m'apportez au quotidien, vous égayer ma vie même à distance ! Je suis fière de vous, de ce que vous êtes devenus et surtout d'être votre sœur. Je vous souhaite tout le bonheur du monde « *Love you both to the moon and back* ».

Je tiens à remercier également, mes deux tantes « Tata » et « Lala », même si vous ne comprenez rien de ce que je fais, vous avez fait de votre mieux pour me soutenir que ça soit avec vos petits mots d'encouragement ou avec vos nombreuses prières pour moi. Merci également au meilleur tonton au monde « Bazi » tu m'as accueilli chez toi les bras ouverts et tu n'as jamais hésité une seconde à répondre présent quand j'avais besoin de toi. Merci, aux deux meilleurs cousins au monde, Nacim et Lyes. Depuis mon arrivée en France, vous avez toujours été là pour moi, et sans votre soutien, je ne serais pas là où je suis aujourd'hui. Je sais que je ne rends pas les choses faciles, mais sachez que je vous serai éternellement reconnaissante (et les galettes seront notre monnaie d'échange, ce qui arrange tout le monde, je pense).

Je voudrais remercier ma meilleure amie Yasmine, avec qui j'ai partagé tous les délires de ma vie au cours de toutes ces années. Merci de m'avoir écouté me plaindre maintes fois sans jamais te lasser. Merci pour ton soutien, pour tous les fous rires et les longues discussions que nous avons eu. Tu es bien plus qu'une amie, tu es ma sœur de cœur.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à ce travail, que ça soit depuis le début ou bien arrivée à la fin. Merci de m'avoir écouté me plaindre sans fin, d'avoir toujours trouvées les bons mots pour me rassurer et me remonter le moral et d'avoir été aussi impliquées à mes côtés, particulièrement durant la période de rédaction ! Vous avez tous une place spéciale dans mon cœur. Cette thèse n'aurait pas vue le jour sans votre soutien à tous.

Publication et Communications scientifiques

Article scientifique

Evaluation of Gas Chromatography Columns with Radially Elongated Pillars as Second-Dimension Columns in Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography.

Meziani, A., Verloy, S., Ferroukhi, O., Roca, S., Curat, A., Tisse, S., Pelon-Agasse, V., Desmet, G., Cardinael, P. Analytical Chemistry, 2022, 94, 41, 14126–14134.

Communications Orales

1. Optimisation des performances des micro-colonnes de type multicanaux en GC et application en GC bidimensionnelle (GC \times μ GC)

2^e Ecole Thématique sur le thème "Validation de méthodes, chimométrie et analyse de données" du club jeunes de l' Afsep du 14 au 17 juin à Pornichet. Communication orale.

2. Optimization of GC columns with radially-elongated pillars with different coatings as second dimension of comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC \times μ GC)

Journée de l'école doctorale (JEDNC) à Caen le 23 juin 2022.

3. Optimization of GC columns with radially-elongated pillars with different coatings as second dimension of comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC \times μ GC).

Congrès international, Budapest, Hongrie. 33rd international symposium on chromatography (ISC) du 18 au 22 septembre 2022

4. Optimisation des performances des micro-colonnes de type multicanaux en GC et application en GC bidimensionnelle (GC \times μ GC)

10^{ème} journée thématique du CCOA, Nantes le 1er décembre 2022

Communication par affiche

1. Optimisation des performances des micro-colonnes de type multicanaux en GC et application en GC bidimensionnelle (GC \times μ GC)

Congrès national, Paris. 14^{ème} congrès francophone sur les sciences séparatives et les couplages de l'AFSEP du 05 au 07 octobre 2021

Liste des abréviations

μ-colonne	Micro-colonne
μ-EDC	Micro electron capture detector
μ-GC	Chromatographie en phase gazeuse miniaturisée
ACN	Acétonitrile
AED	Atomic emission detector
As	Asymétrie
CDD	Cyclododécane
CI	Chemical Ionisation
CPG ou GC	Chromatographie en phase gazeuse
CPTMDS	Dicyanopropyltétraméthylsiloxane
DPTMDS	Diphényltétraméthylsilazane
DRIE	Deep reactive ion etching
DVB	Divinylbenzène
DVP	Divinylpyridine
<i>ef</i>	Epaisseur de film
EGDMA	Ethylène glycol diméthacrylate
EI	Electronic Ionization
FFF	Forward Fill/Flush
FID	Flamme Ionisation Detector
FTICR	Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance mass spectrometry
GC×GC	Comprehensive bidimensional gaz chromatography
GC-GC	Heart-cutting
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HEPT	Hauteur équivalente à un plateau théorique
HMDS	Hexaméthylsilazane
HRMS	High resolution masse spectrometry
HSSE	Head-space sorptive extraction
LC	Liquid chromatography
LD	liquid Desorption
LI	Ionic Liquid
LIGA	Lithographie par rayons X, électrodéposition et moulage

LLE	Liquid-Liquid Extraction
LMCS	Modulateur cryogénique longitudinale
LOD	Limites de detection
LOQ	Limites de quantifications
<i>m/z</i>	Masse/charge
MEMS	Micro Electronical Mechanical Systems
MeOH	Méthanol
MIP	Molecularly Imprinted Polymer
MMT	Montmorillonite
MNP	Magnetic Nanoparticule
MOAH	Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons
MOF	Polymères de coordination
MOSH	Mineral Oil Saturated Hydrocarbons
MS	Mass Spectrometry
MS/MS	Spectrométrie de masse en tandem
NCD	Nitrogen chemiluminescence detector
NGD	Nano Gravimetric Detector
NPD	Nitrogen_phosphorus detector
NTC	Nanotubes de carbones
PA	Polyamide
PAN	Polyaniline
PBDE	Polybromodiphényléthers
PCB	Polychlorobiphényle
PDMS	Polydimethylsiloxane
PEG	Polyéthylène glycol
PES	Polyéther sulfone
PLOT	Porous layer open tubular
POF	Polymères organiques poreux
POP	Polluants organiques persistants
ppb	Parties par billion
PPSP	Produits pharmaceutiques et les produits de soin personnel
PS	Phase stationnaire
PSA	Amine primaire secondaire

PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PTV	Programmed Temperature Vaporizer
PVC	PolyVinyle Chloride
QuEChERS	Quich, Easy,Cheap,Effective, Rugged and Safe
REP	Radially elongated pillars
RFF	Reverse Fill/Flush
RHRMF	Reverse high-resolution mass filter
RPLC	Reverse phase liquid chromatography
Rs	Résolution
RSI	Reverse search index
SA-SBSE	Solvent Assisted SBSE
SAW	Surface Acoustic Wave sensors
SBSE	Stir Bar Sorptive Extraction
SFC	Super-critical Fluid Chromatography
SNL	Laboratoire National de Sandia
SPE	Solid Phase Extraction
SPME	Solid Phase Micro Extraction
TCD	Thermal Conductivity Detector
TD	Thermo-désorption
TDM	Thermo-desorption Modulator
TDU	Unité de désorption thermique
TEOS	Tetraethylorthosilicate
TFA	trifluoroacetic Acid
TNT	Trinitrotoluène
TOF-MS	Time of Flight Mass Spectrometry
USEPA	Agence de protection de l'environnement des Etats-Unis
UV	Ultrat Violet
ZIF	Zeolitic Imidazolate Framework
Δ RI	Retention index

Liste des tableaux

- Tableau 1 : Combinaisons des différents diamètres internes des capillaires et les efficacités obtenues
- Tableau 2 : Coefficients de l'équation de van Deemter obtenus pour les μ -colonnes REP-22 PDMS 71 et 47 nm d'ef.
- Tableau 3 : Tableau récapitulatif des grandeurs chromatographiques obtenues sur la μ -colonne REP-22 47 nm
- Tableau 4 : Paramètres analytiques de la méthode GC \times μ GC pour l'analyse des trois mélanges
- Tableau 5 : Vitesse linéaire dans les colonnes de 1^{ère} et seconde dimension et dans la boucle de réinjection.
- Tableau 6 : Résolution 2D calculée pour le mélange de « White spirite » et l'essence SP95^E pour les tests 1 et 2 avec la μ -colonne REP-22
- Tableau 7 : Structure et classification de certains polluants émergents et/ou persistants [13]
- Tableau 8 : Applications de certains matériaux comme revêtement en SBSE-GC-MS.*
- Tableau 9 : Conditions d'analyse des HAP extraits en GC-FID
- Tableau 10 : Différents tests et conditions des revêtements sol-gel avec le PEG
- Tableau 11 : Formule et structure chimiques des liquides ioniques utilisées.
- Tableau 12 : Différents tests de revêtement réalisés avec le [TESBPIM][Cl] et [P₄₄₄ETS] [Cl] par la méthode sol-gel.
- Tableau 13 : Différents tests de revêtement en utilisant le [TESBPIM][NTf₂] par la méthode sol-gel.
- Tableau 14 : Conditions d'analyse TD-GC-HRMS Orbitrap
- Tableau 15 : Résultats des extractions des composés analysés en TD-GC-HRMS OrbitrapTM
- Tableau 16 : Listes des composés détectés dans les eaux des lacs Mazafran et Reghaia de niveau 2 et 3 avec retenus après avec les différents scores
- Tableau 17 : Listes des composés détectés dans l'eau de rivière Robec de niveau 2, 3 et 4 retenus après filtration avec les différents scores annotés par le logiciel Compound Discoverer.

Liste des figures

- Figure 1: Photographie du premier chromatographe en phase gazeuse miniaturisé sur une plaque de silicium fabriqué par Terry et al. [4]
- Figure 2: Photographies de différentes géométries de μ -colonnes: (a) en serpentins [26], (b) spirale circulaire [24], (c) spirale carrée [25] et (d) canaux ondulés [27].
- Figure 3: μ -colonne REP : (a) vue globale de la μ -colonne, (b) zoom sur la zone sélectionnée montrant l'arrangement des piliers dans le canal, (c) zoom sur la zone sélectionnée de la partie b où les flèches bleues montrent le chemin d'écoulement, (d) images microscopiques où les nombres 1-4 réfèrent aux parties b et c [38].
- Figure 4: Etapes de fabrication des μ -colonnes en silicium.
- Figure 5 : Différents espaces de séparation théoriques selon les méthodes : unidimensionnelle (GC), « heart-cutting » (GC-GC) et « comprehensive » (GC \times GC).
- Figure 6 : Principe de la GC \times GC et de la reconstruction du chromatogramme 2D [91].
- Figure 7 : Représentation schématique d'une séparation GC \times GC d'un mélange d'alcènes, alcènes, alcanes cycliques et de monoaromatiques [92]
- Figure 8 : Schéma d'un système GC \times GC équipé d'un modulateur thermique rotatif « sweeper » [96]
- Figure 9 : Schéma d'un GC \times GC équipé d'un modulateur cryogénique longitudinal [98].
- Figure 10 : Principe de fonctionnement du modulateur cryogénique à double jets de CO₂
- Figure 11 : Modulateur cryogénique commercialisé par Zoex (a) montage du modulateur (b) principe de fonctionnement du modulateur à boucle.
- Figure 12 : Schéma d'un système GC \times GC avec un modulateur à diaphragme 4 voies [102].
- Figure 13 : Modulateur fluide simple (a) phase de remplissage, (b) phase de réinjection [106]
- Figure 14 : Principe de fonctionnement du modulateur à flux différentiels FFF [108]
- Figure 15 : Principe de fonctionnement du modulateur à flux différentiels RFF [108]
- Figure 16 : Réaction d'hydrolyse des alcoxy-silanes
- Figure 17 : Mécanismes réactionnels dans les conditions catalytiques acides.
- Figure 18 : Mécanismes réactionnels dans les conditions catalytiques basiques.
- Figure 19 : Réaction de polycondensation des silanols formés au cours du procédé sol-gel utilisant le tétraéthoxysilane (TEOS)
- Figure 20 : Etapes du procédé sol-gel [7].
- Figure 21 : Représentation d'un pic chromatographique gaussien [7]
- Figure 22 : Représentation graphique de l'équation de van Deemter
- Figure 23 : Evolution de HEPT en fonction de μ et de la nature du gaz vecteur [7]
- Figure 24 : Photographies des μ -colonnes REP-22 et REP-70 avec leurs supports permettant la jonction avec le système de remplissage et d'analyse
- Figure 25 : Courbes de van Deemter obtenues pour 2 μ -colonnes REP-22 avec deux épaisseurs de film (47 et 71 nm) en utilisant l'iso-octane à 100 °C avec H₂ comme gaz vecteur.

Figure 26 : Chromatogramme du mélange d'alcane (C_7 à C_{12}) sur la μ -colonne REP-22 47 nm ($T_{inj}=T_{dect}= 280$ °C, débit de split=100ml/min, 70 °C).

Figure 27 : Chromatogramme 2D obtenu pour l'analyse des alcanes avec les conditions du test 1.

Figure 28 : Chromatogramme 2D obtenu pour l'analyse du « white-spirit » commercial avec les conditions du test 1.

Figure 29 : Chromatogramme 2D obtenu pour l'analyse de l'essence SP95^E avec les conditions du test 1.

Figure 30 : Chromatogramme 2D obtenu pour l'analyse des alcanes avec les conditions du test 2.

Figure 31 : Chromatogramme 2D obtenu pour l'analyse du « white-spirit » commercial avec les conditions du test 2.

Figure 32 : Chromatogramme 2D obtenu pour l'analyse de l'essence SP95^E avec les conditions du test 2.

Figure 33 : Différentes sources d'émission des polluants [14].

Figure 34 : Les étapes principales de l'extraction en phase solide [37]

Figure 35 : Rendement théorique en fonction de (a) $\log K_{PDMS/W}$ et (b) le volume de la phase aqueuse [43]

Figure 36 : Procédure d'extraction par sorption sur barreau magnétique (a) mode HSSE (b) mode immersion.

Figure 37 : Représentation tridimensionnelle du potentiel quadro-logarithmique (le potentiel diminue brusquement lorsque $r \rightarrow 0$) [87].

Figure 38 : Représentation tridimensionnelle du potentiel effectif formé par la distribution quadro-logarithmique du potentiel et du potentiel centrifuge (le minimum local à $r=0$ et à $r=R$ est indiqué par une flèche) [87].

Figure 39 : Détection du courant à l'aide d'électrodes externes et d'un amplificateur différentiel [87]

Figure 40 : Analyseur Q-Exactive (Thermo Scientific)[87]

Figure 41 : Evaluations de la quantité de phase déposée en mg en fonction du temps de prétraitement réalisé avec le NaOH

Figure 42 : Images microscope des barreaux avant et après prétraitement avec deux grossissements, $\times 100$ (a) avant prétraitement, (b) après prétraitement et $\times 250$ (c) avant prétraitement et (b) après prétraitement.

Figure 43 : Procédure Sol-gel et revêtement du barreau

Figure 44 : Pourcentage de perte de masse des barreaux PDMS préparés dans différents solvants

Figure 45 : Rendement d'extraction des 4 HAP dans l'eau avec un barreau PDMS commercial et un barreau PDMS préparé par la méthode sol-gel

Figure 46 : Photographies des barreaux 10 (1) et 11 (2) après les tests de stabilité dans le DCM.

Figure 47 : Images prises au microscope optique du revêtement LI [TESBPIM][NTf₂] du test 7 ($\times 250$) à différents endroits du barreau (a), (b) et (c) et d'un barreau commercial en PDMS ($\times 250$).

Figure 48 : Variation du rapport Aire LI/Aire PDMS des composés extraits en fonction de leur polarité.

Figure 49 : Image satellite indiquant les points de prélèvement d'eau réalisés au tour du lac de Reghaia (Alger) et photographies des lieux de prélèvements

Figure 50 : image satellite et photographies des points de prélèvement réalisés autour de l'étendue d'eau à Mazafran (Tipaza)

Figure 51 : Procédure d'extraction effectuée pour chaque prélèvement

Figure 52 : Echelle d'identification pour l'annotation des composés selon cinq niveaux de confiance utilisant des critères d'identifications [1]

Figure 53 : Schéma des étapes de la procédure de filtration des composés détectés pour l'obtention d'une liste de 143 composés avec des niveaux 2 et 3 de confirmation selon l'échelle de Miller et al.[1].

Figure 54 : Répartition des composés annotés avec des niveaux d'identification 2 et 3 en différentes catégories de polluants.

Figure 55 : Histogrammes représentant le nombre de composés détectés dans chaque site avec et sans ajout de NaCl.

Figure 56 : Image satellite, plan et photographie du lieu de prélèvement sur la rivière du Robec au centre-ville de Rouen.

Figure 57 : Diagramme de Venn des composés extraits par chaque méthode ainsi que les composés en communs pour la rivière du Robec.

Figure 58 : Histogrammes représentant le nombre de composés extraits en fonction du rapport des aires obtenues entre Aire LI+NaCl/Aire PDMS et Aire LI+NaCl/Aire PDMS+NaCl

Figure 59 : Schéma des étapes de la procédure de filtration des composés détectés pour les eaux de la rivière du Robec et classement des composés selon l'échelle de Miller et al.[1].

Figure 60 : Zoom du chromatogramme 2D pour l'analyse de l'eau de la rivière du Robec par TD-GC×GC-HRMS Orbitrap™.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	19
Chapitre I : Généralités et état de l'art	24
I.1. La miniaturisation en chromatographie en phase gazeuse	25
I.1.1. Introduction	25
I.1.2. Les microsystèmes en GC	25
I.1.3. Les micro-colonnes	27
I.1.3.1. Géométries des micro-colonnes	28
I.1.3.2. Matériaux et méthodes de fabrication	30
I.1.4. Applications	33
I.1.4.1. Analyse des composés organiques volatils	34
I.1.4.2. Exploration spatiale	34
I.1.5. Conclusion.....	35
I.2. La chromatographie bidimensionnelle et son apport pour l'analyse des substances dites « émergentes »	36
I.2.1. Introduction	36
I.2.2. La chromatographie multidimensionnelle.....	36
I.2.2.1. Les méthodes multidimensionnelles	36
I.2.3. La chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle (GC×GC)	39
I.2.3.1. Principe général	39
I.2.3.2. Instrumentation en GC×GC	40
I.2.4. Paramètres liés à la séparation	51
I.2.4.1. La capacité de pics	51
I.2.4.2. La résolution	52
I.2.4.3. L'orthogonalité	52
I.2.4.4. L'occupation de l'espace	52
I.2.5. Applications	53
I.2.5.1. Produits pétroliers et dérivés.....	53
I.2.5.2. Aliments, arômes et parfums	54
I.2.5.3. Analyses environnementales.....	55
I.2.5.4. Chromatographie multidimensionnelle miniaturisée	57
I.2.6. Conclusion.....	58
Références	59

Chapitre II : Préparation et évaluation de μ -colonnes de type multicanaux en GC et GC $\times\mu$ GC 71

II.1. Introduction	72
II.2. Remplissage et évaluation des μ -colonnes chromatographiques	73
II.2.1. Remplissage des μ -colonnes	73
II.2.1.1. Méthode dynamique.....	73
II.2.1.2. Méthode statique	74
II.2.1.3. Méthode sol-gel	74
II.2.2. Evaluation du dépôt.....	79
II.2.2.1. Les grandeurs en chromatographie en phase gazeuse.....	79
II.3. Optimisation des performances des μ -colonnes de type multicanaux en GC et GC \times μ GC en utilisant différentes phases stationnaires	85

Article I. Evaluation of Gas Chromatography Columns with Radially Elongated Pillars as Second-Dimension Columns in Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography 86

II.4. Optimisation des performances des μ -colonnes de type multicanaux plus courtes (REP-22).....	96
II.4.1. Dépôt des phases stationnaires dans les μ -colonnes	96
II.4.2. Optimisation de l'efficacité	97
II.4.2.1. Les effets extra-colonnes	97
II.4.2.2. Evaluation de l'efficacité en fonction de l'épaisseur du film de phase stationnaire	98
II.4.2.3. Détermination des coefficients A, B et C de l'équation de van Deemter ..	99
II.4.2.4. Etude chromatographique	100
II.4.3. Applications en GC \times μ GC	101
II.5. Conclusion	107
Références	108

Chapitre III : Extraction et analyse des polluants émergents et/ou persistants dans des eaux naturelles 111

III.1. Introduction.....	112
III.2. Polluants émergents et/ou persistants	114
III.2.1. Les polluants émergents et/ou persistants dans les eaux	114
III.2.1.1. Classification des polluants	114

III.2.1.2.	Sources et voies de contamination des polluants émergents et/ou persistants.....	117
III.2.1.3.	Présence et impact des polluants émergents et/ou persistants dans l'environnement aquatique.....	119
III.2.2.	Les principales méthodes d'extractions des polluants des eaux.....	120
III.2.2.1.	L'extraction liquide-liquide (LLE).....	120
III.2.2.2.	L'extraction en phase solide (SPE).....	120
III.2.2.3.	La micro-extraction en phase solide (SPME).....	121
III.2.2.4.	L'extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE).....	122
III.2.2.5.	Facteurs influençant l'extraction.....	125
III.2.2.6.	Les limites de la SBSE : Exploration de solutions potentielles.....	126
III.3.	Analyse et quantification des polluants émergents et/ou persistants en GC.....	131
III.3.1.	Couplage GC/MS.....	131
III.3.1.1.	Sources d'ionisations.....	131
III.3.1.2.	Analyseur Orbitrap™.....	132
III.3.1.3.	Principes fondamentaux de l'analyseur Orbitrap™.....	133
III.3.1.4.	Principe de détection de la masse précise.....	136
III.3.1.5.	Applications de l'Orbitrap™ pour l'analyse de polluants émergents.....	137
III.4.	Elaboration de nouvelles phases pour la SBSE.....	139
III.4.1.	Prétraitement des barreaux magnétiques vierges.....	139
III.4.2.	Revêtement de PDMS.....	141
III.4.2.1.	Résistance des barreaux PDMS.....	142
III.4.2.2.	Comparaison des performances du barreau préparé avec un barreau commercial.....	143
III.4.3.	Revêtement avec le PEG.....	145
III.4.4.	Revêtements avec les liquides ioniques.....	146
III.4.4.1.	Test d'extraction SBSE-LI.....	150
III.5.	Extraction des polluants émergents et/ou persistants des eaux naturelles.....	155
III.5.1.	Extraction SBSE et analyse des eaux naturelles d'Algérie.....	155
III.5.1.1.	Contexte de l'étude.....	155
III.5.1.2.	Extraction SBSE.....	157
III.5.1.3.	Conditions d'analyse chromatographique.....	157
III.5.1.4.	Traitement des données.....	158
III.5.2.	Résultats de l'analyse non ciblée.....	159
III.5.2.1.	Effet de l'ajout de sel.....	167
III.5.3.	Extraction SBSE et analyses des eaux naturelles de France.....	168
III.5.3.1.	Comparaison du nombre de composés extraits pour chaque barreau.....	169
III.5.3.2.	Classement des composés selon l'échelle d'identification.....	171

III.5.3.3. Test d'analyse en TD-GC×GC-HRMS Orbitrap™	177
III.6. Conclusion	179
Références	181
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	190

INTRODUCTION GENERALE

Les eaux naturelles constituent une ressource essentielle pour l'être humain. Ce milieu reste fragile et assure l'approvisionnement, industriel, agricole et domestique de nombreux habitants. Cependant, la croissance démographique et l'impact de l'être humain font que la quantité et la qualité de l'eau posent des problèmes de plus en plus complexes et difficiles à résoudre. De nombreuses sources de contaminations proviennent des eaux usées, qui contiennent des micropolluants organiques persistants ou encore des pratiques agricoles utilisant des pesticides qui se disséminent dans les eaux naturelles. Le besoin en eau entraîne une pression sur les ressources c'est pourquoi la prévention et la surveillance de ces pollutions constituent un enjeu majeur et prioritaire.

La miniaturisation présente un intérêt majeur dans différents domaines tels que le domaine industriel, médical, spatial ou encore environnemental. La miniaturisation, des systèmes analytiques, de l'étape d'échantillonnage à l'étape d'analyse, est devenue une nécessité plus qu'un désir en raison du besoin d'effectuer des analyses sur site pour répondre au plus vite à l'apparition d'une pollution. Elle offre des avantages considérables, tels que la rapidité des analyses et une consommation d'énergie réduite. A mesure que la pollution prend une ampleur croissante, il devient donc essentiel de disposer de moyens fiables de suivi et de détection des polluants à l'état de traces dans les différentes matrices environnementales, que ce soit dans les eaux, l'atmosphère ou le sol.

Dans le domaine de la chromatographie en phase gazeuse (GC), la miniaturisation peut être réalisée à différents niveaux, notamment à celui des colonnes qui représentent le cœur du système chromatographique. Les différentes géométries de μ -colonnes et natures des phases stationnaires présentent une grande influence sur la rétention des composés et leurs séparations.

Ces travaux de thèse s'inscrivent ainsi dans l'optique générale visant à développer un système analytique miniaturisé ainsi que l'utilisation d'un système d'extraction miniaturisé pour l'analyse des polluants émergents et/ou persistants présents dans les eaux naturelles. Les deux aspects principaux abordés dans ces travaux de thèse sont la préparation de μ -colonnes et le développement de revêtements originaux pour l'extraction par sorption sur barreaux magnétiques (SBSE). Dans un premier temps, une étude visant à optimiser les performances des μ -colonnes de type multicanaux en chromatographie conventionnelle puis bidimensionnelle (GC \times GC) a été réalisée. Par la suite, une méthode d'extraction SBSE suivie d'une thermo-désorption (TD) et d'une analyse non ciblée par GC couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution (GC-HRMS) a été développée. Afin de pallier les contraintes de la SBSE utilisant le PDMS comme phase, de nouveaux revêtements à base de liquide ionique ont été déposés sur

les barreaux magnétiques vierges visant à améliorer les rendements d'extraction des composés les plus polaires.

Cette thèse a été effectuée dans le cadre d'un programme de coopération algéro-français, le Partenariat Hubert Curien (PHC) Tassili N° 20MDU903 d'une durée de 3 ans entre le laboratoire de chromatographie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB) et le laboratoire SMS (Sciences et Méthodes Séparatives) EA-3233 de l'Université de Rouen Normandie dans lequel les travaux de thèse ont été réalisés.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres. Une étude bibliographique comprenant l'état de l'art dans le domaine de la miniaturisation et de la chromatographie bidimensionnelle sera détaillée. Dans un premier temps, les différents systèmes miniaturisés en GC (μ -GC) seront décrits ainsi que les différentes géométries de μ -colonnes et leurs procédés de fabrication. Les applications des systèmes μ -GC et plus précisément des μ -colonnes dans différents domaines seront également exposées. Dans un second temps, les systèmes multidimensionnels à savoir la chromatographie multidimensionnelle partielle (GC-GC) et bidimensionnelle complète (GC \times GC) seront décrites en mettant l'accent sur les différents modulateurs utilisés en (GC \times GC).

Le chapitre 2 sera consacré à la miniaturisation des μ -colonnes de type multicanaux à piliers allongés radialement (REP). Cette partie sera présentée sous forme d'une publication scientifique publiée dans le journal *Analytical Chemistry*. L'objectif principal de cet article a été l'optimisation des performances de ces μ -colonnes REP en utilisant des phases stationnaires de polarités différentes en GC et en GC \times μ GC avec un modulateur microfluidique. Par la suite, des μ -colonnes REP plus courtes (22 cm) ont également été étudiées et les résultats obtenus seront comparés à ceux des μ -colonnes étudiées dans l'article.

Pour finir, le chapitre 3 sera divisé en trois parties. La première partie est une présentation des généralités sur les polluants émergents et/ou persistants dans l'eau ainsi que les différentes méthodes d'extraction. Dans la seconde partie, le développement de nouveaux revêtements à base de liquides ioniques sur des barreaux vierges pour l'extraction SBSE a été effectué par la méthode sol-gel. Les barreaux préparés ont été utilisés pour l'extraction d'un mélange de 12 composés de différentes polarités et les résultats obtenus seront comparés à ceux obtenus avec un barreau commercial en polydiméthylsiloxane (PDMS). Dans la dernière partie, des extractions SBSE des polluants ont été effectuées sur des eaux naturelles prélevées dans deux régions différentes à savoir, le nord de l'Algérie et la région de Normandie en France. Par la

suite, des analyses non ciblées ont été réalisées en TD-GC-HRMS Orbitrap™ et le traitement de données ont été effectué en utilisant un logiciel de déconvolution (Compound Discoverer). Les composés identifiés seront ensuite classés selon des niveaux de confiance basés sur une échelle d'identification.

Chapitre I : Généralités et état de l'art

I.1. La miniaturisation en chromatographie en phase gazeuse

I.1.1. Introduction

La chromatographie en phase gazeuse (CPG ou GC) est la technique la plus utilisée pour la séparation et la quantification des composés volatils et semi-volatils. Elle n'a cessé de se développer depuis son apparition et, il y a quatre décennies, la chromatographie en phase gazeuse miniaturisée (μ -GC) a été introduite. Cette dernière a conduit au développement d'instruments portables offrant la possibilité de réaliser des analyses sur le terrain. Cela a notamment permis de limiter la dégradation des échantillons principalement due au transport et au stockage [1]–[3] et de réduire considérablement les temps d'analyse. Pour considérer qu'un système GC est miniaturisé, il faut que l'un de ses composants principaux, à savoir l'injecteur, le détecteur, la colonne ou la totalité soit miniaturisé. Ceci été rendu possible par l'introduction de la technologie MEMS (Micro Electronical Mechanical Systems). La plupart des études se sont focalisées sur le développement des micro-colonnes (μ -colonne) puisque celles-ci représentent le cœur du système de séparation.

Dans cette première partie, différents systèmes GC miniaturisés décrits dans la littérature mais aussi disponibles commercialement seront présentés. Par la suite, nous focaliserons notre étude bibliographique sur les différentes géométries de μ -colonnes ainsi que leur procédé de fabrication. Pour finir un résumé des applications des systèmes μ -GC et leurs apports pour les analyses sur le terrain sera présenté.

I.1.2. Les microsystèmes en GC

Le premier système GC miniaturisé a été développé en 1979 par Terry *et al.* [4] de l'université de Stanford. Le système se compose principalement d'un système d'injection, d'une colonne spirale de 1,5 m avec une section transversale rectangulaire et d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD), le tout gravé sur une plaque de silicium comme représenté dans la Figure 1. La μ -colonne a été revêtue d'un film de phase stationnaire de polysiloxane (OV-101). Une séparation d'un mélange gazeux d'hydrocarbures a pu être réalisée avec le système en moins de 10 secondes.

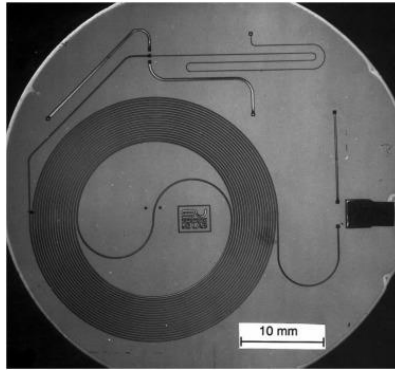


Figure 1: Photographie du premier chromatographe en phase gazeuse miniaturisé sur une plaque de silicium fabriqué par Terry et al. [4]

En 1990, Kolesar et Reston [5] ont développé et conçu un micro-système GC ($10\text{ cm}^2 \times 2,2\text{ mm}$ d'épaisseur) se composant d'un injecteur miniaturisé, d'une μ -colonne spirale de 90 cm de long et d'un détecteur (TCD). Un film de phase stationnaire (phtalocyanine de cuivre) avec une épaisseur de 200 nm a pu être déposé dans la μ -colonne. Le système miniaturisé a été utilisé pour la séparation en isotherme d'ammoniaque et de dioxyde d'azote dans un échantillon gazeux en 30 minutes.

En 1996, les chercheurs du Laboratoire National de Sandia (SNL), ont créé un programme nommé « MicroChemLab » entièrement dédié aux systèmes miniaturisés [6]. Ce dernier se compose principalement d'un pré-concentrateur miniaturisé, d'une μ -colonne en spirale de 1 m et d'un détecteur à ondes acoustiques de surface (SAW) [7]. Différentes phases stationnaires ont été utilisées sur chaque partie du dispositif, ce qui a considérablement amélioré la sélectivité [6] et des concentrations allant jusqu'au ppb ont pu être détectées [8].

Des avancées majeures ont pu être atteintes à l'université du Michigan pour la réalisation d'un μ -GC portable grâce à l'intégration des technologies MEMS. Lu *et al.* [9] ont réussi à séparer un mélange de 11 composés volatils en moins de 90 secondes en utilisant l'air ambiant comme gaz vecteur, à l'aide d'un μ -GC comprenant un injecteur avec filtre à particules, un pré-concentrateur, une μ -colonne de 3 m intégrée et un capteur à gaz.

De nos jours, il existe plusieurs prototypes de μ -GC développés par les différents laboratoires de recherche [10]–[13] ; mais aussi, on retrouve des versions plus abouties qui ont pu être commercialisées [14]–[17]. Parmi ces derniers, on peut citer :

- Le ChromPix-4d, qui a été développé et mis sur le marché par la société Apix Analytics (Grenoble, France). Il se compose d'une cartouche interchangeable incluant un système

d'injection, une colonne capillaire et deux détecteurs, un μ -TCD et un détecteur nano gravimétrique (NGD) NEMS. L'appareil peut contenir jusqu'à quatre cartouches ce qui permet de réaliser l'étude de 4 familles de composés différentes en parallèle en changeant la nature de la phase stationnaire dans chaque cartouche. Le ChromPix-4d a été utilisé pour réaliser des mesures de CH_4 dans l'air et les résultats obtenus ont montré une amélioration de 33% en sensibilité par rapport à un détecteur QRAE II [18].

- Le μ -GC 990 commercialisé par Agilent technologies. Il se compose d'un micro-injecteur en silicium pouvant être chauffé jusqu'à 100 °C, d'une colonne capillaire et d'un détecteur μ -TCD. Un mélange de 17 gaz de raffinerie a pu être séparé en moins de deux minutes [19]. Agilent technologies a également mis sur le marché d'autres modèles de μ -GC soit le μ -GC 490, le μ -GC R990 et le Solia qui comporte 1 à 3 modules analytiques complémentaires. Ce dernier comporte une interface permettant l'association de deux détecteurs en série, à savoir un μ -TCD et un spectromètre de masse avec un analyseur quadripolaire [20].
- Le μ -GC Fusion développé par la société Inficon [14] est un μ -GC qui peut contenir jusqu'à quatre modules indépendants se composant d'un injecteur, d'une colonne capillaire et d'un μ -TCD. Cela permet ainsi, de réaliser l'analyse simultanée de quatre échantillons avec des temps d'analyses très courts.
- Le μ -GC Torion T-9 commercialisé par la société Perkin Elmer [21]. Les échantillons sont injectés à l'aide d'une fibre SPME ou bien d'une seringue à gaz. Le μ -GC comprend un spectromètre de masse de types piège à ions avec une gamme de masse allant de 41 à 500 Daltons.

I.1.3. Les micro-colonnes

Que ce soit en GC conventionnelle ou miniaturisée, la colonne représente l'élément clé qui permet de réaliser la séparation. De ce fait, le développement des μ -colonnes a suscité l'intérêt des chercheurs qui se sont focalisés sur leur conception. Les colonnes capillaires conventionnelles sont connues pour avoir une section transversale circulaire, tandis que les μ -colonnes ont généralement une section transversale rectangulaire ou carrée. Néanmoins, cette dernière géométrie présente l'inconvénient de faciliter l'accumulation de la phase stationnaire aux angles rendant le film inhomogène en termes d'épaisseur de film et donc pouvoir impacter considérablement sur l'efficacité. Cependant, l'efficacité des μ -colonnes peut être augmentée en modifiant leurs géométries ou les dimensions des canaux (largeur, hauteur) [22], ou en utilisant un gradient de température axial [23].

I.1.3.1. Géométries des micro-colonnes

Au cours des années, différentes géométries de μ -colonnes ont été développées afin d'améliorer leurs performances de séparation. Parmi celles-ci, on peut citer : la géométrie en spirale circulaire [24] ou carrée [25], la géométrie en serpentин avec des canaux rectilignes [26] et des canaux ondulés [27] représentés dans la Figure 2.

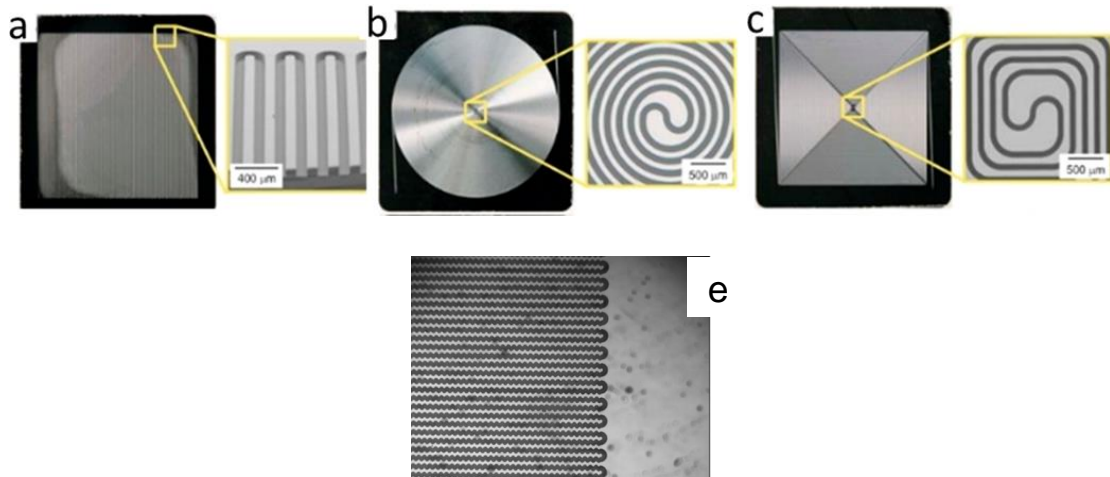


Figure 2: Photographies de différentes géométries de μ -colonnes: (a) en serpentин [26], (b) spirale circulaire [24], (c) spirale carrée [25] et (d) canaux ondulés [27].

Radadia *et al.* [28] ont effectué une étude comparative des trois géométries des μ -colonnes les plus répandues : les géométries en serpentин (figure 2a), en spirale circulaire et en spirale carrée (Figure 2). Les canaux des trois μ -colonnes mesurent 3 mètres de long et possèdent une section transversale de $100 \times 100 \mu\text{m}$. Cette étude a montré que les trois géométries avaient la même perméabilité au gaz. Cependant, le nombre de plateaux théoriques calculé sur le pic d'*iso*-octane était 70 % plus élevé pour la configuration en serpentин par rapport aux deux autres configurations. Qin et Gianchandani [29] ont estimé que l'utilisation de la géométrie en serpentин présentait une distribution de pression plus uniforme tandis que l'étude réalisée par Sun *et al.* [30] qui consistait à simuler l'impact de la géométrie sur le débit et la pression du flux du gaz vecteur a montré que le débit est plus uniforme sur la colonne spirale que sur la colonne en serpentин. Cela démontre la complexité de l'estimation de la distribution du débit et de la pression en fonction des différentes géométries.

Yuan *et al.* [27] ont étudié les avantages des canaux ondulés (Figure 2-e). Cette géométrie a été conçue dans le but de réduire la vitesse d'écoulement pour augmenter les interactions entre les analytes et la phase stationnaire mais aussi afin de générer une vitesse d'écoulement uniforme à l'intérieur de la colonne. L'analyse d'un mélange de 4 composés en programmation de

température a été réalisé sur des μ -colonnes en serpentin à canaux ondulés et à canaux rectilignes. Les auteurs ont montré que cette dernière géométrie permettait d'obtenir un nombre de plateaux théoriques inférieur à celui obtenu avec les canaux ondulés.

Une des problématiques rencontrées dans le développement des μ -colonnes est que les performances chromatographiques peuvent être améliorées en diminuant le diamètre des canaux des μ -colonnes mais cela engendre une diminution de la capacité d'échantillonnage et une forte résistance à l'écoulement.

Afin de limiter ces derniers inconvénients, en 1975, Golay [31] a suggéré l'utilisation d'une colonne multi-capillaires où plusieurs capillaires ayant des caractéristiques identiques qui sont groupés en parallèle. Le principal inconvénient de cette géométrie de μ -colonne est que la moindre différence entre les capillaires engendre un effet délétère sur les performances de la colonne [32].

En 2009, Nakai *et al.* [33], ainsi que Ali *et al.* [34] ont introduit les μ -colonnes contenant un réseau de piliers dans le canal. Cette nouvelle géométrie a permis l'augmentation de la capacité de charge ainsi que l'efficacité. De nombreux groupes de recherche ont étudié l'influence de la taille, du nombre et de la distance entre les piliers [35]–[37].

En 2017, le groupe de Gert Desmet [38] a introduit les μ -colonnes avec un réseau de piliers perpendiculaires à l'écoulement de la phase mobile appelé colonnes REP (Radially Elongated Pillars) représenté dans la Figure 3. Ce nouveau design a permis d'avoir une longueur effective plus importante et, par conséquent, une augmentation considérable du nombre de plateaux théoriques. Les avantages principaux apportés par cette géométrie sont : (1) la quasi suppression de la dispersion induite par la différence de la résistance d'écoulement entre les parois latérales et le centre des canaux [39], (2) une réduction de la diffusion axiale proportionnellement au carré de la tortuosité du chemin d'écoulement induite par les REP [40]. Jaspers *et al.* [38] ont réussi à obtenir des efficacités allant jusqu'à 60 000 et 12 500 plateaux théoriques sur une colonne de 70 cm, pour des composés quasiment non- retenus et des composés retenus ($k=7$), respectivement, en isotherme à 80°C.

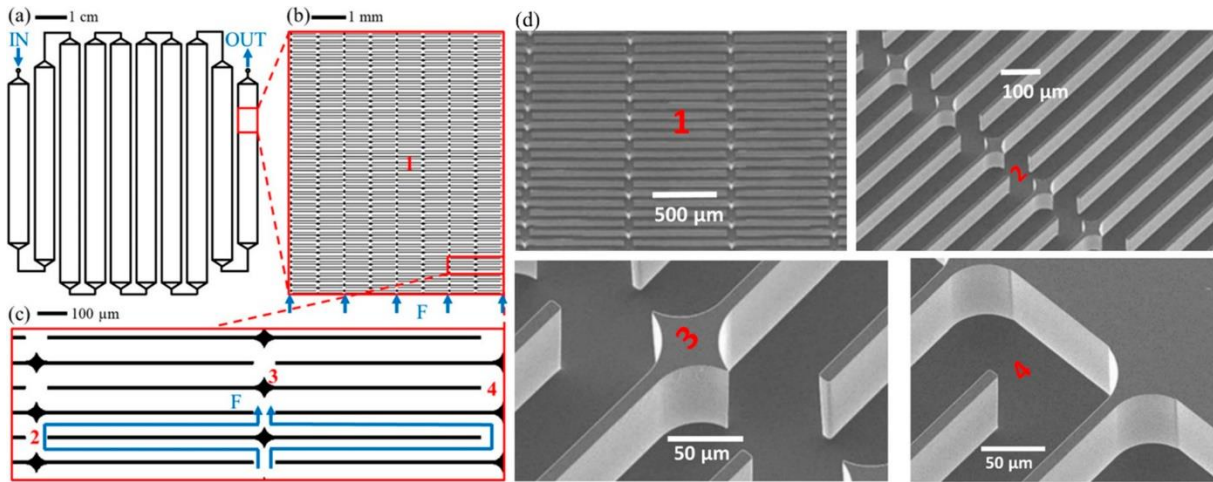


Figure 3: μ -colonne REP : (a) vue globale de la μ -colonne, (b) zoom sur la zone sélectionnée montrant l'arrangement des piliers dans le canal, (c) zoom sur la zone sélectionnée de la partie b où les flèches bleues montrent le chemin d'écoulement, (d) images microscopiques où les nombres 1-4 réfèrent aux parties b et c[38].

I.1.3.2. Matériaux et méthodes de fabrication

La première étude décrivant la fabrication des μ -colonnes MEMS a été réalisée en utilisant le silicium comme matériel de fabrication [4] et jusqu'à aujourd'hui, ce dernier reste le plus utilisé par rapport aux autres matériaux décrits dans la littérature [41]. L'utilisation du silicium présente plusieurs avantages. Parmi eux, on peut citer :

- Une bonne résistance mécanique et chimique vis-à-vis des composés chimiques et des solvants [42].
- Une distribution thermique uniforme, une bonne résistance aux rampes larges de température et une faible inertie thermique [43].
- Un bon rapport qualité prix (fabrication par lots) et une bonne répétabilité de fabrication des lots [44].

La fabrication des μ -colonnes sur les plaques de silicium se fait en plusieurs étapes (Figure 4). La première consiste, tout d'abord, à recouvrir la plaque avec un matériau tel qu'une résine photosensible (appelée aussi photoresist) et par la suite, grâce à la photolithographie, les canaux sont gravés sur la surface de la plaque de silicium.

Il existe deux méthodes de gravure différentes ; la gravure par voie humide et la gravure par voie sèche. La gravure par voie humide consiste à utiliser une solution liquide qui va venir dissoudre le matériau afin de former les canaux. Ceci peut se faire de deux manières différentes : soit en ayant la même vitesse de gravure dans toutes les directions ce qui induit à une gravure

uniforme dite isotrope, soit en ayant une vitesse différente selon les directions et dans ce cas, on parle de gravure préférentielle dite anisotrope. L'agent de gravure le plus utilisé pour la gravure isotrope est un mélange d'acide fluorhydrique, d'acide acétique et d'acide nitrique tandis que pour la gravure anisotrope on utilise soit l'hydroxyde de potassium ou l'hydroxyde de tétraméthylammonium comme agents de gravure [45]. La gravure par voie humide isotrope est généralement difficile à contrôler et c'est pour cela que la gravure par voie sèche est la plus répandue. Cette dernière consiste à faire entrer en collision des ions avec la surface exposée de la plaque afin qu'ils réagissent pour former les canaux. La technique la plus utilisée est la gravure profonde par ions réactifs (DRIE) [46].

Après l'étape de gravure, la plaque de silicium est collée à une autre plaque (en verre ou en silicium) afin d'avoir un système hermétiquement fermé. Des liaisons faibles de type Van der Waals sont tout d'abord créées en mettant en contact les deux plaques et par la suite, ces liaisons sont renforcées sous l'influence d'une température élevée et d'un champ électrique externe. Ce type de collage est appelé le collage anodique (silicium/verre). Les deux plaques sont chauffées à des températures allant de 300 à 600 °C. La plaque en silicium est connectée à une anode et celle en verre à une cathode et un courant continu est appliqué entre elles dans la plage de 200 à 2000 V [47].

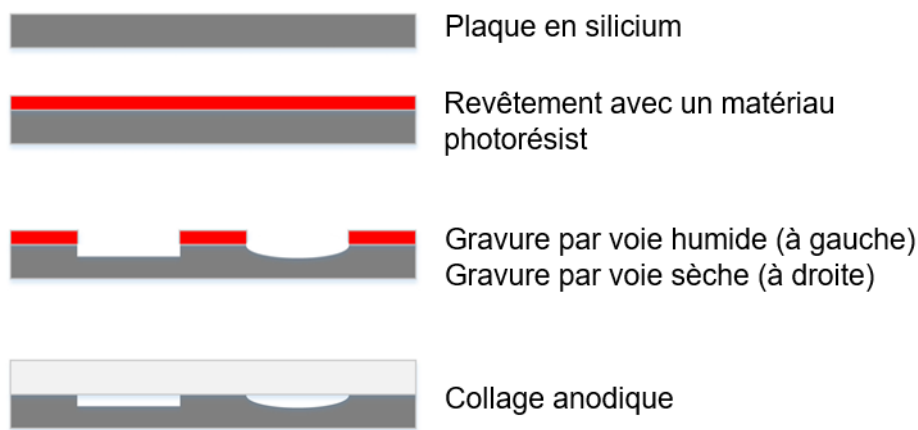


Figure 4: Etapes de fabrication des μ -colonnes en silicium.

La majorité des études reportée utilise les μ -colonnes en silicium. Cependant, certains groupes ont exploré l'utilisation d'autres matériaux.

Différents métaux tels que le nickel [26], le titane [48] et l'acier inoxydable [49] ont été utilisés pour la fabrication des μ -colonnes. Les chercheurs de l'université de Louisiane en collaboration avec le groupe SNL ont développé des μ -colonnes avec du nickel électrodéposé en utilisant la technique de fabrication LIGA (lithographie par rayons X, électrodéposition et moulage) [26].

Une séparation d'un mélange d'alcanes a été réalisée sur la μ -colonne revêtue d'une phase RTX-1 (100% PDMS). En revanche, les résultats obtenus (pics très larges) ont présenté de faibles performances chromatographiques à cause de l'accumulation de phase stationnaire dans les angles de la μ -colonne.

L'utilisation de différents polymères pour la fabrication des μ -colonnes a également fait l'objet de plusieurs études. Noh *et al.* [24] ont introduit la première μ -colonne à base de parylène C qu'ils ont, par la suite, recouverte de différentes phases stationnaires. Elle présente une vitesse rapide de chauffage/refroidissement et donc ont une faible consommation d'énergie par rapport aux μ -colonnes en silicium [50]. Malainou *et al.* [51] ont réussi à fabriquer une μ -colonne à base de polydiméthylsiloxane (PDMS) et de ce fait, ils ont éliminé le besoin de déposer une phase stationnaire ultérieurement. Cette dernière a été utilisée pour la séparation d'un mélange de benzène et de xylène mais les résultats n'étaient pas satisfaisants car la μ -colonne présentait des efficacités faibles (nombre de plateaux théoriques pour le xylène égale à 20). Bien que le PDMS possède des avantages par rapport au silicium, celui-ci présente des limitations quant à son utilisation en tant que support de fabrication de μ -colonnes. L'épaisseur du film de la phase stationnaire est définie par l'épaisseur de la μ -colonne ce qui peut engendrer des temps de rétention extrêmement longs pour des alcanes [52].

Le verre présente des caractéristiques similaires à celle du silicium ce qui a suscité l'intérêt des chercheurs pour la fabrication de μ -colonnes à base de verre. Lewis *et al.* [53] ont mis au point une μ -colonne en verre avec une section transversale circulaire et l'ont utilisée pour la séparation de composés apolaires. Néanmoins, ces μ -colonnes présentent certaines limitations telles que l'adsorption des composés sur la surface du verre ce qui induit des trainées de pics. De plus, les colonnes présentent une faible résistance mécanique.

Avoir un système robuste, sans fuite et à faible volume extra-colonne augmente considérablement les performances de séparation des μ -colonnes. L'un des paramètres essentiels qui influence l'efficacité est l'interface microfluidique qui permet la jonction de la μ -colonne avec l'injecteur et le détecteur. Plusieurs méthodes ont été développées pour réaliser cette jonction et la plus courante d'entre elles consiste en l'utilisation d'une colle (généralement une colle résine « époxy ») pour fixer les capillaires en silice fondue en entrée et sortie de la μ -colonne [54]. En outre, la colle résine « époxy » peut être aspirée par capillarité dans la μ -colonne et durcit à température élevée ce qui peut causer un bouchage [55]. Certains chercheurs se sont intéressés à l'utilisation des résines pour réaliser les jonctions. Ces dernières sont malléables lorsqu'elles sont chauffées et deviennent étanches au gaz une fois refroidies. Lewis

et al. [53] ont utilisé une résine Shellac et Cagliero *et al.* [56] ont utilisé une résine polyimide afin d'obtenir un joint étanche qui permet de connecter les tubes capillaires à la μ -colonne. Les températures maximales d'utilisation étaient limitées à 200 °C pour la résine Shellac et 190 °C pour la résine polyimide. De plus, ce système est contraignant car les capillaires ne peuvent être changés. D'autres études se sont focalisées sur le développement de supports et de raccords spécifiques afin d'augmenter l'étanchéité du système mais aussi les températures d'analyse, qui jusque-là sont limitées à cause de la dégradation des jonctions utilisées à haute température. Radadia *et al.* [57] ont conçu un support dans lequel la μ -colonne est placée et les capillaires de jonction sont maintenus grâce à un joint en silicone, un écrou et une fêrulle en vespel afin de garantir une bonne étanchéité. Le même principe a été utilisé par Gaddes *et al.* [58] où le support et les écrous ont été fabriqués avec de l'acier inoxydable et les fêrules utilisées sont en graphite/vespel. Ce système leur a permis d'effectuer des analyses de composés semi-volatils avec une programmation de température allant jusqu'à 350 °C.

Une large gamme de matériaux a été étudiée en tant que phases stationnaires (PS) pour les μ -colonnes [59] et généralement ces PS restent les mêmes que celles utilisées pour les colonnes capillaires conventionnelles. Pour ce qui est de la méthode de dépôt, les deux principales méthodes utilisées sont la méthode statique et la méthode dynamique. Cette partie sera présentée plus en détails dans le chapitre 2.

I.1.4. Applications

La miniaturisation des différents constituants du chromatographe a permis le développement de systèmes facilement transportables, ce qui présente un grand intérêt pour les analyses sur le terrain [60]. Il existe différents domaines d'applications parmi lesquels on peut citer :

- L'analyse de l'air (zone de production, mines, environnements confinés etc...) [61]– [63].
- Etude des atmosphères et sols d'autres planètes [64].
- Détection de la pollution (analyse des gaz d'échappements, détermination des substances toxiques) [58], [65].
- Analyse rapide et urgente (détection des explosifs, des fuites dans les gazoducs et oléoducs) [54], [66].

I.1.4.1. Analyse des composés organiques volatils

La première séparation utilisant un système GC miniaturisé consistait à séparer un mélange d'azote, n-pentane et de n-hexane sur une colonne de 1,5 m de long utilisant le PDMS comme phase stationnaire en moins de 5 secondes [4]. Par la suite, plusieurs systèmes CPG ont été conçus pour la séparation de mélanges de composés organiques volatils. En 2005, Lambertus *et al.* [67] ont utilisé une μ -colonne de 3 m couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) et un spectromètre à mobilité ionique différentielle pour la séparation d'un mélange de 45 composés. Le couplage en parallèle entre les deux détecteurs a permis d'obtenir des chromatogrammes en deux dimensions avec des informations complémentaires. Reidy *et al.* [54] ont analysé un mélange de 24 hydrocarbures en utilisant une programmation de température et ont réussi à obtenir une bonne résolution avec une excellente forme des pics. Cependant, lorsqu'un mélange de 4 agents explosifs et armes chimiques a été analysé sur une colonne de 0,25 m, les résultats obtenus n'ont pas été satisfaisants (pics très larges). Serrano *et al.* [68] ont développé un module de préconcentration/focalisation utilisé dans un μ -GC portable afin de déterminer la teneur à l'état de traces de deux marqueurs de l'explosif trinitrotoluène (TNT). Les auteurs ont réussi à détecter, dans un mélange de 22 composés, les 2 marqueurs (2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane et 2,4-dinitrotoluène) à des concentrations d'environ 0,2-2,6 ppb en 80 secondes. Toutefois, la résolution ainsi que la forme des pics restent à améliorer.

I.1.4.2. Exploration spatiale

Dès les premières missions d'exploration spatiale, la détection et la caractérisation de la composition chimique des molécules organiques ont représenté une des priorités afin de nous apprendre davantage sur ces environnements extraterrestres notamment grâce à la détection de molécules pre-biotiques. Les premiers chromatographes portables conçus pour l'exploration spatiale ont été introduits dès 1962 [69]. La composition atmosphérique des planètes Venus et Mars, en utilisant un GC couplé à un spectromètre de masse, a pu être déterminée avec des sensibilités allant jusqu'à 0,1 nmol. En 2012, le chromatographe Sample Analysis at Mars à bord du rover Curiosity a permis de détecter des molécules organiques caractéristique de la planète Mars [70]. Ce dernier est constitué de 6 colonnes chromatographiques différentes ciblant la séparation de différentes espèces chimiques pouvant être couplées à un spectromètre de masse ou à un détecteur TCD. Le groupe du Laboratoire LATMOS (Université de Saint Quentin en Yveline) travaille sur le développement d'un μ -GC entièrement constitué de composants analytiques basés sur la technologie MEMS afin de réduire considérablement le volume ainsi que la masse du chromatographe [64].

I.1.5. Conclusion

Depuis plus de 4 décennies, la miniaturisation des systèmes chromatographiques a connu un véritable essor principalement dû à la demande croissante d'analyses rapides et « in-situ » de différents mélanges complexes. La μ -GC présente plusieurs avantages comme sa taille réduite, un faible poids, des temps d'analyse généralement courts mais aussi une consommation d'énergie faible par rapport aux systèmes conventionnels de laboratoire.

Des efforts considérables ont été déployés par les chercheurs dans le développement de la μ -GC sous différents aspects, à savoir les préconcentrateurs, les μ -colonnes, les μ -détecteurs et les différents couplages entre les deux. Différentes géométries de μ -colonnes ont été testées et l'introduction des μ -colonnes multicapillaires et à réseaux de piliers a permis d'apporter une amélioration significative de l'efficacité, la capacité des pics ainsi que la capacité d'échantillonnage. Cependant, les interfaces de connexions des μ -colonnes avec les différents composants du GC se sont révélées problématiques à cause des volumes extra-colonnes induits mais aussi des températures maximales d'utilisation qui peuvent être limitées.

I.2. La chromatographie bidimensionnelle et son apport pour l'analyse des substances dites « émergentes »

I.2.1. Introduction

La teneur et la diversité des micro-polluants organiques dans l'environnement et plus précisément dans les eaux, nécessitent le développement de méthodes analytiques sensibles présentant une capacité de séparation élevée. Pour l'analyse d'échantillons contenant plus de 150 à 250 composés d'intérêts, le pouvoir séparatif de la chromatographie en phase gazeuse conventionnelle se trouve limité. La chromatographie bidimensionnelle permet d'améliorer considérablement la capacité de pics grâce à un espace de rétention bidimensionnel [18]. Dans cette partie, nous allons passer en revue le principe de la chromatographie bidimensionnelle ainsi que ses différents domaines d'applications en se focalisant plus particulièrement sur les analyses environnementales. On distingue la chromatographie bidimensionnelle partielle « heart-cutting », où une partie de l'échantillon élué de la première colonne est réinjecté dans une seconde colonne contenant une phase stationnaire différente, et la chromatographie bidimensionnelle complète ou « compréhensive » dans laquelle la totalité de l'échantillon élué de la première dimension est réinjectée dans la colonne de seconde dimension.

I.2.2. La chromatographie multidimensionnelle

I.2.2.1. Les méthodes multidimensionnelles

La séparation des mélanges complexes dans différents domaines tels que la pétrochimie, l'agroalimentaire, l'environnement représente un challenge en raison de la complexité des matrices. De ce fait, des méthodes d'analyses multi-dimensionnelles ont été développées. Elles consistent à soumettre les composés à deux séparations successives selon des mécanismes de rétention différents. Ceci va permettre d'augmenter considérablement la capacité de pics et donc de séparer les mélanges complexes et les composés co-élus en 1D. Giddings *et al.* [71] ont établi les principes sur lesquels doivent reposer les séparations multidimensionnelles :

- La séparation des composés doit se faire selon différents mécanismes de séparations dans chacune des dimensions. Ces dimensions de séparation sont dites alors orthogonales.
- La résolution obtenue en première dimension doit être préservée tout le long des autres dimensions.

On retrouve deux systèmes multidimensionnels utilisés en fonction de la complexité de l'échantillon à analyser. Les systèmes partiels (heart-cutting GC-GC) et les systèmes complets (comprehensive GC×GC).

1.2.2.2.1. Amélioration de la capacité de pics

La capacité de pics d'une colonne est définie comme étant le nombre maximal de pics pouvant être séparés avec une résolution donnée par la colonne en un temps donné. Giddings a utilisé un modèle statistique pour démontrer que le nombre de composés dans un chromatogramme aléatoire ne peut pas contenir plus de 37 % de la capacité de pics [71]. Pour pouvoir résoudre 98% des composés la capacité de pics doit être 100 fois supérieure au nombre de composés [72] ce qui est impossible à réaliser en un système GC unidimensionnel.

L'arrivée des systèmes multidimensionnels a considérablement augmenté la capacité de pics, permettant ainsi la séparation d'échantillons complexes (Figure 5). Pour les systèmes multidimensionnels partiels la capacité de pics est égale à la somme des capacités de pics des deux ou plusieurs colonnes utilisées et par convention un tiret « - » est placé entre les dimensions pour désigner la technique. Tandis que pour les systèmes « comprehensive », la capacité de pics est égale au produit des capacités de pics de chaque colonne employée. C'est pour cela qu'un symbole « × » est utilisé par convention pour désigner cette technique.

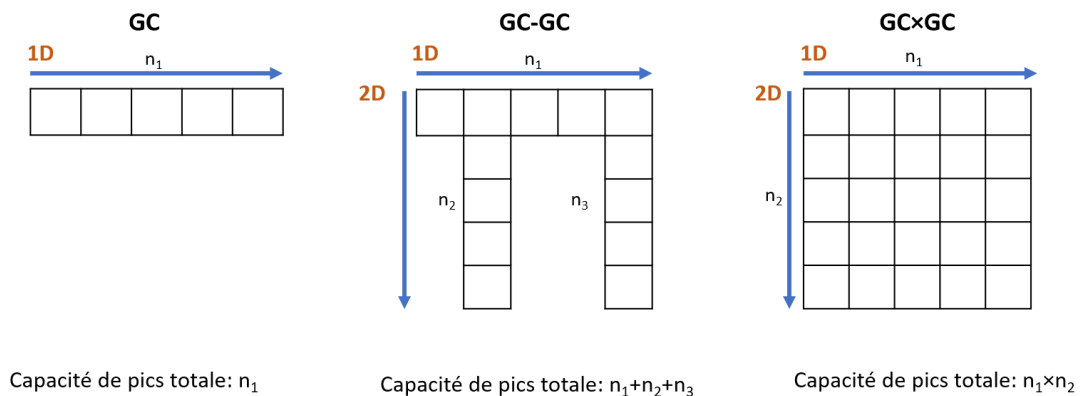


Figure 5 : Différents espaces de séparation théoriques selon les méthodes : unidimensionnelle (GC), « heart-cutting » (GC-GC) et « comprehensive » (GC×GC).

1.2.2.2.2. Les systèmes bidimensionnels partiels (heart-cutting)

Le principe de séparation du système bidimensionnel partiel « heart-cutting » repose sur le transfert de fractions ciblées de l'échantillon collectées de la première colonne vers une seconde

colonne, de dimensions équivalentes mais qui contient une PS différente en utilisant une interface le plus souvent fluïdique. Le reste de l'échantillon est directement envoyé vers un premier détecteur sans séparation complémentaire. Le but de cette technique consiste à se focaliser sur certaines zones du chromatogramme où les composés sont co-élus à la sortie de la colonne de première dimension et ainsi les séparer.

Les systèmes multidimensionnels partiels sont utilisés dans divers domaines tels que l'analyse des coupes pétrolières [73], [74], des parfums [75], [76], d'échantillons biologiques [77], [78] mais aussi dans l'analyse environnementale. Dans ce dernier domaine, la GC-GC a été utilisée dans plusieurs applications, notamment dans l'analyse des composés organiques volatils dans l'atmosphère en utilisant une première colonne apolaire et une seconde colonne PLOT (Porous Layer Open Tubular) [79], la détermination des compositions énantiomériques des PCB (polychlorobiphényle) dans l'air, le sol et le lait maternel grâce à une seconde colonne contenant une phase stationnaire énantiosélective [80] mais aussi la caractérisation des teneurs en hétérocycles azotés dans les aérosols associés à la combustion de la biomasse [81].

La technique multidimensionnelle partielle est bien adaptée pour la séparation d'un certain nombre de composés. Cependant, le nombre de fractions pouvant être analysées est limité par le temps d'analyse en seconde dimension, ce qui la rend insuffisante pour la caractérisation entière des matrices complexes ou inconnues.

1.2.2.2.3. Les systèmes bidimensionnels complets « comprehensive »

Contrairement à la technique partielle, la technique complète dite « comprehensive » s'adapte parfaitement à l'analyse de la totalité d'un échantillon complexe. La théorie relative aux séparations multidimensionnelles dite « compréhensives » a été largement développée par Giddings dans les années 1980 et 1990 [72], [82], [83]. A partir de ces principes, en 2003, une nomenclature a été établie pour définir la séparation utilisant un système dit « comprehensive ». Les critères définis sont les suivants :

- L'échantillon est analysé dans chacune des dimensions sur la base de différents mécanismes de rétention distincts (existence d'un certain degré d'orthogonalité entre les dimensions).
- La séparation obtenue dans chacune des dimensions doit être maintenue.
- La totalité de l'échantillon éluee de la première dimension doit être transférée pour l'analyse dans la dimension suivante.

Il existe plusieurs combinaisons possibles entre les différentes techniques analytiques qui permettent de créer des systèmes de séparation multidimensionnels. On peut citer par exemple : LC×LC [84] , SFC×SFC [85], RPLC×SFC [86] , LC×GC [87] SFC×GC [88]. Dans la partie qui va suivre le système GC×GC sera détaillé.

I.2.3. La chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle (GC×GC)

I.2.3.1. Principe général

La chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle « compréhensive » aussi dite GC×GC, est une technique séparative qui a été développée par J. Phillips et X. Liu en 1991 [89] pour faire face aux limitations des systèmes chromatographiques unidimensionnels pour l'analyse d'échantillons complexes et ainsi améliorer la séparation.

L'échantillon est tout d'abord introduit dans un injecteur où il est vaporisé puis envoyé dans une première colonne (première dimension ¹D) à l'aide du gaz vecteur. À la sortie de cette dernière, les composés sont collectés dans une interface, appelée modulateur placé entre les deux colonnes connectées en série, puis renvoyés dans la colonne dite de seconde dimension (²D) contenant une phase stationnaire de nature chimique différente de celle contenue dans la première colonne. En sortie de la première colonne, les composés sont piégés par le modulateur durant un temps donné, appelé temps de modulation, qui est généralement de l'ordre de quelques secondes. La deuxième colonne doit être relativement courte car les composés doivent idéalement être élués de la seconde dimension avant la modulation suivante pour éviter la co-élution des composés déjà séparés en 1^{ère} dimension. A la sortie de la seconde colonne, les composés sont envoyés vers un détecteur qui enregistre un signal continu qui est en réalité la résultante d'une succession de chromatogrammes d'une durée égale au temps de modulation. Les chromatogrammes issus de chaque modulation sont, par la suite, reconstitués pour former le chromatogramme 2D (Figure 6). Les pics sont alors représentés par des taches dont le gradient de couleurs correspond à l'intensité et ils sont caractérisés par deux temps de rétention.

La GC×GC présente plusieurs avantages :

- Chaque pic est caractérisé par deux temps de rétention indépendants ce qui permet d'augmenter le niveau d'identification par rapport à des étalons
- L'amélioration de la sensibilité car l'intensité des pics est plus élevée du fait de la focalisation des pics
- Une structuration du chromatogramme par famille de composés

- Une augmentation de la capacité de pics entraînant une diminution des co-élutions permettant l'analyse de matrices complexes et un niveau d'identification supérieur en couplage avec la spectrométrie de masse (MS) [90] .

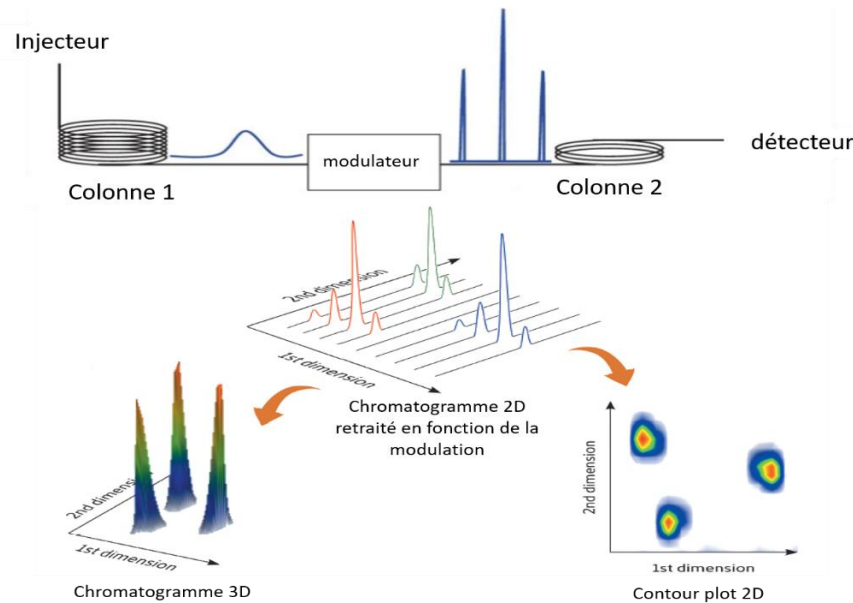


Figure 6 : Principe de la GC×GC et de la reconstruction du chromatogramme 2D [91].

I.2.3.2. Instrumentation en GC×GC

I.2.3.2.1. *Les colonnes*

Les colonnes représentent le cœur du système séparatif. Les choix de la nature des PS et des paramètres géométriques des colonnes sont essentiels pour l'optimisation de la séparation.

L'utilisation de deux colonnes présentant des mécanismes de rétention différents et indépendants doit permettre d'obtenir une orthogonalité satisfaisante. En pratique, deux colonnes contenant des phases stationnaires de natures chimiques différentes sont utilisées. La séparation dans la première colonne est réalisée en utilisant une programmation de température tandis que la séparation en seconde dimension est réalisée quasiment en isotherme.

L'orthogonalité est dite normale lorsque la première colonne contient une phase stationnaire apolaire, la seconde est polaire et l'orthogonalité est dite inverse lorsque la première colonne contient une phase stationnaire polaire et la deuxième apolaire. Une des caractéristiques importantes de la GC×GC est la possibilité d'obtenir des chromatogrammes structurés c'est-à-dire dans lesquels les composés sont regroupés par familles chimiques dans l'espace de rétention (Figure 7). Ce phénomène représente un outil précieux lorsqu'il s'agit de l'identification d'une famille de composés notamment dans l'analyse de coupes pétrolières mais aussi dans les analyses non ciblées de certains polluants.

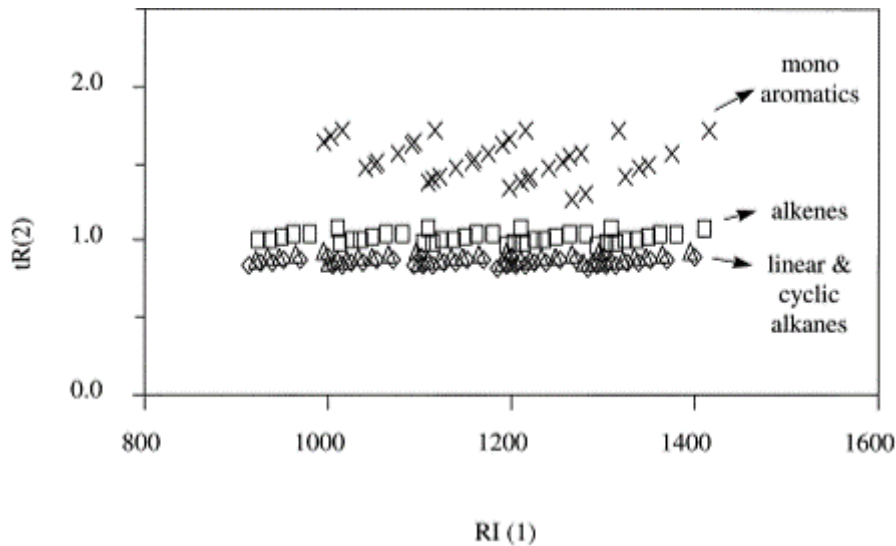


Figure 7 : Représentation schématique d'une séparation GCxGC d'un mélange d'alcanes, alcènes, alcanes cycliques et de monoaromatiques [92]

Les colonnes utilisées en première dimension sont généralement d'une longueur de 15 à 60 mètres contrairement aux colonnes de seconde dimension qui sont plus courtes de l'ordre de 0,5 à 10 m. Cependant, le diamètre des colonnes dépend essentiellement du type de modulateur utilisé. Idéalement, le temps de rétention des composés en seconde dimension doit être égal ou inférieur au temps de modulation afin d'éviter le phénomène de « wrap-around ». Ce dernier est observé lorsque le temps de rétention des composés les plus retenus dans la seconde colonne sont supérieurs au temps de modulation, entraînant l'élution des composés avec ceux élués dans la modulation suivante. Ceci peut engendrer la co-élution des composés. De plus, les composés élués en « wrap-around » ont une largeur de pic qui augmente du fait de leur temps de séjour dans la colonne ce qui diminue la capacité de pics. Dans ce cas, le temps de modulation doit être augmenté, la longueur de la seconde colonne diminuée, la vitesse linéaire du gaz vecteur accélérée et la programmation de température du four ajustée. Dans le cas où la séparation des composés n'est pas affectée, ce phénomène peut être toléré.

1.2.3.2.2. Les modulateurs

Le modulateur représente le cœur du système bidimensionnel car il est à l'interface entre la première et la deuxième colonne. Son rôle consiste à échantillonner les composés à la sortie de la première colonne, puis les réinjecter en seconde dimension tout en respectant la loi de préservation de la séparation entre les deux dimensions de Giddings. Ceci doit être effectué de manière périodique et reproductible pour assurer la reconstruction du chromatogramme bidimensionnel. Pour garantir la conservation de la séparation obtenue en première dimension

[93], chaque pic doit être échantillonné au moins en 3 ou 4 fractions. Khummeng *et al.* [94] ont introduit le ratio de modulation M_R qui correspond au nombre de modulations par pic.

La conception d'un modulateur performant a fait l'objet de plusieurs études et donc différents types de modulateurs ont été conçus. On peut les classer sous deux grandes catégories : les modulateurs thermiques et les modulateurs microfluidiques. Dans ce qui suit, nous allons décrire le fonctionnement de certains modulateurs les plus utilisés en GC×GC.

I.2.2.3.2.1. Les modulateurs thermiques

Les modulateurs thermiques sont les plus utilisés du fait de la facilité de leur couplage avec la spectrométrie de masse. Ils reposent sur un principe de piégeage à froid intermittent des composés élués de la première colonne ou de leur accélération pulsée à chaud pulsée ou de la combinaison des deux. On peut ainsi distinguer deux sous-catégories :

I.2.3.2.2.1. Modulateurs chauffants

Le principe de fonctionnement de ce type de modulateurs repose sur le piégeage des composés sortant de la première colonne sur un film de phase stationnaire dans un capillaire de modulation qui est maintenu à la température du four. Par la suite, le capillaire de modulation est chauffé périodiquement afin de désorber les composés piégés avant de les réinjecter dans la seconde colonne. Ce principe de modulation a été introduit par Philipps *et al.* qui ont développé deux types de modulateurs différents: le modulateur à désorption thermique (TDM) [89] et le modulateur thermique rotatif (sweeper) [95] (Figure 8). Cependant, ce type de modulateurs présente des inconvénients majeurs, le premier étant l'impossibilité de piéger les composés les plus volatils. Le deuxième concerne température de désorption qui doit être maintenue à 100 °C au-dessus de la température du four afin de pouvoir réinjecter les composés en seconde dimension. Par conséquent, la température finale de la programmation du four doit être 100 °C inférieure à la température de dégradation de la phase stationnaire des colonnes utilisées ce qui limite la gamme de composés pouvant être analysés. Enfin, l'utilisation de pièces mécaniques pose des problèmes de fiabilité.

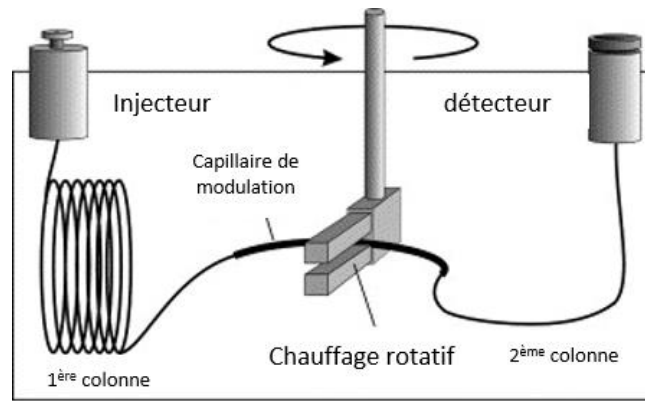


Figure 8 : Schéma d'un système GCxGC équipé d'un modulateur thermique rotatif « sweeper » [96]

1.2.3.2.2.2. Les modulateurs cryogéniques :

Une nouvelle génération de modulateurs est apparue à la fin des années 90, celle-ci consiste à utiliser les basses températures au lieu du chauffage, utilisé en TDM, afin de piéger les composés. Dans les paragraphes suivants, nous allons retracer l'évolution de ce type de modulateurs.

– Modulateur cryogénique longitudinal (LMCS)

En 1998, Marriott et Kinghorn [97] ont conçu le premier modulateur cryogénique dit longitudinal (Figure 9). En pratique, la fin de la première colonne est introduite dans une trappe cryogénique, refroidie au CO₂, qui permet de piéger les composés se trouvant dans cette partie de la colonne. Par la suite, la trappe change de position en s'éloignant dans la direction opposée au détecteur, ce qui expose cette partie de la colonne à la température du four permettant aux composés piégés de se désorber et d'être réinjectés dans la seconde colonne. Entre temps, la trappe retourne à sa position initiale et refocalise la fraction suivante. L'un des avantages que ce modulateur a apporté est que la désorption des solutés est réalisée à la température du four. Néanmoins, en plus de la dégradation des parties mécaniques du modulateur, un des principaux inconvénients est l'utilisation du CO₂ dont la température descend jusqu'à environ -70 °C, ce qui reste insuffisant pour piéger les composés très volatils

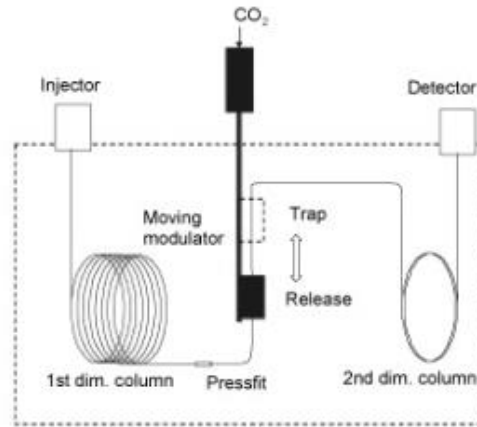


Figure 9 : Schéma d'un GCxGC équipé d'un modulateur cryogénique longitudinal [98].

– Modulateur cryogénique à double jets de CO₂

En 2001, Beens *et al.* [99] ont introduit un autre type de modulateur cryogénique utilisant le CO₂ pour piéger les composés sans avoir recours à une partie mécanique mobile. La focalisation est assurée par l'alternance de deux jets de CO₂ en début de deuxième colonne et la désorption par la température du four (Figure 10). Cependant, malgré les améliorations apportées, le piégeage des composés très volatils reste compliqué. Ce modulateur a été commercialisé par la société Thermo Fisher.

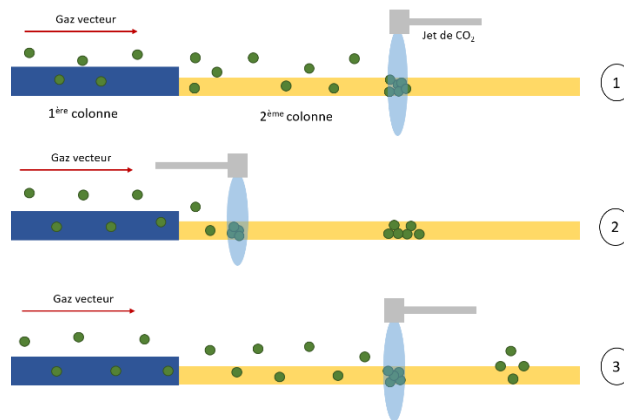


Figure 10 : Principe de fonctionnement du modulateur cryogénique à double jets de CO₂

– Modulateurs « Quad-jet dual stage »

Pursch *et al.* [100] ont apporté une amélioration au modulateur cryogénique à double jets en remplaçant le CO₂ par de l'azote liquide, ainsi le piégeage a pu être effectué à plus basse température ce qui a permis la focalisation des composés volatils mais la désorption a dû être assurée par des jets chauds. Ce modulateur utilise donc 4 jets (deux jets chauds et deux jets

froids) et la focalisation se fait en 2 étapes. Ce type de modulateur est commercialisé et est, par exemple, intégré au chromatographe Pegasus 4D GC×GC-(TOF)MS (LECO, Allemagne).

Ledford *et al.* [101] ont également simplifié leur modulateur en intégrant une boucle placée entre les deux colonnes et sur laquelle un jet froid est appliqué en permanence afin de piéger les composés. Ces derniers sont ensuite réinjectés dans la deuxième colonne en envoyant un jet chaud sur la boucle. Le système de modulation est commercialisé par Zoex où l'azote liquide est utilisé comme liquide cryogénique ou bien refroidi par un cryothermostat (Figure 11). Pour avoir la meilleure focalisation possible, le débit du gaz vecteur et la longueur de la boucle doivent être bien optimisés.

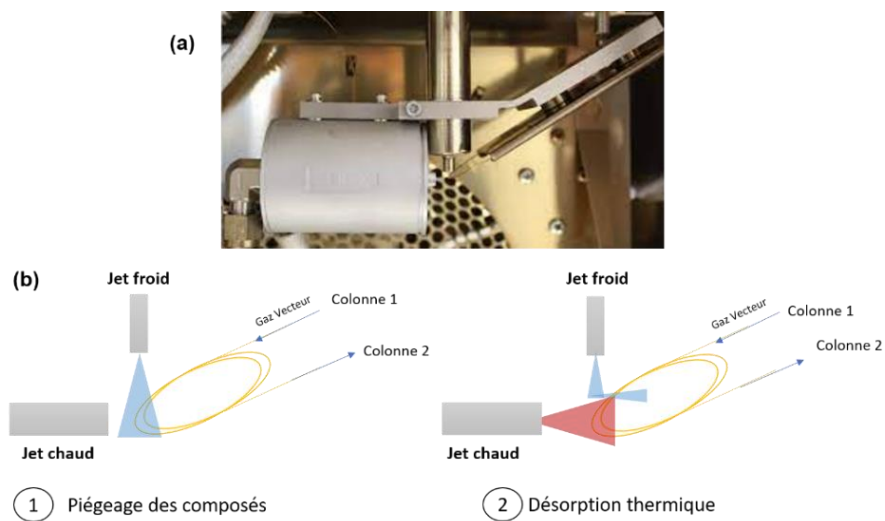


Figure 11 : Modulateur cryogénique commercialisé par Zoex (a) montage du modulateur (b) principe de fonctionnement du modulateur à boucle.

I.2.3.2.2.2. Modulateurs fluidiques ou à flux

Les modulateurs fluidiques ont été développés de manière à éviter l'utilisation de liquides cryogéniques. La modulation se fait grâce à un système de vannes qui fractionne l'échantillon de la première colonne pour le réinjecter dans la seconde colonne en contrôlant les débits. Leur utilisation est plus récente. Les avantages sont la possibilité de piéger les composés et les réinjecter quelle que soit leur volatilité. Les débits dans les deux colonnes étant indépendants, ils peuvent être optimisés indépendamment. Néanmoins, la nécessité d'utiliser un débit élevé en deuxième dimension limite l'utilisation de certains détecteurs comme les spectromètres de masse notamment à haute résolution. Différents modèles ont été mis au point au cours des années :

1.2.3.2.2.1. Modulateur à diaphragme

Le modulateur à diaphragme est considéré comme étant le premier modulateur à vanne et il a été développé par Bruckner *et al.* en 1998 [102]. L'interface du modulateur est une vanne à diaphragme 4 voies placée entre les deux colonnes (Figure 12). Cette dernière sert à collecter les fractions d'échantillon éluées de la première colonne tandis qu'un débit auxiliaire de gaz est renvoyé dans l'atmosphère. Par la suite, la vanne change de position afin de réinjecter la fraction collectée dans la deuxième colonne grâce au débit auxiliaire pendant que l'effluent de la première colonne est relargué dans l'atmosphère. Ce modulateur présente un inconvénient majeur car seul 10 à 20 % de l'effluent de la première colonne est réinjecté dans la seconde colonne.

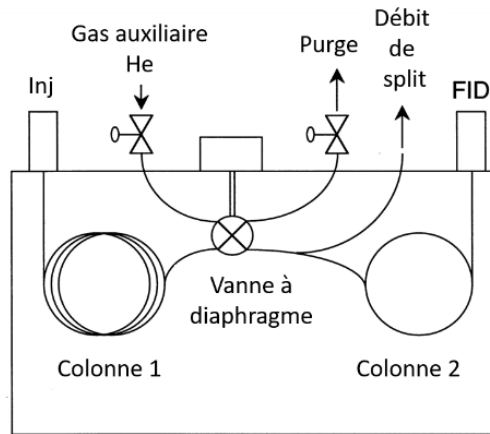


Figure 12 : Schéma d'un système GCxGC avec un modulateur à diaphragme 4 voies [102].

1.2.3.2.2.2. Modulateur à arrêt de débit

Ce modulateur a été introduit par Harynuik et Gorecki en 2004 [103]. Le principe consiste en une combinaison entre un modulateur à vanne et un modulateur cryogénique. L'effluent sortant de la première colonne est envoyé dans un tube en silice désactivée dans lequel il est piégé en utilisant un gaz cryogénique (N_2). Par la suite, le système de vannes se met en position stop, où le débit alimentant la première colonne est arrêté et le tube en silice désactivée est alors chauffé pour pouvoir réinjecter les composés piégés dans la seconde colonne. Après la réinjection, la vanne est placée en position d'échantillonnage, où le débit est remis dans la première colonne et le tube en silice refroidi afin de refocaliser les composés de nouveau. L'avantage principal apporté par ce modulateur est la possibilité d'augmenter le temps d'analyse en seconde dimension ce qui permet une meilleure séparation et évite le phénomène de wrap-around.

Cependant, un arrêt prolongé du débit dans la première colonne engendre une diffusion des composés dans la colonne et donc une perte d'efficacité.

1.2.3.2.2.3. Modulateur à flux différentiel

Ce type de modulateur a été proposé comme alternative au modulateur à diaphragme par Seeley *et al.* [104] en 2000. Il se compose d'une vanne à diaphragmes 6 voies maintenue à 125 °C, d'une boucle d'échantillonnage (0,10 m × 0,51 mm) et de capillaires en silice désactivée. Le principe de fonctionnement de ce modulateur est le suivant : l'effluent élué de la première colonne est dirigé par l'intermédiaire d'un capillaire vers la boucle d'échantillonnage où il est collecté en continu jusqu'à atteindre la capacité maximale de la boucle et dans ce cas-là, l'excédent est envoyé vers l'atmosphère. Cette étape est dite étape de remplissage ou collecte. En parallèle, la seconde colonne est balayée par un gaz auxiliaire (20 mL/min). Par la suite, la vanne bascule pour permettre au gaz auxiliaire de pénétrer et de balayer la boucle et ainsi réinjecter l'échantillon collecté dans la seconde colonne. Cette étape est dite étape de réinjection. Ce modulateur permet la réinjection de 80% de l'effluent de la première colonne en seconde dimension ce qui permet d'avoir des pics avec des largeurs comparables à celles obtenues avec un modulateur cryogénique. Toutefois, la gamme de produits pouvant être analysée est limitée à cause de la température limitée d'utilisation de la vanne.

Seeley *et al.* [105] ont par la suite amélioré ce modulateur et ont développé le modulateur à flux alternés. Ils ont remplacé la vanne diaphragme à 6 voies par une jonction en forme de T et une vanne solénoïde à 3 voies pouvant supporter de hautes températures. La jonction T est reliée à la première colonne ainsi qu'à deux capillaires en silice désactivée de même dimension. L'effluent de la première dimension est envoyé dans les capillaires alternativement et un débit auxiliaire de gaz vecteur (contrôlé par la vanne solénoïde) permet la réinjection de l'échantillon collecté dans chaque capillaire à la fois dans la seconde colonne. Grâce à ce système 100 % de l'effluent est réinjecté en seconde dimension. Cependant, le temps de modulation demeure très court (≈ 2 s), ce qui impose une séparation très rapide en seconde dimension.

Une autre approche alternative a été présentée par Seeley *et al.* [106] en améliorant davantage le modulateur à flux alternés pour donner le modulateur fluide simple. Dans ce système, une boucle d'échantillonnage (ou de collecte) est placée entre les deux colonnes en utilisant des jonctions en T. La sortie de la première colonne ainsi que l'entrée de la deuxième colonne sont reliées à des jonctions en T. Un débit de gaz auxiliaire est alors dirigé par la vanne solénoïde vers une des jonctions. La modulation se fait alors en 2 phases qui se déroulent

séquentiellement. Une phase de collecte où l'effluent de la première colonne est collecté dans la boucle pendant que le débit de gaz auxiliaire est envoyé pour alimenter la seconde colonne (Figure 13(a)). Une fois la boucle remplie, il y a la phase de réinjection. La vanne bascule alors et le débit de gaz auxiliaire balaie la boucle afin de réinjecter la fraction collectée dans la deuxième colonne (Figure 13(b)).

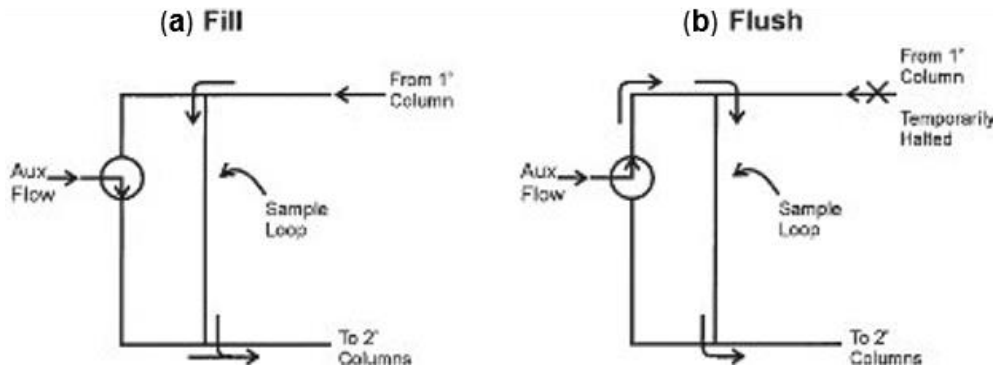


Figure 13 : Modulateur fluide simple (a) phase de remplissage, (b) phase de réinjection [106]

Les débits de gaz auxiliaire utilisés sont très importants (10 à 20 mL/min), ce qui induit une perte d'efficacité due à des vitesses linéaires élevées. De plus, dans le cas où le débit auxiliaire n'est pas suffisant, une partie du pic n'est pas modulée ce qui se traduit par une trainée de pic.

Ce système de modulation fluide simple a été repris par d'autres chercheurs et certaines modifications ont pu être apportées, ce qui a donné naissance à d'autres types de modulateurs tels que le modulateur à débit pulsé développé par Poliack *et al.* [107] et le modulateur à flux différentiels (CFT modulator) développé par Agilent technologies. Ces derniers ont utilisé la technologie de flux capillaires pour intégrer tous les éléments du modulateur dans une plaque métallique en acier inoxydable. Ainsi, il n'y a aucune perte d'échantillon et le modulateur gagne en robustesse. Le fonctionnement de ce modulateur repose sur le même principe que le modulateur fluide simple qui utilise une vanne solénoïde 3 voies et un débit de gaz auxiliaire élevé (10 à 25 mL/min), permettant l'alternance périodique entre une phase de remplissage du canal de collecte et une phase de réinjection. Cependant, on retrouve 2 types de modulateurs à flux différentiels :

- Lorsque le remplissage et la réinjection du canal de collecte avec le débit du gaz auxiliaire se font dans le même sens, on parle d'un modulateur à flux différentiels FFF « Forward Fill/Flush » représenté dans la Figure 14.

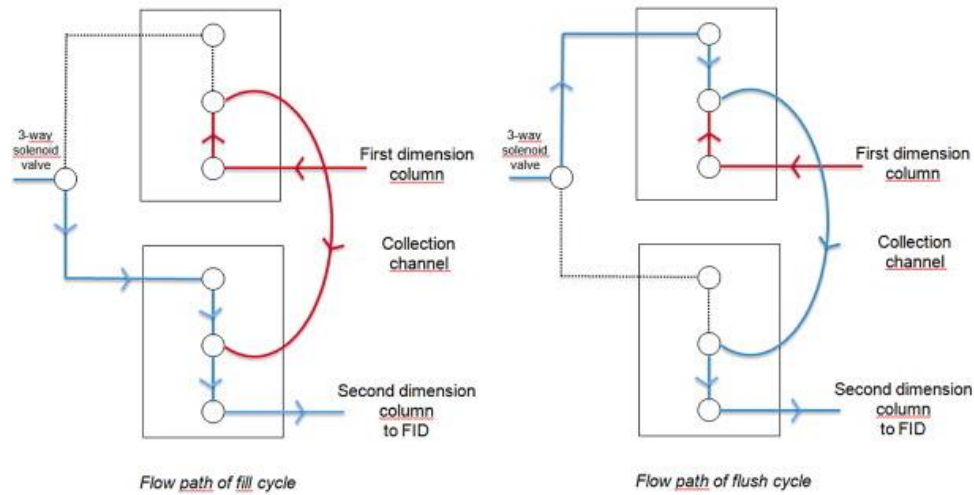


Figure 14 : Principe de fonctionnement du modulateur à flux différentiels FFF[108]

- Lorsque le balayage du canal de collecte par le débit de gaz auxiliaire se fait dans le sens opposé du remplissage (possible grâce à l'ajout d'un « channel fill restrictor »), on parle, dans ce cas, d'un modulateur à flux différentiels RFF « Reverse Fill/Flush » [109] représenté dans la Figure 15.

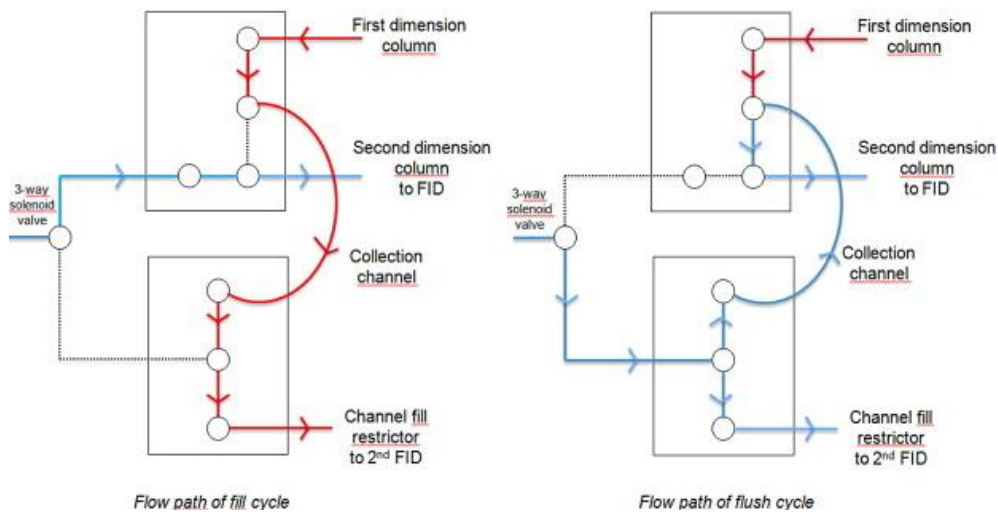


Figure 15 : Principe de fonctionnement du modulateur à flux différentiels RFF[108]

L'inconvénient principal est le volume défini du canal de collecte qui implique une optimisation précise du temps de modulation du débit dans les colonnes ainsi que des dimensions du « Channel fill restrictor ». Les temps de remplissage et de réinjection du canal doivent être choisis de sorte à ne pas dépasser sa capacité volumique et le vider entièrement lors de la réinjection [108], [110]. Lorsque les paramètres ne sont pas optimaux, dans le cas du modulateur à flux différentiels FFF, l'effluent de la première colonne peut passer dans la seconde colonne sans être modulé, ce qui peut causer des trainées de pics mais aussi des co-

élutions et donc une perte de résolution [110]. Dans le cas du modulateur à flux différentiels RFF, l'effluent non modulé passe directement dans le « Channel fill restrictor » et donc ne pourra pas être analysé, ce qui implique une perte de sensibilité.

En 2011, Tranchida *et al.* [111] ont développé un autre modulateur à flux différentiels dans lequel ils ont intégré une ligne de split en sortie du modulateur et un canal de collecte ajustable. Ceci permet d'adapter la taille du canal en fonction du type d'échantillon à analyser mais aussi de réduire le débit entrant dans la seconde colonne en prenant le risque d'une perte de sensibilité puisqu'une partie de l'échantillon ne passe pas en seconde dimension.

L'inconvénient principal de l'utilisation des modulateurs à flux différentiels reste le débit de gaz important utilisé en seconde dimension, ce qui compromet le couplage avec certains détecteurs notamment les spectromètres de masse. Afin d'y remédier, des adaptations ont été utilisées pour réaliser le couplage à la spectrométrie de masse telles que la fraction du débit à la sortie de la seconde colonne pour envoyer une partie de l'échantillon vers un détecteur FID et une autre partie vers le spectromètre de masse [112], [113] afin de réduire le débit et garder la totalité de l'information.

1.2.3.2.3. Les détecteurs

La séparation dans la seconde dimension étant très rapide, elle donne lieu à des pics dont la largeur à la base est généralement comprise entre 100 et 600 ms [99]. Afin d'assurer une bonne reconstruction des chromatogrammes en GC×GC, il est nécessaire d'utiliser un détecteur avec un faible volume interne et qui possède une fréquence d'acquisition élevée (entre 6 et 10 points d'acquisition par pic) [114].

Le détecteur à ionisation de flamme (FID), avec sa fréquence d'acquisition qui va de 50 à 500 Hz [115] représente l'un des détecteurs les plus utilisés en GC×GC. Il constitue un détecteur de choix dans le domaine de la pétrochimie, l'analyse des huiles, des parfums et des analyses environnementales (air, sédiment et eaux).

D'autres détecteurs plus spécifiques peuvent être utilisés tels que le NCD (Nitrogen Chemiluminescence Detector), le NPD (Nitrogen_phosphorus detector) et le AED (Atomic Emission Detector). On retrouve également le micro détecteur à capture d'électrons (μ -ECD). Sa sélectivité envers les composés halogénés et sa sensibilité (femtogramme) ont conduit à ce qu'il soit essentiellement utilisé pour des analyses environnementales comme l'analyse des pesticides à l'état de traces [116] et des PCB [117].

Les spectromètres de masse sont également très utilisés en tant que détecteurs en GC×GC. Ils fournissent des informations structurales sur les composés ce qui apporte au système une dimension supplémentaire permettant une meilleure identification dans le cadre d'analyses ciblées et non-ciblées. L'analyseur à temps de vol (TOF-MS) et quadripolaire (qMS) sont les plus utilisés pour les couplages avec la GC×GC.

- Le spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS) présente une excellente compatibilité avec la GC×GC grâce à sa grande vitesse d'acquisition qui lui permet d'enregistrer plus de 50 spectres par seconde ce qui assure une bonne reconstruction du chromatogramme [114]. Par ailleurs, le TOF-HRMS (haute résolution) permet également de résoudre, grâce à sa précision de masse, des co-élutions chromatographiques d'ions isobares. Cependant, ce couplage génère une importante quantité de données dont le retraitement et la visualisation sont parfois difficiles.
- Les premiers couplages la GC×GC-qMS ont présenté certaines difficultés d'identification et de quantification précise. Ceci est dû à la fréquence d'acquisition des données qui était relativement lente (3 spectres par seconde) [118]. Par la suite, des analyseurs quadripolaires à acquisition rapide ont été développés permettant d'avoir 7 à 8 points par pic et une fréquence d'acquisition de 33Hz pour une gamme de 200 Da [114].

L'utilisation des quadripôles se révèle intéressante lorsque la gamme de masse à analyser est relativement restreinte ou pour l'analyse ciblée mais pour l'analyse non-ciblée, l'analyseur TOF-MS reste à privilégier. Le couplage de la GC×GC avec l'analyseur OrbitrapTM est prometteuse en raison de sa sensibilité et de son pouvoir de résolution de masse élevée (supérieure à 100 000), cependant des études ont montré qu'une résolution de 15 000 s'avère plus appropriée pour ce type de couplage [119].

I.2.4. Paramètres liés à la séparation

Différents paramètres peuvent être pris en considération afin d'évaluer la séparation des composés et ainsi valider les conditions d'analyses optimisées

I.2.4.1. La capacité de pics

La capacité de pic est définie comme étant le nombre maximal de composés pouvant être séparés théoriquement par un système chromatographique. Elle peut être calculée à partir de l'Équation 1

Équation 1

$$\frac{n_{c,2D}}{^1t} = \frac{P_{mod}}{^1\omega} \times \frac{1}{^2\omega}$$

Avec $n_{c,2D}$ la capacité de pics, P_{mod} la période de modulation, 1t le temps de rétention en première dimension et $^1\omega$ et $^2\omega$, la largeur de pic en première et en deuxième dimension, respectivement.

I.2.4.2. La résolution

La résolution en GC×GC correspond à la norme euclidienne des résolutions dans chacune des dimensions. Elle peut être calculée à partir de l'Équation 2.

Équation 2

$$RS_{2D} = \sqrt{\frac{2(\Delta^1t_R)^2}{(^1\omega_A + ^1\omega_B)^2} + \frac{2(\Delta^2t_R)^2}{(^2\omega_A + ^2\omega_B)^2}}$$

Avec Δt_R est la différence entre les temps de rétention des pics A et B, et ω la largeur des pics A et B avec les indices 1 et 2 indiquant la première et la deuxième dimension.

I.2.4.3. L'orthogonalité

Un système est dit orthogonal lorsque les mécanismes de rétention mis en jeu dans chaque dimension sont indépendants. L'orthogonalité peut être influencée par deux paramètres principaux :

- La nature des phases stationnaires : lorsque les phases stationnaires choisies sont de natures chimiques différentes, cela implique des mécanismes de rétention différents et donc une bonne orthogonalité.
- La programmation de température : ce paramètre permet l'obtention d'une bonne orthogonalité même si les deux colonnes présentent des mécanismes de rétention proches [120].

Afin de comparer les systèmes multidimensionnels, il est important d'estimer l'orthogonalité. Pour cela, plusieurs modèles statistiques ont été mis au point, par exemple l'analyse factorielle, la théorie informationnelle ou le calcul des coefficients de corrélation. Ces méthodes ont été décrites dans plusieurs revues bibliographiques [121].

I.2.4.4. L'occupation de l'espace

Le ratio de l'espace occupé par des pics de solutés sur la totalité de l'espace de rétention est défini par le terme occupation de l'espace. Cette notion est parfois confondue avec l'orthogonalité du fait que cette dernière, lorsqu'elle est importante, permet d'avoir une bonne résolution lors de la séparation d'un mélange complexe et donc une plus grande occupation de

l'espace. Néanmoins, il a été prouvé que l'utilisation de deux colonnes présentant des mécanismes de rétention proches, a donné une occupation de l'espace assez satisfaisante. Ceci prouve donc que les deux notions sont différentes et ne peuvent pas être directement corrélées.

Lors de l'optimisation d'une méthode séparative, il est important de prendre en compte l'espace occupé par les pics et chercher à l'augmenter au maximum. Il est donc nécessaire d'évaluer l'occupation de l'espace et pour cela il existe plusieurs modèles :

- La méthode du rectangle de rétention [122], [123].
- L'enveloppe convexe [124]
- La surface géométrique occupée [125], [126].
- La méthode de la dimension fractale [127].
- L'approche par les distances au plus proche voisin [128].

I.2.5. Applications

Le développement de la chromatographie bidimensionnelle a apporté des améliorations qui ont permis d'élargir la gamme d'échantillons pouvant être analysés. Depuis 2021, d'après les recherches effectuées sur SciFinder le 27/04/2023 (en mettant GC×GC comme mot clé) et après vérification manuelle, environ 430 articles ont été publiés dans plusieurs domaines d'applications ce qui montre l'intérêt croissant porté à cette technique.

90 % des applications en GC×GC utilisent les modulateurs cryogéniques alors que seulement 8% utilisent les modulateurs à flux différentiels. Pour ce qui est des détecteurs, le TOF-MS représente un pourcentage important (67%) qui est principalement dû à sa haute sensibilité, son pouvoir de résolution, sa fréquence d'acquisition ainsi que sa capacité d'identification. Il est suivi par le FID et le qMS avec 16% et 11%, respectivement.

Les domaines d'application de la GC×GC sont divers et dans la suite de ce manuscrit, nous allons rassembler les plus pertinents d'entre eux en mettant l'accent sur les applications environnementales.

I.2.5.1. Produits pétroliers et dérivés

Les produits pétroliers sont une source importante de plusieurs matières premières chimiques et de carburants. Ce sont des échantillons d'hydrocarbures complexes où la GC×GC est fréquemment utilisée pour leur séparation et caractérisation. Le pouvoir de résolution de GC×GC a donc été utilisé dans plusieurs applications telles que : la détermination de substitués du kérosène [129], l'identification des émissions de polluants dérivés du diesel dans

l'atmosphère [130], le développement de modèles statistiques pour la prédiction des propriétés du carburant [131], la comparaison des performances d'un modulateur cryogénique et d'un modulateur microfluidique à flux différentiel (RFF) pour l'analyse d'échantillons de pétrole lourd [108] ou encore la caractérisation détaillée de distillats moyens et la séparation de composés soufrés dans les gazoles [132].

Plusieurs groupes de recherche se sont focalisés sur la détermination de la composition des pétroles bruts et l'analyse des fractions les plus lourdes. Des études ont montré que la HT-GC×GC pouvait permettre d'obtenir une bonne séparation du VGO (Vacuum Gas Oil), en termes de résolution, d'asymétrie, d'efficacité et d'orthogonalité, en fonction du nombre de carbones et des familles chimiques [133], [134]. Récemment, Azevedo *et al.* [135] et Agosto *et al.* [136] se sont concentrés sur la détermination de l'empreinte géochimique de différents échantillons provenant de plusieurs régions du Brésil et sur l'optimisation des méthodes de détermination de la composition des huiles brutes et du diesel. En utilisant la GC×GC-TOF combinée avec la FTCIR-MS, ils ont pu identifier non seulement des hydrocarbures mais aussi des composés volatils et non volatils contenant de l'oxygène, de l'azote et du soufre présents dans les pétroles bruts.

I.2.5.2. Aliments, arômes et parfums

De nombreuses publications dans ce domaine ont été reportées dans la littérature. En effet, le pouvoir résolutif de la GC×GC s'avère très intéressant pour l'analyse de mélanges très complexes contenant un très grand nombre de composés chimiques responsables des propriétés sensorielles de ces échantillons.

- Aliments :

La GC×GC a permis de développer des méthodes qui permettent à la fois la détermination du profil chimique de l'échantillon mais aussi l'authentification des matières premières, le contrôle de la qualité et l'élucidation des études métabolomiques [137]. Plusieurs études utilisant la technique GC×GC ont été réalisées sur différentes matrices telles que les légumes [138], le miel [139], les noisettes [140], le café [141] et le vin [142] mais aussi pour la détermination des contaminations des aliments par les huiles minérales MOSH (hydrocarbures saturés d'huile minérale) et MOAH (hydrocarbures aromatiques d'huile minérale) pouvant provenir des matériaux des emballages ou durant les processus de fabrication [143].

Gorji *et al.* [144], [145] ont utilisé la GC×GC-TOF pour étudier l'oxydation des lipides dans la mayonnaise qui est la principale cause de détérioration de sa qualité. Ils ont réussi à identifier

10 composés volatils liés à la dégradation et ils ont également pu évaluer l'effet du stockage et de l'ajout de conservateurs à base d'antioxydants naturels grâce à cette technique.

En 2021, une étude a permis de mettre au point une méthode d'analyse pour la détermination de 88 résidus de pesticides dans 4 produits végétaux, à savoir la tomate, le concombre, le poivron rouge et la laitue iceberg [146]. Une extraction par la méthode QuEChERS a été suivie par une analyse GC×GC couplée à la spectrométrie de masse à triple quadripôles en utilisant un modulateur à flux différentiels. Malgré le débit de gaz élevé généré par le modulateur en deuxième dimension (8 mL/min), la méthode a permis d'obtenir des limites de détection comprises entre 0,1 et 6,3 µg/kg et des limites de quantification comprises entre 3,0 et 21,0 µg/kg pour tous les pesticides. De plus, 80 sur 88 des analytes ont été séparés en moins de 30 min.

D'autres études ont utilisé la GC×GC pour la détermination des concentrations de pesticides dans les produits alimentaires. Wang *et al.* [147] ont utilisé la GC×GC-TOF pour l'analyse non-ciblée de résidus de pesticides dans des graines oléagineuses comme les graines de tournesol, de colza et de sésame. Ils ont réussi à déterminer 68 composés et à identifier des pesticides organochlorés, des carbamates ainsi que des organophosphorés.

- Huiles essentielles et parfums

L'une des applications de la GC×GC en cosmétique est l'analyse d'huiles essentielles et plus généralement des ingrédients de parfumerie. Tissandie *et al.* [148] ont utilisé la GC×GC afin de déterminer la composition chimique de l'huile de bois de gaïac. Cette technique leur a permis de déterminer deux domaines principaux qui comprenaient des terpénoïdes inconnus mais aussi des hydrocarbures, des oxydes et des alcools tertiaires. Giocastro *et al.* [149] ont utilisé la GC×GC avec une colonne de 1^{ère} dimension plus courte et un diamètre interne plus faible (8,9 m × 0,1 mm i.d) dans le but de réaliser une séparation rapide. Afin d'optimiser leur méthode, ils ont évalué la sensibilité et la capacité de pics en injectant un mélange de 30 allergènes cosmétiques ainsi qu'un échantillon de parfum commercial.

I.2.5.3. Analyses environnementales

L'utilisation de la GC×GC, considérée comme une méthode de séparation avancée, représente un atout précieux et majeur pour évaluer les échantillons environnementaux complexes que ce soit pour les analyses ciblées ou non-ciblées. Du fait de son pouvoir résolutif, elle permet l'identification et la quantification à l'état de traces de différents polluants organiques ainsi que d'autres polluants présents dans l'air, le sol et les eaux usées.

Le niveau de polluants dans l'air a été étudié par Lebedev *et al.* [150] en analysant les eaux de pluie par GC×GC-MS. Grâce à cette technique, plus de 700 composés semi-volatils ont pu être identifiés dont des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), des PCB, des phtalates, des phénols et des esters organiques.

Vallejo *et al.* [151] ont développé une méthode GC×GC-qMS utilisant un modulateur à flux différentiels afin de caractériser les isomères de l'octylphénol et du nonylphénol (perturbateurs endocriniens) formés par la dégradation des tensioactifs nonylphénol polyéthoxylés dans les eaux usées. Ils ont réussi à séparer 79 isomères d'octylphénol et de nonylphénol et à identifier 39 d'entre eux.

Plusieurs études se sont focalisées sur l'analyse des HAP dans les sols et les sédiments. Pena-Abaurrea *et al.* [152] ont analysé 16 HAP extraits de sédiments par GC×GC-TOFMS en utilisant une colonne DB-5 en première dimension et une colonne BP×50 en seconde dimension. Ils ont réussi à séparer les HAP et ont rapporté des limites de détection (LOD) $\leq 60 \mu\text{g/kg}$.

L'analyse des résidus de pesticides est considérée comme étant fondamentale car elle permet de mesurer la qualité des aliments et les degrés de pollution éventuels. L'utilisation de la chromatographie bidimensionnelle a été reportée dans plusieurs études.

Ochiai *et al.* [153] ont utilisé l'extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE) préalable à une analyse en GC×GC-TOF afin d'analyser les pesticides organochlorés dans une eau de rivière. Ils ont réussi à détecter les pesticides ciblés ainsi que d'autres polluants tels que les HAP et les PCB avec des LOD inférieures à 50 pg/L.

Purcaro *et al.* [154] ont pu déterminer la teneur de 28 pesticides dans l'eau potable en utilisant la micro-extraction en phase solide (SPME) pour extraire les pesticides, suivie de l'analyse non-ciblée par GC×GC-qMS avec une fréquence d'acquisition de 30 Hz. Avec une 1^{ère} colonne apolaire et une seconde colonne contenant un liquide ionique comme phase stationnaire, ils ont pu atteindre des limites de quantifications (LOQ) $< 0,10 \text{ ppb}$ pour la plupart des pesticides.

Des chercheurs ont fait des études comparatives entre la chromatographie bidimensionnelle et la chromatographie unidimensionnelle. Da Silva *et al.* [155] ont analysé une large gamme de pesticides dans des échantillons de sédiments en utilisant la GC- μ ECD et la GC×GC- μ EDC. Le système bidimensionnel a été optimisé en utilisant 2 jeux de colonnes différents et la combinaison DB-5×BD-17MS produisait les meilleurs résultats en termes de résolution et de

forme de pics. Des LOQ entre 0,25 à 3,23 $\mu\text{g/L}$ et des LOD entre 0,008 à 1,07 $\mu\text{g/L}$ ont été atteintes en GC \times GC ce qui représente des LOD qui étaient d'environ 36 % inférieures à celles obtenues en 1D-GC.

I.2.5.4. Chromatographie multidimensionnelle miniaturisée

Le premier système de GC bidimensionnelle (GC \times GC) utilisant des composants miniaturisés a été développé par Whiting et ses collaborateurs en 2009 [45]. Le système était composé de deux μ -colonnes, la 1^{ère} de 90 cm de long contenant une phase stationnaire de PDMS et la seconde de 30 cm avec une phase stationnaire à base de polyéthylène glycol (PEG) et d'un détecteur NEMS nano gravimétrique (NGD). En utilisant un modulateur pneumatique, le méthylphosphonate de diméthyle, qui est un agent neurotoxique, a pu être séparé de 3 composés polaires interférents en quelques secondes. Collins *et al.* [156] ont utilisé deux μ -colonnes de 3 m contenant du PMDS en 1^{ère} dimension et une μ -colonne de 0,5 m avec un liquide ionique comme PS en seconde dimension et un modulateur thermique miniaturisé. Grâce à ce système $\mu\text{GC}\times\mu\text{GC}$, les auteurs ont pu séparer un mélange de 36 composés polaires et apolaires de températures d'ébullition variées. Récemment, Fan *et al.* [157] ont développé un système multidimensionnel automatisé portatif avec une colonne en 1^{ère} dimension et 4 colonnes en seconde dimension. Les auteurs ont réussi à séparer un mélange de 50 composés organiques volatils en 14 minutes.

I.2.6. Conclusion

L'analyse des polluants organiques persistants dans les matrices environnementales présente un vrai défi analytique en raison du nombre important de composés présent dans l'échantillon à l'état de traces. Les matrices étant complexes, la présence d'interférents fait que la quantification des composés en utilisant la chromatographie unidimensionnelle reste très difficile.

L'introduction de la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle (GC×GC) a apporté une nette amélioration de la capacité de pics grâce à l'augmentation significative de l'espace de rétention. En effet, ce système, utilisant des mécanismes de séparation orthogonaux, permet de franchir les limites rencontrées avec la CPG conventionnelle. Plusieurs études utilisant la GC×GC ont montré que cette technique se trouve être un outil de pointe, aussi bien pour la quantification de composés ciblés que pour l'identification de nouveaux composés dans un échantillons complexe.

Depuis son introduction, différentes améliorations ont été apportées à la GC×GC que ce soit au niveau des modulateurs ou du couplage avec les différents détecteurs, ce qui permet de choisir le système le plus adéquat en fonction de l'application visée. Le couplage à la spectrométrie de masse a apporté une dimension supplémentaire au système pour l'identification des composés inconnus. Cependant, cette technique présente un inconvénient majeur lié à la très grande quantité de données générées et donc au traitement de données chronophage qui nécessite des logiciels performants.

Références

- [1] T. Kotiaho, « On-site environmental and in situ process analysis by mass spectrometry », *J. Mass Spectrom.*, vol. 31, n° 1, p. 1-15, janv. 1996, doi: 10.1002/(SICI)1096-9888(199601)31:1<1::AID-JMS295>3.0.CO;2-J.
- [2] V. Lopez-Avila et H. H. Hill, « Field Analytical Chemistry », *Anal. Chem.*, vol. 69, n° 12, p. 289-306, juin 1997, doi: 10.1021/a19700121.
- [3] S. Giannoukos, B. Brkić, S. Taylor, A. Marshall, et G. F. Verbeck, « Chemical Sniffing Instrumentation for Security Applications », *Chem. Rev.*, vol. 116, n° 14, p. 8146-8172, juill. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00065.
- [4] S. C. Terry, J. H. Jerman, et J. B. Angell, « A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 26, n° 12, p. 1880-1886, déc. 1979, doi: 10.1109/T-ED.1979.19791.
- [5] R. R. Reston et E. S. Kolesar, « Silicon-micromachined gas chromatography system used to separate and detect ammonia and nitrogen dioxide. I. Design, fabrication, and integration of the gas chromatography system », *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 3, n° 4, p. 134-146, déc. 1994, doi: 10.1109/84.338634.
- [6] P. R. Le *et al.*, « Recent advancements in the gas-phase MicroChemLab », *IEEE Sens. J.*, vol. 6, n° 3, p. 784-795, juin 2006, doi: 10.1109/JSEN.2006.874495.
- [7] G. Frye-Mason *et al.*, « Hand-Held Miniature Chemical Analysis System (μ Chemlab) for Detection of Trace Concentrations of Gas Phase Analytes », in *Micro Total Analysis Systems 2000*, A. van den Berg, W. Olthuis, et P. Bergveld, Éd., Dordrecht: Springer Netherlands, 2000, p. 229-232. doi: 10.1007/978-94-017-2264-3_53.
- [8] G. Frye-Mason *et al.*, « Expanding the Capabilities and Applications of Gas Phase Miniature Chemical Analysis Systems (μ ChemLabTM) », in *Micro Total Analysis Systems 2001*, J. M. Ramsey et A. van den Berg, Éd., Dordrecht: Springer Netherlands, 2001, p. 658-660. doi: 10.1007/978-94-010-1015-3_288.
- [9] C.-J. Lu *et al.*, « First-generation hybrid MEMS gas chromatograph », *Lab. Chip*, vol. 5, n° 10, p. 1123, 2005, doi: 10.1039/b508596a.
- [10] C.-J. Lu, J. Whiting, R. D. Sacks, et E. T. Zellers, « Portable Gas Chromatograph with Tunable Retention and Sensor Array Detection for Determination of Complex Vapor Mixtures », *Anal. Chem.*, vol. 75, n° 6, p. 1400-1409, mars 2003, doi: 10.1021/ac026092n.
- [11] J. A. Contreras *et al.*, « Hand-portable gas chromatograph-toroidal ion trap mass spectrometer (GC-TMS) for detection of hazardous compounds », *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 19, n° 10, p. 1425-1434, oct. 2008, doi: 10.1016/j.jasms.2008.06.022.
- [12] A. Garg *et al.*, « Zebra GC: A mini gas chromatography system for trace-level determination of hazardous air pollutants », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 212, p. 145-154, juin 2015, doi: 10.1016/j.snb.2014.12.136.
- [13] J. Wang *et al.*, « Compact prototype microfabricated gas chromatographic analyzer for autonomous determinations of VOC mixtures at typical workplace concentrations », *Microsyst. Nanoeng.*, vol. 4, n° 1, p. 17101, avr. 2018, doi: 10.1038/micronano.2017.101.
- [14] « INFICON ». <http://products.inficon.com/en-us/product/detail/micro-gc-fusion-gas-analyzer/> (consulté le 3 janvier 2023).
- [15] « Defiant Technologies ». <http://www.defiant-tech.com/frog-4000.php> (consulté le 3 janvier 2023).
- [16] « Apex Analytics ». <https://apixanalytics.com/products-hydrogen-to-heavy-oils/> (consulté le 3 janvier 2023).
- [17] « Agilent Technologies ». <https://www.agilent.com/en/product/gas-chromatography/gc-systems/990-micro-gc-system> (consulté le 3 janvier 2023).

- [18] X. Watremez *et al.*, « Remote Sensing Technologies for Detecting, Visualizing and Quantifying Gas Leaks », in *Day 2 Tue, April 17, 2018*, Abu Dhabi, UAE: SPE, avr. 2018, p. D021S006R003. doi: 10.2118/190496-MS.
- [19] « Micro GC 990 Agilent ». <https://www.srainstruments.fr/p/microgc-990-agilent/> (consulté le 2 avril 2023).
- [20] « Micro GC SOLIA ». <https://www.srainstruments.fr/p/microgc-ms-solia/> (consulté le 2 avril 2023).
- [21] « GC/MS portable Toriant T-9 ». <https://www.perkinelmer.com/fr/product/torion-t-9-portable-gc-ms-instrument-ntsst090500> (consulté le 2 avril 2023).
- [22] G. E. Spangler, « Height Equivalent to a Theoretical Plate Theory for Rectangular GC Columns », *Anal. Chem.*, vol. 70, n° 22, p. 4805-4816, nov. 1998, doi: 10.1021/ac980328z.
- [23] A. Wang, S. Hynynen, A. R. Hawkins, S. E. Tolley, H. D. Tolley, et M. L. Lee, « Axial thermal gradients in microchip gas chromatography », *J. Chromatogr. A*, vol. 1374, p. 216-223, déc. 2014, doi: 10.1016/j.chroma.2014.11.035.
- [24] Hong-seok Noh, P. J. Hesketh, et G. C. Frye-Mason, « Parylene gas chromatographic column for rapid thermal cycling », *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 11, n° 6, p. 718-725, déc. 2002, doi: 10.1109/JMEMS.2002.805052.
- [25] G. Lambertus *et al.*, « Design, Fabrication, and Evaluation of Microfabricated Columns for Gas Chromatography », *Anal. Chem.*, vol. 76, n° 9, p. 2629-2637, mai 2004, doi: 10.1021/ac030367x.
- [26] A. Bhushan, D. Yemane, D. Trudell, E. B. Overton, et J. Goettert, « Fabrication of micro-gas chromatograph columns for fast chromatography », *Microsyst. Technol.*, vol. 13, n° 3-4, p. 361-368, déc. 2006, doi: 10.1007/s00542-006-0210-3.
- [27] H. Yuan *et al.*, « The effect of the channel curve on the performance of micromachined gas chromatography column », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 239, p. 304-310, févr. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.08.003.
- [28] A. D. Radadia, A. Salehi-Khojin, R. I. Masel, et M. A. Shannon, « The effect of microcolumn geometry on the performance of micro-gas chromatography columns for chip scale gas analyzers », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 150, n° 1, p. 456-464, sept. 2010, doi: 10.1016/j.snb.2010.07.002.
- [29] Y. Qin et Y. B. Gianchandani, « A fully electronic microfabricated gas chromatograph with complementary capacitive detectors for indoor pollutants », *Microsyst. Nanoeng.*, vol. 2, n° 1, p. 15049, févr. 2016, doi: 10.1038/micronano.2015.49.
- [30] J. H. Sun, D. F. Cui, H. Y. Cai, X. Chen, L. L. Zhang, et H. Li, « Design, Modeling, Microfabrication and Characterization of the Micro Gas Chromatography Columns », in *Advanced Gas Chromatography/ Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*, 3^e éd. 2012, p. 51-66.
- [31] A. Janik, « Multicapillary Columns », *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 14, n° 12, p. 589-589, déc. 1976, doi: 10.1093/chromsci/14.12.589.
- [32] D. K. Schisla, H. Ding, P. W. Carr, et E. L. Cussler, « Polydisperse tube diameters compromise multiple open tubular chromatography », *AIChE J.*, vol. 39, n° 6, p. 946-953, juin 1993, doi: 10.1002/aic.690390604.
- [33] T. Nakai, S. Nishiyama, M. Shuzo, J.-J. Delaunay, et I. Yamada, « Micro-fabricated semi-packed column for gas chromatography by using functionalized parylene as a stationary phase », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 19, n° 6, p. 065032, juin 2009, doi: 10.1088/0960-1317/19/6/065032.
- [34] S. Ali, M. Ashraf-Khorassani, L. T. Taylor, et M. Agah, « MEMS-based semi-packed gas chromatography columns », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 141, n° 1, p. 309-315, août 2009, doi: 10.1016/j.snb.2009.06.022.

- [35] B. Alfeeli, S. Narayanan, M. McMillan, D. Hirtenstein, G. Rice, et M. Agah, « The effect of pillar array in semi-packed micro gas chromatography », in *2011 IEEE SENSORS Proceedings*, Limerick, Ireland: IEEE, oct. 2011, p. 1097-1100. doi: 10.1109/ICSENS.2011.6127373.
- [36] S. Nishiyama, T. Nakai, M. Shuzo, J.-J. Delaunay, et I. Yamada, « Effect of micropillar density on separation efficiency of semi-packed micro gas chromatographic columns », in *2009 IEEE Sensors*, Christchurch, New Zealand: IEEE, oct. 2009, p. 1935-1938. doi: 10.1109/ICSENS.2009.5398351.
- [37] H. Shakeel et M. Agah, « High density semipacked separation columns with optimized atomic layer deposited phases », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 242, p. 215-223, avr. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.11.046.
- [38] S. Jaspers, S. Schlautmann, H. Gardeniers, W. De Malsche, F. Lynen, et G. Desmet, « Chip-Based Multicapillary Column with Maximal Interconnectivity to Combine Maximum Efficiency and Maximum Loadability », *Anal. Chem.*, vol. 89, n° 21, p. 11605-11613, nov. 2017, doi: 10.1021/acs.analchem.7b03036.
- [39] J. Op De Beeck, M. Callewaert, H. Ottevaere, H. Gardeniers, G. Desmet, et W. De Malsche, « Suppression of the sidewall effect in pillar array columns with radially elongated pillars », *J. Chromatogr. A*, vol. 1367, p. 118-122, nov. 2014, doi: 10.1016/j.chroma.2014.09.052.
- [40] M. Callewaert, G. Desmet, H. Ottevaere, et W. De Malsche, « Detailed kinetic performance analysis of micromachined radially elongated pillar array columns for liquid chromatography », *J. Chromatogr. A*, vol. 1433, p. 75-84, févr. 2016, doi: 10.1016/j.chroma.2015.12.086.
- [41] A. Ghosh, C. R. Vitorio, A. R. Hawkins, et M. L. Lee, « Microchip gas chromatography columns, interfacing and performance », *Talanta*, vol. 188, p. 463-492, oct. 2018, doi: 10.1016/j.talanta.2018.04.088.
- [42] C. Vollarth et P. S. Dittrich, « Chapter 11 Microfluidics: Basic Concepts and Microchip Fabrication », in *Unravelling Single Cell Genomics: Micro and Nanotools*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2010, p. 111-149.
- [43] C. Iliescu, H. Taylor, M. Avram, J. Miao, et S. Franssila, « A practical guide for the fabrication of microfluidic devices using glass and silicon », *Biomicrofluidics*, vol. 6, n° 1, p. 016505, mars 2012, doi: 10.1063/1.3689939.
- [44] L. Csepregi, « Micromechanics: A silicon microfabrication technology », *Microelectron. Eng.*, vol. 3, n° 1-4, p. 221-234, déc. 1985, doi: 10.1016/0167-9317(85)90031-0.
- [45] B. P. Regmi et M. Agah, « Micro Gas Chromatography: An Overview of Critical Components and Their Integration », *Anal. Chem.*, vol. 90, n° 22, p. 13133-13150, nov. 2018, doi: 10.1021/acs.analchem.8b01461.
- [46] A. A. Ayön, K.-S. Chen, K. A. Lohner, S. M. Spearing, H. Sawin, et M. A. Schmidt, « Deep reactive ion etching of silicon », présenté à Materials Research Society Symposium - Proceedings, Boston, MA, USA, 1 décembre 1998.
- [47] Z. Cui, *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. 2014.
- [48] R. P. Raut et K. B. Thurbide, « Characterization of Titanium Tiles as Novel Platforms for Micro-Flame Ionization Detection in Miniature Gas Chromatography », *Chromatographia*, vol. 80, n° 5, p. 805-812, mai 2017, doi: 10.1007/s10337-017-3281-7.
- [49] T. Iwaya, S. Akao, T. Sakamoto, T. Tsuji, N. Nakaso, et K. Yamanaka, « Development of High Precision Metal Micro-Electro-Mechanical-Systems Column for Portable Surface Acoustic Wave Gas Chromatograph », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, n° 7S, p. 07GC24, juill. 2012, doi: 10.7567/JJAP.51.07GC24.
- [50] Hong-seok Noh, P. J. Hesketh, et G. C. Frye-Mason, « Heating element embedded parylene microcolumn for miniature gas chromatograph », in *Technical Digest. MEMS*

- 2002 IEEE International Conference. Fifteenth IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (Cat. No.02CH37266), Las Vegas, NV, USA: IEEE, 2002, p. 73-76. doi: 10.1109/MEMSYS.2002.984092.
- [51] A. Malainou, M. E. Vlachopoulou, R. Triantafyllopoulou, A. Tserepi, et S. Chatzandroulis, « The fabrication of a microcolumn for gas separation using poly(dimethylsiloxane) as the structural and functional material », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 18, n° 10, p. 105007, oct. 2008, doi: 10.1088/0960-1317/18/10/105007.
- [52] R. Mukhopadhyay, « When PDMS isn't the best », *Anal. Chem.*, vol. 79, n° 9, p. 3248-3253, 2007.
- [53] A. C. Lewis *et al.*, « Microfabricated planar glass gas chromatography with photoionization detection », *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, n° 5, p. 768-774, janv. 2010, doi: 10.1016/j.chroma.2009.12.009.
- [54] S. Reidy, G. Lambertus, J. Reece, et R. Sacks, « High-Performance, Static-Coated Silicon Microfabricated Columns for Gas Chromatography », *Anal. Chem.*, vol. 78, n° 8, p. 2623-2630, avr. 2006, doi: 10.1021/ac051846u.
- [55] A. Ghosh *et al.*, « Extending the upper temperature range of gas chromatography with all-silicon microchip columns using a heater/clamp assembly », *J. Chromatogr. A*, vol. 1517, p. 134-141, sept. 2017, doi: 10.1016/j.chroma.2017.08.036.
- [56] C. Cagliero *et al.*, « Conventional and enantioselective gas chromatography with microfabricated planar columns for analysis of real-world samples of plant volatile fraction », *J. Chromatogr. A*, vol. 1429, p. 329-339, janv. 2016, doi: 10.1016/j.chroma.2015.12.037.
- [57] A. D. Radadia, R. I. Masel, M. A. Shannon, J. P. Jerrell, et K. R. Cadwallader, « Micromachined GC Columns for Fast Separation of Organophosphonate and Organosulfur Compounds », *Anal. Chem.*, vol. 80, n° 11, p. 4087-4094, juin 2008, doi: 10.1021/ac800212e.
- [58] D. Gaddes, J. Westland, F. L. Dorman, et S. Tadigadapa, « Improved micromachined column design and fluidic interconnects for programmed high-temperature gas chromatography separations », *J. Chromatogr. A*, vol. 1349, p. 96-104, juill. 2014, doi: 10.1016/j.chroma.2014.04.087.
- [59] I. Azzouz *et al.*, « Review of stationary phases for microelectromechanical systems in gas chromatography: feasibility and separations », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 406, n° 4, p. 981-994, févr. 2014, doi: 10.1007/s00216-013-7168-7.
- [60] F. Haghghi, Z. Talebpour, et A. Sanati-Nezhad, « Through the years with on-a-chip gas chromatography: a review », *Lab. Chip*, vol. 15, n° 12, p. 2559-2575, 2015, doi: 10.1039/C5LC00283D.
- [61] S. Janssen, T. Tessmann, et W. Lang, « High sensitive and selective ethylene measurement by using a large-capacity-on-chip preconcentrator device », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 197, p. 405-413, juill. 2014, doi: 10.1016/j.snb.2014.02.001.
- [62] H. Chang, S. K. Kim, T. Sukaew, F. Bohrer, et E. T. Zellers, « Microfabricated gas chromatograph for Sub-ppb determinations of TCE in vapor intrusion investigations », *Procedia Eng.*, vol. 5, p. 973-976, 2010, doi: 10.1016/j.proeng.2010.09.271.
- [63] S. K. Kim, D. R. Burris, J. Bryant-Genevier, K. A. Gorder, E. M. Dettenmaier, et E. T. Zellers, « Microfabricated Gas Chromatograph for On-Site Determinations of TCE in Indoor Air Arising from Vapor Intrusion. 2. Spatial/Temporal Monitoring », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, n° 11, p. 6073-6080, juin 2012, doi: 10.1021/es204625w.
- [64] C. Szopa, D. Coscia, M. Cabane, et A. Buch, « Miniaturized gas chromatography for space exploration: A 50 years history », in *2017 Symposium on Design, Test, Integration and*

- Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP)*, Bordeaux, France: IEEE, mai 2017, p. 1-4. doi: 10.1109/DTIP.2017.7984486.
- [65] J. Sun, D. Cui, X. Chen, L. Zhang, H. Cai, et H. Li, « Fabrication and characterization of microelectromechanical systems-based gas chromatography column with embedded micro-posts for separation of environmental carcinogens », *J. Chromatogr. A*, vol. 1291, p. 122-128, mai 2013, doi: 10.1016/j.chroma.2013.03.022.
- [66] R. Manginell *et al.*, « A Monolithically-Integrated μ GC Chemical Sensor System », *Sensors*, vol. 11, n° 7, p. 6517-6532, juin 2011, doi: 10.3390/s110706517.
- [67] G. R. Lambertus *et al.*, « Silicon Microfabricated Column with Microfabricated Differential Mobility Spectrometer for GC Analysis of Volatile Organic Compounds », *Anal. Chem.*, vol. 77, n° 23, p. 7563-7571, déc. 2005, doi: 10.1021/ac051216s.
- [68] G. Serrano, T. Sukaew, et E. T. Zellers, « Hybrid preconcentrator/focuser module for determinations of explosive marker compounds with a micro-scale gas chromatograph », *J. Chromatogr. A*, vol. 1279, p. 76-85, mars 2013, doi: 10.1016/j.chroma.2013.01.009.
- [69] Ya. I. Yashin et A. Ya. Yashin, « Miniaturization of Gas-Chromatographic Instruments », *J. Anal. Chem.*, vol. 56, n° 9, p. 794-805, 2001, doi: 10.1023/A:1016795926329.
- [70] P. R. Mahaffy *et al.*, « The Sample Analysis at Mars Investigation and Instrument Suite », *Space Sci. Rev.*, vol. 170, n° 1-4, p. 401-478, sept. 2012, doi: 10.1007/s11214-012-9879-z.
- [71] J. M. Davis et J. Calvin. Giddings, « Statistical theory of component overlap in multicomponent chromatograms », *Anal. Chem.*, vol. 55, n° 3, p. 418-424, mars 1983, doi: 10.1021/ac00254a003.
- [72] J. C. Giddings, « Sample dimensionality: A predictor of order-disorder in component peak distribution in multidimensional separation », *J. Chromatogr. A*, vol. 703, n° 1-2, p. 3-15, juin 1995, doi: 10.1016/0021-9673(95)00249-M.
- [73] P. Q. Tranchida *et al.*, « Four-stage (low-)flow modulation comprehensive gas chromatography quadrupole mass spectrometry for the determination of recently-highlighted cosmetic allergens », *J. Chromatogr. A*, vol. 1439, p. 144-151, mars 2016, doi: 10.1016/j.chroma.2015.12.002.
- [74] J. D. McCurry et B. D. Quimby, « Two-Dimensional Gas Chromatography Analysis of Components in Fuel and Fuel Additives Using a Simplified Heart-Cutting GC System », *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 41, n° 10, p. 524-527, nov. 2003, doi: 10.1093/chromsci/41.10.524.
- [75] L. Mondello *et al.*, « Fast enantiomeric analysis of a complex essential oil with an innovative multidimensional gas chromatographic system », *J. Chromatogr. A*, vol. 1105, n° 1-2, p. 11-16, févr. 2006, doi: 10.1016/j.chroma.2005.08.013.
- [76] B. Bonnländer, R. Cappuccio, F. S. Liverani, et P. Winterhalter, « Analysis of enantiomeric linalool ratio in green and roasted coffee », *Flavour Fragr. J.*, vol. 21, n° 4, p. 637-641, juill. 2006, doi: 10.1002/ffj.1633.
- [77] T. Gunnar, C. Engblom, et K. Ariniemi, « Pressure-adjusted continual flow heart-cutting for the high throughput determination of amphetamine-type stimulant drugs in whole blood by fast multidimensional gas chromatography–mass spectrometry », *J. Chromatogr. A*, vol. 1166, n° 1-2, p. 171-180, sept. 2007, doi: 10.1016/j.chroma.2007.07.087.
- [78] G. Milman, A. J. Barnes, R. H. Lowe, et M. A. Huestis, « Simultaneous quantification of cannabinoids and metabolites in oral fluid by two-dimensional gas chromatography mass spectrometry », *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, n° 9, p. 1513-1521, févr. 2010, doi: 10.1016/j.chroma.2009.12.053.
- [79] Y.-C. Su, W.-T. Liu, W.-C. Liao, S.-W. Chiang, et J.-L. Wang, « Full-range analysis of ambient volatile organic compounds by a new trapping method and gas

- chromatography/mass spectrometry », *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, n° 34, p. 5733-5742, août 2011, doi: 10.1016/j.chroma.2011.06.067.
- [80] T. D. Bucheli et R. C. Brändli, « Two-dimensional gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry for the unambiguous determination of atropisomeric polychlorinated biphenyls in environmental samples », *J. Chromatogr. A*, vol. 1110, n° 1-2, p. 156-164, mars 2006, doi: 10.1016/j.chroma.2006.01.069.
- [81] Y. Ma et M. D. Hays, « Thermal extraction–two-dimensional gas chromatography–mass spectrometry with heart-cutting for nitrogen heterocyclics in biomass burning aerosols », *J. Chromatogr. A*, vol. 1200, n° 2, p. 228-234, juill. 2008, doi: 10.1016/j.chroma.2008.05.078.
- [82] J. C. Giddings, « Concepts and comparisons in multidimensional separation », *J. High Resolut. Chromatogr.*, vol. 10, n° 5, p. 319-323, mai 1987, doi: 10.1002/jhrc.1240100517.
- [83] J. C. Giddings, « Two-dimensional separations: concept and promise », *Anal. Chem.*, vol. 56, n° 12, p. 1258A-1270A, oct. 1984, doi: 10.1021/ac00276a003.
- [84] M. Sarrut, G. Crétier, et S. Heinisch, « Theoretical and practical interest in UHPLC technology for 2D-LC », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 63, p. 104-112, déc. 2014, doi: 10.1016/j.trac.2014.08.005.
- [85] O. Petkovic, P. Guibal, P. Sassi, J. Vial, et D. Thiébaud, « Active modulation in neat carbon dioxide packed column comprehensive two-dimensional supercritical fluid chromatography », *J. Chromatogr. A*, vol. 1536, p. 176-184, févr. 2018, doi: 10.1016/j.chroma.2017.08.063.
- [86] J. Crépier, E. Corbel, J.-M. Lerestif, A. Berthod, et S. Heinisch, « Characterization of positional isomers of drug intermediates by off-line RPLC x SFC hyphenated to high resolution MS », *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 202, p. 114142, août 2021, doi: 10.1016/j.jpba.2021.114142.
- [87] S. Masala, H. Lim, C. Bergvall, C. Johansson, et R. Westerholm, « Determination of semi-volatile and particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in Stockholm air with emphasis on the highly carcinogenic dibenzopyrene isomers », *Atmos. Environ.*, vol. 140, p. 370-380, sept. 2016, doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.06.007.
- [88] A. Venter et E. R. Rohwer, « Comprehensive Two-Dimensional Supercritical Fluid and Gas Chromatography with Independent Fast Programmed Heating of the Gas Chromatographic Column », *Anal. Chem.*, vol. 76, n° 13, p. 3699-3706, juill. 2004, doi: 10.1021/ac035538c.
- [89] Z. Liu et J. B. Phillips, « Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography using an On-Column Thermal Modulator Interface », *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 29, n° 6, p. 227-231, juin 1991, doi: 10.1093/chromsci/29.6.227.
- [90] J.-F. Focant, « Two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GCxGC-TOFMS): A new tool for human biomonitoring? », *Environ. Risques Santé*, vol. 5, n° 6, p. 489-501, déc. 2006.
- [91] D. Barden et L. McGregir, « A Guide to Modern Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography », *Column*, vol. 13, n° 10, p. 14-20, 2017.
- [92] P. J. Schoenmakers, J. L. M. M. Oomen, J. Blomberg, W. Genuit, et G. van Velzen, « Comparison of comprehensive two-dimensional gas chromatography and gas chromatography – mass spectrometry for the characterization of complex hydrocarbon mixtures », *J. Chromatogr. A*, vol. 892, n° 1-2, p. 29-46, sept. 2000, doi: 10.1016/S0021-9673(00)00744-5.
- [93] J. V. Seeley, « Theoretical study of incomplete sampling of the first dimension in comprehensive two-dimensional chromatography », *J. Chromatogr. A*, vol. 962, n° 1-2, p. 21-27, juill. 2002, doi: 10.1016/S0021-9673(02)00461-2.

- [94] W. Khummueng, J. Harynuk, et P. J. Marriott, « Modulation Ratio in Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography », *Anal. Chem.*, vol. 78, n° 13, p. 4578-4587, juill. 2006, doi: 10.1021/ac052270b.
- [95] J. B. Phillips *et al.*, « A Robust Thermal Modulator for Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography », *J. High Resolut. Chromatogr.*, vol. 22, n° 1, p. 3-10, janv. 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-4168(19990101)22:1<3::AID-JHRC3>3.0.CO;2-U.
- [96] J. Dallüge, J. Beens, et U. A. T. Brinkman, « Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool », *J. Chromatogr. A*, vol. 1000, n° 1-2, p. 69-108, juin 2003, doi: 10.1016/S0021-9673(03)00242-5.
- [97] P. J. Marriott et R. M. Kinghorn, « Longitudinally Modulated Cryogenic System. A Generally Applicable Approach to Solute Trapping and Mobilization in Gas Chromatography », *Anal. Chem.*, vol. 69, n° 13, p. 2582-2588, juill. 1997, doi: 10.1021/ac961310w.
- [98] M. Adahchour, J. Beens, et U. A. Th. Brinkman, « Recent developments in the application of comprehensive two-dimensional gas chromatography », *J. Chromatogr. A*, vol. 1186, n° 1-2, p. 67-108, avr. 2008, doi: 10.1016/j.chroma.2008.01.002.
- [99] J. Beens, M. Adahchour, R. J. J. Vreuls, K. van Altena, et U. A. Th. Brinkman, « Simple, non-moving modulation interface for comprehensive two-dimensional gas chromatography », *J. Chromatogr. A*, vol. 919, n° 1, p. 127-132, juin 2001, doi: 10.1016/S0021-9673(01)00785-3.
- [100] M. Pursch *et al.*, « Comprehensive two-dimensional gas chromatography using liquid nitrogen modulation: set-up and applications », *J. Chromatogr. A*, vol. 1019, n° 1-2, p. 43-51, nov. 2003, doi: 10.1016/j.chroma.2003.07.016.
- [101] E. B. Ledford, C. Billesbach, et J. Termaat, « Contribution No. 2262 P », présenté à Pittcon conference, New Orleans, USA, 17 mars 2002.
- [102] C. A. Bruckner, B. J. Prazen, et R. E. Synovec, « Comprehensive Two-Dimensional High-Speed Gas Chromatography with Chemometric Analysis », *Anal. Chem.*, vol. 70, n° 14, p. 2796-2804, juill. 1998, doi: 10.1021/ac980164m.
- [103] J. Harynuk et T. Górecki, « Comprehensive two-dimensional gas chromatography in stop-flow mode », *J. Sep. Sci.*, vol. 27, n° 5-6, p. 431-441, avr. 2004, doi: 10.1002/jssc.200301649.
- [104] J. V. Seeley, F. Kramp, et C. J. Hicks, « Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography via Differential Flow Modulation », *Anal. Chem.*, vol. 72, n° 18, p. 4346-4352, sept. 2000, doi: 10.1021/ac000249z.
- [105] P. A. Bueno et J. V. Seeley, « Flow-switching device for comprehensive two-dimensional gas chromatography », *J. Chromatogr. A*, vol. 1027, n° 1-2, p. 3-10, févr. 2004, doi: 10.1016/j.chroma.2003.10.033.
- [106] J. V. Seeley, N. J. Micyus, J. D. McCurry, et S. K. Seeley, « Comprehensive two-dimensional gas chromatography with a simple fluidic modulator », *Am. Lab.*, vol. 38, n° 9, p. 24-26, janv. 2006.
- [107] M. Poliak, M. Kochman, et A. Amirav, « Pulsed flow modulation comprehensive two-dimensional gas chromatography », *J. Chromatogr. A*, vol. 1186, n° 1-2, p. 189-195, avr. 2008, doi: 10.1016/j.chroma.2007.09.030.
- [108] C. Duhamel *et al.*, « Comparison of cryogenic and differential flow (forward and reverse fill/flush) modulators and applications to the analysis of heavy petroleum cuts by high-temperature comprehensive gas chromatography », *J. Chromatogr. A*, vol. 1387, p. 95-103, mars 2015, doi: 10.1016/j.chroma.2015.01.095.
- [109] J. F. Griffith, W. L. Winniford, K. Sun, R. Edam, et J. C. Luong, « A reversed-flow differential flow modulator for comprehensive two-dimensional gas chromatography », *J. Chromatogr. A*, vol. 1226, p. 116-123, févr. 2012, doi: 10.1016/j.chroma.2011.11.036.

- [110] M. Giardina, J. D. McCurry, P. Cardinael, G. Semard-Jousset, C. Cordero, et C. Bicchi, « Development and validation of a pneumatic model for the reversed-flow differential flow modulator for comprehensive two-dimensional gas chromatography », *J. Chromatogr. A*, vol. 1577, p. 72-81, nov. 2018, doi: 10.1016/j.chroma.2018.09.022.
- [111] P. Q. Tranchida *et al.*, « A flexible loop-type flow modulator for comprehensive two-dimensional gas chromatography », *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, n° 21, p. 3140-3145, mai 2011, doi: 10.1016/j.chroma.2010.11.082.
- [112] C. Bridge et M. Giardina, « Stronger associations of oil-based sexual lubricants and hygiene products using GC×GC–MS », *Forensic Chem.*, vol. 17, p. 100207, mars 2020, doi: 10.1016/j.forc.2019.100207.
- [113] M. J. Wilde *et al.*, « Breath analysis by two-dimensional gas chromatography with dual flame ionisation and mass spectrometric detection – Method optimisation and integration within a large-scale clinical study », *J. Chromatogr. A*, vol. 1594, p. 160-172, juin 2019, doi: 10.1016/j.chroma.2019.02.001.
- [114] M. Adahchour, M. Brandt, H.-U. Baier, R. J. J. Vreuls, A. M. Batenburg, et U. A. Th. Brinkman, « Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to a rapid-scanning quadrupole mass spectrometer: principles and applications », *J. Chromatogr. A*, vol. 1067, n° 1-2, p. 245-254, mars 2005, doi: 10.1016/j.chroma.2004.09.094.
- [115] J. Beens et U. A. Th. Brinkman, « Comprehensive two-dimensional gas chromatography—a powerful and versatile technique », *The Analyst*, vol. 130, n° 2, p. 123-127, 2005, doi: 10.1039/B407372J.
- [116] W. Khummueng, C. Trenerry, G. Rose, et P. J. Marriott, « Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography with nitrogen-selective detection for the analysis of fungicide residues in vegetable samples », *J. Chromatogr. A*, vol. 1131, n° 1-2, p. 203-214, oct. 2006, doi: 10.1016/j.chroma.2006.07.035.
- [117] L. R. Bordajandi, L. Ramos, et M. J. González, « Chiral comprehensive two-dimensional gas chromatography with electron-capture detection applied to the analysis of chiral polychlorinated biphenyls in food samples », *J. Chromatogr. A*, vol. 1078, n° 1-2, p. 128-135, juin 2005, doi: 10.1016/j.chroma.2005.04.090.
- [118] R. A. Shellie et P. J. Marriott, « Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry analysis of *Pelargonium graveolens* essential oil using rapid scanning quadrupole mass spectrometry », *The Analyst*, vol. 128, n° 7, p. 879, 2003, doi: 10.1039/b304371a.
- [119] N. V. Hung *et al.*, « Development of two-dimensional gas chromatography (GC×GC) coupled with Orbitrap-technology-based mass spectrometry: Interest in the identification of biofuel composition », *J. Mass Spectrom.*, vol. 55, n° 3, p. e4495, mars 2020, doi: 10.1002/jms.4495.
- [120] J. B. Phillips et J. Beens, « Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a hyphenated method with strong coupling between the two dimensions », *J. Chromatogr. A*, vol. 856, n° 1-2, p. 331-347, sept. 1999, doi: 10.1016/S0021-9673(99)00815-8.
- [121] R. Al Bakain *et al.*, « Comparison of different statistical approaches to evaluate the orthogonality of chromatographic separations: Application to reverse phase systems », *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, n° 20, p. 2963-2975, mai 2011, doi: 10.1016/j.chroma.2011.03.031.
- [122] P. Q. Tranchida, G. Purcaro, P. Dugo, L. Mondello, et G. Purcaro, « Modulators for comprehensive two-dimensional gas chromatography », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 30, n° 9, p. 1437-1461, oct. 2011, doi: 10.1016/j.trac.2011.06.010.
- [123] C. Cordero, P. Rubiolo, B. Sgorbini, M. Galli, et C. Bicchi, « Comprehensive two-dimensional gas chromatography in the analysis of volatile samples of natural origin: A multidisciplinary approach to evaluate the influence of second dimension column coated

- with mixed stationary phases on system orthogonality », *J. Chromatogr. A*, vol. 1132, n° 1-2, p. 268-279, nov. 2006, doi: 10.1016/j.chroma.2006.07.067.
- [124] G. Semard, V. Peulon-Agasse, A. Bruchet, J.-P. Bouillon, et P. Cardinaël, « Convex hull: A new method to determine the separation space used and to optimize operating conditions for comprehensive two-dimensional gas chromatography », *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, n° 33, p. 5449-5454, août 2010, doi: 10.1016/j.chroma.2010.06.048.
- [125] M. Gilar, J. Fridrich, M. R. Schure, et A. Jaworski, « Comparison of Orthogonality Estimation Methods for the Two-Dimensional Separations of Peptides », *Anal. Chem.*, vol. 84, n° 20, p. 8722-8732, oct. 2012, doi: 10.1021/ac3020214.
- [126] M. Gilar, P. Olivova, A. E. Daly, et J. C. Gebler, « Orthogonality of Separation in Two-Dimensional Liquid Chromatography », *Anal. Chem.*, vol. 77, n° 19, p. 6426-6434, oct. 2005, doi: 10.1021/ac050923i.
- [127] M. R. Schure, « The dimensionality of chromatographic separations », *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, n° 2, p. 293-302, janv. 2011, doi: 10.1016/j.chroma.2010.11.016.
- [128] Zaiyou. Liu, D. G. Patterson, et M. L. Lee, « Geometric Approach to Factor Analysis for the Estimation of Orthogonality and Practical Peak Capacity in Comprehensive Two-Dimensional Separations », *Anal. Chem.*, vol. 67, n° 21, p. 3840-3845, nov. 1995, doi: 10.1021/ac00117a004.
- [129] Z. Wu *et al.*, « Surrogate fuels for RP-3 kerosene formulated by emulating molecular structures, functional groups, physical and chemical properties », *Combust. Flame*, vol. 208, p. 388-401, oct. 2019, doi: 10.1016/j.combustflame.2019.07.024.
- [130] M. S. Alam, S. Zeraati-Rezaei, H. Xu, et R. M. Harrison, « Characterization of Gas and Particulate Phase Organic Emissions (C₉–C₃₇) from a Diesel Engine and the Effect of Abatement Devices », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, n° 19, p. 11345-11352, oct. 2019, doi: 10.1021/acs.est.9b03053.
- [131] P. E. Sudol, D. V. Gough, S. E. Prebihalo, et R. E. Synovec, « Impact of data bin size on the classification of diesel fuels using comprehensive two-dimensional gas chromatography with principal component analysis », *Talanta*, vol. 206, p. 120239, janv. 2020, doi: 10.1016/j.talanta.2019.120239.
- [132] C. Vendevre, R. Ruiz-Guerrero, F. Bertoncini, L. Duval, et D. Thiébaud, « Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography for Detailed Characterisation of Petroleum Products », *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP*, vol. 62, n° 1, p. 43-55, janv. 2007, doi: 10.2516/ogst:2007004.
- [133] T. Dutriez, M. Courtiade, D. Thiébaud, H. Dulot, et M.-C. Hennion, « Improved hydrocarbons analysis of heavy petroleum fractions by high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography », *Fuel*, vol. 89, n° 9, p. 2338-2345, sept. 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2009.11.041.
- [134] T. Dutriez *et al.*, « High-temperature two-dimensional gas chromatography of hydrocarbons up to nC₆₀ for analysis of vacuum gas oils », *J. Chromatogr. A*, vol. 1216, n° 14, p. 2905-2912, avr. 2009, doi: 10.1016/j.chroma.2008.11.065.
- [135] D. M. Coutinho *et al.*, « Rapid hydrocarbon group-type semi-quantification in crude oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography », *Fuel*, vol. 220, p. 379-388, mai 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.02.009.
- [136] G. L. Alexandrino, J. Malmberg, F. Augusto, et J. H. Christensen, « Investigating weathering in light diesel oils using comprehensive two-dimensional gas chromatography–High resolution mass spectrometry and pixel-based analysis: Possibilities and limitations », *J. Chromatogr. A*, vol. 1591, p. 155-161, avr. 2019, doi: 10.1016/j.chroma.2019.01.042.

- [137] M. S. S. Amaral, Y. Nolvachai, et P. J. Marriott, « Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Advances in Technology and Applications: Biennial Update », *Anal. Chem.*, vol. 92, n° 1, p. 85-104, janv. 2020, doi: 10.1021/acs.analchem.9b05412.
- [138] M. Wieczorek et H. Jeleń, « Volatile Compounds of Selected Raw and Cooked Brassica Vegetables », *Molecules*, vol. 24, n° 3, p. 391, janv. 2019, doi: 10.3390/molecules24030391.
- [139] G. Kamatou, M. Sandasi, S. Tankeu, S. van Vuuren, et A. Viljoen, « Headspace analysis and characterisation of South African propolis volatile compounds using GCxGC–ToF–MS », *Rev. Bras. Farmacogn.*, vol. 29, n° 3, p. 351-357, mai 2019, doi: 10.1016/j.bjp.2018.12.002.
- [140] M. C. Rosso *et al.*, « Evolution of potent odorants within the volatile metabolome of high-quality hazelnuts (*Corylus avellana* L.): evaluation by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with mass spectrometry », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 410, n° 15, p. 3491-3506, juin 2018, doi: 10.1007/s00216-017-0832-6.
- [141] F. J. M. Novaes, C. Kulsing, H. R. Bizzo, F. R. de Aquino Neto, C. M. Rezende, et P. J. Marriott, « Analysis of underivatized low volatility compounds by comprehensive two-dimensional gas chromatography with a short primary column », *J. Chromatogr. A*, vol. 1536, p. 75-81, févr. 2018, doi: 10.1016/j.chroma.2017.08.069.
- [142] S. Schoenauer et P. Schieberle, « Screening for Novel Mercaptans in 26 Fruits and 20 Wines Using a Thiol-Selective Isolation Procedure in Combination with Three Detection Methods », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 67, n° 16, p. 4553-4559, avr. 2019, doi: 10.1021/acs.jafc.9b01242.
- [143] S. Weber, K. Schrag, G. Mildau, T. Kuballa, S. G. Walch, et D. W. Lachenmeier, « Analytical Methods for the Determination of Mineral Oil Saturated Hydrocarbons (MOSH) and Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons (MOAH)—A Short Review », *Anal. Chem. Insights*, vol. 13, p. 117739011877775, janv. 2018, doi: 10.1177/1177390118777757.
- [144] S. Ghorbani Gorji, M. Calingacion, H. E. Smyth, et M. Fitzgerald, « Effect of natural antioxidants on lipid oxidation in mayonnaise compared with BHA, the industry standard », *Metabolomics*, vol. 15, n° 8, p. 106, août 2019, doi: 10.1007/s11306-019-1568-4.
- [145] S. Ghorbani Gorji, M. Calingacion, H. E. Smyth, et M. Fitzgerald, « Comprehensive profiling of lipid oxidation volatile compounds during storage of mayonnaise », *J. Food Sci. Technol.*, vol. 56, n° 9, p. 4076-4090, sept. 2019, doi: 10.1007/s13197-019-03876-6.
- [146] A. Ferracane, M. Zoccali, F. Cacciola, T. M. G. Salerno, P. Q. Tranchida, et L. Mondello, « Determination of multi-pesticide residues in vegetable products using a “reduced-scale” Quenchers method and flow-modulated comprehensive two-dimensional gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry », *J. Chromatogr. A*, vol. 1645, p. 462126, mai 2021, doi: 10.1016/j.chroma.2021.462126.
- [147] X. Wang *et al.*, « Screening for pesticide residues in oil seeds using solid-phase dispersion extraction and comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry: Gas Chromatography », *J. Sep. Sci.*, vol. 35, n° 13, p. 1634-1643, juill. 2012, doi: 10.1002/jssc.201100863.
- [148] L. Tissandié, S. Viciana, H. Brevard, U. J. Meierhenrich, et J.-J. Filippi, « Towards a complete characterisation of guaiacwood oil », *Phytochemistry*, vol. 149, p. 64-81, mai 2018, doi: 10.1016/j.phytochem.2018.02.007.
- [149] B. Giocastro, M. Piparo, P. Q. Tranchida, et L. Mondello, « Cryogenic modulation fast GC × GC-MS using a 10 m microbore column combination: Concept, method optimization, and application », *J. Sep. Sci.*, vol. 41, n° 5, p. 1112-1117, mars 2018, doi: 10.1002/jssc.201700824.

- [150] A. T. Lebedev *et al.*, « Detection of semi-volatile compounds in cloud waters by GC×GC-TOF-MS. Evidence of phenols and phthalates as priority pollutants », *Environ. Pollut.*, vol. 241, p. 616-625, oct. 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2018.05.089.
- [151] A. Vallejo *et al.*, « Optimization of comprehensive two dimensional gas chromatography-flame ionization detection–quadrupole mass spectrometry for the separation of octyl- and nonylphenol isomers », *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, n° 20, p. 3064-3069, mai 2011, doi: 10.1016/j.chroma.2011.03.016.
- [152] M. Pena-Abaurrea, F. Ye, J. Blasco, et L. Ramos, « Evaluation of comprehensive two-dimensional gas chromatography–time-of-flight-mass spectrometry for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments », *J. Chromatogr. A*, vol. 1256, p. 222-231, sept. 2012, doi: 10.1016/j.chroma.2012.07.060.
- [153] N. Ochiai *et al.*, « Stir bar sorptive extraction and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry for ultra-trace analysis of organochlorine pesticides in river water », *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, n° 39, p. 6851-6860, sept. 2011, doi: 10.1016/j.chroma.2011.08.027.
- [154] G. Purcaro *et al.*, « Performance evaluation of a rapid-scanning quadrupole mass spectrometer in the comprehensive two-dimensional gas chromatography analysis of pesticides in water: Gas Chromatography », *J. Sep. Sci.*, vol. 34, n° 18, p. 2411-2417, sept. 2011, doi: 10.1002/jssc.201100085.
- [155] J. M. da Silva, C. A. Zini, et E. B. Caramão, « Evaluation of comprehensive two-dimensional gas chromatography with micro-electron capture detection for the analysis of seven pesticides in sediment samples », *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, n° 21, p. 3166-3172, mai 2011, doi: 10.1016/j.chroma.2010.12.011.
- [156] W. R. Collin, A. Bondy, D. Paul, K. Kurabayashi, et E. T. Zellers, « μ GC \times μ GC: Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatographic Separations with Microfabricated Components », *Anal. Chem.*, vol. 87, n° 3, p. 1630-1637, févr. 2015, doi: 10.1021/ac5032226.
- [157] X. Fan *et al.*, « Portable multi-dimensional gas chromatography device for rapid field analysis of chemical compounds », in *2017 19th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS)*, Kaohsiung: IEEE, juin 2017, p. 654-659. doi: 10.1109/TRANSDUCERS.2017.7994134.

Chapitre II : Préparation et évaluation de μ -colonnes de type multicanaux en GC et GC \times μ GC

II.1. Introduction

Le domaine des sciences séparatives est en constante évolution afin de répondre aux besoins analytiques de plus en plus nombreux et complexes. Ces dernières décennies, la miniaturisation des systèmes analytiques a pris plus d'ampleur notamment en offrant de nouvelles perspectives d'analyses rapides sur site. L'un des principaux défis reste le développement des μ -colonnes performantes dont la géométrie et la phase stationnaire doivent permettre de réaliser des séparations ultra-rapides tout en gardant des efficacités et des résolutions élevées. Les différentes dimensions et designs des μ -colonnes ont une influence significative sur leurs performances [1]. Le dépôt de phases stationnaires peut être réalisé suivant différentes méthodes dont les plus utilisées seront détaillées dans la première partie de ce chapitre.

Dans un premier temps, l'objectif de ce travail a été de réaliser des dépôts de phases stationnaires sur des μ -colonnes de types multicanaux avec des piliers allongés dites « Radially Elongated Pillars » (REP). Des phases stationnaires de différentes polarités ont été sélectionnées pour être déposées en faisant varier leurs épaisseurs de film et les plus polaires ont été élaborées *via* le procédé sol-gel. L'ensemble de ces phases stationnaires a été déposé en utilisant la méthode de dépôt dite 'statique'. Par la suite, les μ -colonnes préparées ont été testées en GC unidimensionnelle puis en seconde dimension d'un système de GC bidimensionnelle (GC \times μ GC) avec un modulateur microfluidique en mode RFF (Reverse Fill/Flush). Les paramètres de modulation ainsi que les conditions chromatographiques seront optimisées pour la séparation des composés de dissolvants et d'une essence.

Pour finir, en vue de réaliser un couplage à la spectrométrie de masse, des dépôts de phases stationnaires sur des μ -colonnes REP plus courtes (22 cm) ont pu être effectués puis les μ -colonnes seront testées en GC conventionnelle afin d'évaluer leurs efficacités. Les résultats obtenus vont être comparés aux résultats obtenus sur avec les REP de 70 cm. Par la suite, les μ - colonnes REP ont été testées en seconde dimensions d'un système bidimensionnel.

II.2. Remplissage et évaluation des μ -colonnes chromatographiques

II.2.1. Remplissage des μ -colonnes

Les phases stationnaires utilisées pour le remplissage des μ -colonnes sont les mêmes que celles utilisées pour le remplissage des colonnes capillaires conventionnelles. Les phases stationnaires les plus fréquemment utilisées sont à base de polysiloxanes tels que les polymères OV-1, OV-101, OV-5, OV-215 et SE-54 ou de polyéthylène glycol PEG [2].

Avant de réaliser un dépôt de phase stationnaire dans les μ -colonnes à base de silicium, une étape de désactivation de la surface a été nécessaire et ce pour deux raisons principales. La première est d'éviter les phénomènes d'adsorption des composés polaires qui peuvent être causés par la présence de groupements silanol résiduels en surface. La seconde est d'augmenter la mouillabilité de la surface des canaux vis-à-vis de la phase stationnaire. La désactivation se fait généralement par réaction entre un agent de silylation et les groupements silanol à la surface des parois internes. Il existe plusieurs agents de désactivation qui permettent de moduler la polarité de la surface. Par exemple pour le dépôt des phases moyennement polaires, le diphényltétraméthylidisilazane (DPTMDS) est utilisé alors, pour les phases polaires c'est le dicyanopropyltétraméthylidisiloxane (CPTMDS) et l'hexaméthylidisilazane (HMDS) pour les phases stationnaires les plus apolaires.

Après l'étape de désactivation, le dépôt de phase stationnaire se fait généralement par voie liquide. Les deux méthodes les plus utilisées sont la méthode dynamique et la méthode statique [3]. Néanmoins, d'autres méthodes de dépôt telles que la formation de sol-gel, le dépôt couche par couche, le dépôt électrolytique ont été rapportées dans la littérature [1]. Les méthodes dynamique, statique ainsi que sol-gel vont être détaillées dans la suite du manuscrit.

II.2.1.1. Méthode dynamique

La méthode de remplissage dynamique consiste à introduire dans la μ -colonne une solution de phase stationnaire préparée dans un solvant volatil qui est ensuite chassée par aspiration ou par refoulement. Il est important que la vitesse d'écoulement soit constante afin que le dépôt de phase stationnaire soit le plus homogène possible. Lors du déplacement de la solution de phase stationnaire le long de la μ -colonne, un film de phase stationnaire chargé en solvant est déposé sur les parois des canaux. Le solvant est évaporé (sous pression réduite) par la suite en connectant les deux extrémités de la μ -colonne à une source de vide. Cette méthode a été utilisée par Radadia *et al.* [4] pour le dépôt de phase stationnaire sur une μ -colonne de 34 cm.

Cependant, le contrôle de l'épaisseur de film de phase stationnaire est difficile et donc l'obtention de colonnes ayant des épaisseurs de film reproductibles est peu aisée.

II.2.1.2. Méthode statique

La méthode de remplissage statique est la plus utilisée car contrairement à la méthode dynamique, elle permet de contrôler l'épaisseur du film de phase stationnaire et conduit à un dépôt régulier et homogène. Elle consiste à préparer une solution de phase stationnaire dans un mélange de solvants volatils, idéalement dichlorométhane/pentane (1/1, V/V) avec une concentration connue. La solution est introduite dans la μ -colonne sous pression, une fois remplie, une des extrémités de la μ -colonne est scellée tandis que l'autre est connectée à une source de vide. L'évaporation du solvant est effectuée dans un bain thermostaté pendant un temps donné qui dépend notamment de la longueur, du diamètre de la μ -colonne, la température du bain ainsi que de la nature des solvants et la concentration de la phase stationnaire. Au cours de l'évaporation, un film de phase stationnaire se dépose sur les parois des canaux et l'épaisseur (e_f) peut facilement être déterminée selon l'Équation 3.

$$\text{Équation 3} \quad e_f = \frac{C d_c}{4\rho}$$

Où C représente la concentration de la solution de phase stationnaire (g/L), d_c le diamètre de la colonne (μm) et ρ la masse volumique de la phase stationnaire (g/L).

II.2.1.3. Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel est une polymérisation qui permet la synthèse chimique de matériaux, tels que les monolithes, céramiques, verres, films minces, *etc...*, dans des conditions dites douces (à température ambiante). Le terme sol-gel (solution-gélification) signifie le passage d'une solution liquide dite sol à un réseau continu en 3 dimensions appelé gel. En 1846, Ebelmann [5] a découvert ce procédé et décrit « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». C'est en 1930 que ce procédé a été repris par l'industrie verrière pour la fabrication de récipients en verre.

Le procédé repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à l'aide de précurseurs (agents réticulants ou monomères) afin de préparer des réseaux d'oxydes métalliques ou métalloïdes. Les précurseurs utilisés sont des métaux ou des métalloïdes fonctionnalisés par divers groupes, ils correspondent à un processus de conversion de solution d'alcoxydes métalliques tels que les alcoxydes de silicium, d'aluminium, de gadolinium, de

titane ou de zirconium en matériau. Cependant, les dérivés de silicium restent les plus utilisés du fait de leurs prix peu élevés et leurs grandes stabilités.

II.2.1.3.1. Mécanismes réactionnels mises en jeu

Au départ, le système se trouve à l'état liquide. La solution est constituée de monomères d'alcoxydes silylés, d'un catalyseur (acide ou basique contenant quelques pourcents d'eau), et d'un solvant organique permettant l'obtention d'une solution homogène. L'hydrolyse des alcoxydes silylés (Figure 16) puis la polycondensation des groupements silanol formés, sont les deux réactions principales qui permettent la formation du gel [6].



Figure 16 : Réaction d'hydrolyse des alcoxyasilanes

L'utilisation d'un catalyseur est nécessaire lors de cette étape car la réaction d'hydrolyse avec l'eau pure est très lente. Différents types de catalyseurs peuvent être utilisés : acides, basiques ou nucléophiles. Dans le paragraphe suivant les catalyses acide et basique seront présentées.

- Catalyse Acide (Figure 17) : elle permet la protonation des groupements alcoxydes et ainsi d'augmenter le caractère nucléofuge du groupe partant. Pour un pH inférieur à 2, l'hydrolyse de l'alcoxyde silylé est plus rapide de que la formation de pont siloxane (condensation). Ainsi, les précurseurs seront hydrolysés avant le début de la réticulation. L'un des catalyseurs le plus utilisé est l'acide trifluoroacétique (TFA).

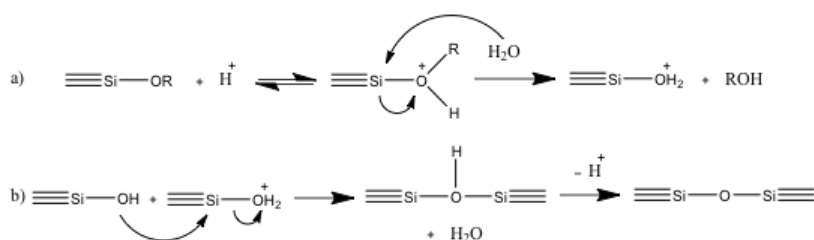


Figure 17 : Mécanismes réactionnels dans les conditions catalytiques acides.

- Catalyse basique (Figure 18) : elle permet l'accélération de l'étape d'hydrolyse des alcoxydes via l'attaque de l'ion hydroxyde, plus nucléophile, sur le silicium. A pH supérieur à 7, la vitesse de condensation est plus rapide que l'hydrolyse. Par conséquent, la formation de polymères linéaires est favorisée.

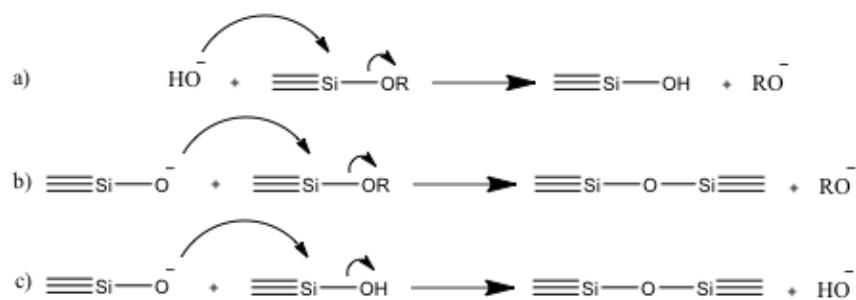


Figure 18 : Mécanismes réactionnels dans les conditions catalytiques basiques.

Après l'hydrolyse, l'étape suivante est la polycondensation des silanols qui permet la formation d'un réseau tridimensionnel. Cette dernière met en jeu deux réactions principales : l'alcoxolation (Figure 19.a) et l'oxolation (Figure 19.b).

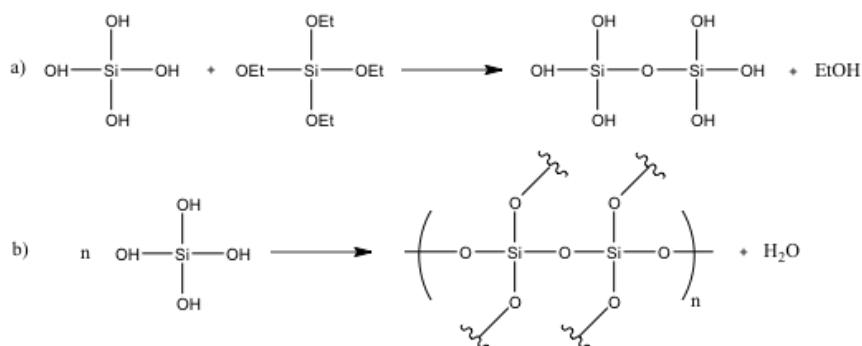


Figure 19 : Réaction de polycondensation des silanols formés au cours du procédé sol-gel utilisant le tétraéthoxysilane (TEOS)

Une structure tridimensionnelle, appelée gel, est formée. Ce dernier occupe le volume initial de la solution qui emprisonne le solvant et adhère à la paroi du récipient. Après un certain temps (dépendant des conditions expérimentales), une phase de démixtion, dite « syneresis », se produit. Ainsi le gel libère le solvant et devient plus dense. Par la suite différents traitements peuvent être effectués afin d'obtenir un aérogel ou un xérogel.

Le processus de formation du sol-gel résulte de la succession de différentes transformations donnant trois états de matière : une solution, un colloïde et un solide. La Figure 20 représente ces différentes étapes.

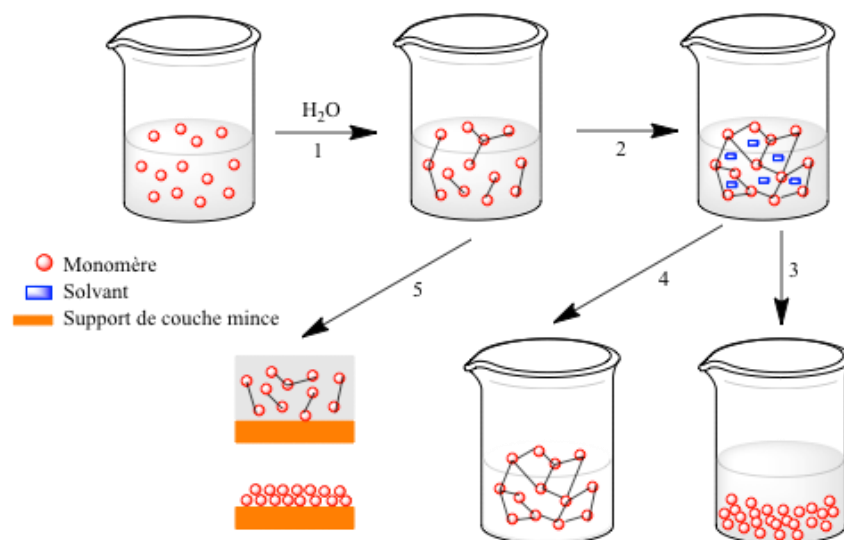


Figure 20 : Etapes du procédé sol-gel [7].

– Etape (1) : Formation des liaisons Si-O-Si

Dans un premier temps, les précurseurs croissent par polycondensation jusqu'à atteindre une taille nanométrique d'oligomères. Ces polymères s'agrègent alors en colloïdes de l'ordre du micromètre, détectables par diffusion de la lumière ; la solution de colloïde est une solution assez visqueuse.

– Etape (2) : Transitions de l'état sol à l'état gel

Elle consiste en la réaction chimique se produisant à la surface des colloïdes qui permet la gélification par formation d'un réseau tridimensionnel emprisonnant le solvant et occupant tout l'espace.

– Etapes (3) et (4) : Syneresis et densification

Elle correspond à l'augmentation du nombre de liaisons entre les colloïdes expulsant ainsi le solvant. Le gel obtenu est ensuite séché soit en conditions dites douces et est alors qualifié de xérogel (3), soit en conditions supercritiques [8] avec une vitesse d'évaporation importante et constante, afin d'obtenir un gel très peu dense, appelé aérogel (4).

– Etapes (5) : Dépôt de xérogel

Cette étape permet le dépôt de couches minces de xérogel lorsque le système est encore à l'état liquide (sol).

La technologie sol-gel s'est développée dans différents domaines tels que les membranes [9], la catalyse [10], les détecteurs chimiques [11], les fibres [12], la réalisation de dépôts de couches minces [13] ou encore l'industrie de l'électronique [14]. Dans ce qui suit, nous nous focaliserons sur l'utilisation de cette technique pour préparer des phases stationnaires en GC et dans le chapitre trois sur la préparation de revêtements pour la préparation d'échantillon.

II.2.1.3.2. Le procédé sol-gel en chromatographie en phase gazeuse

Le procédé sol-gel qui a été utilisé pour la préparation de phases stationnaires en GC est un processus de croissance d'un gel « in-situ » à partir d'une solution contenant un polymère, un agent de réticulation, un agent de désactivation et un catalyseur. Le gel formé favorisera la formation de liaisons covalentes avec la surface du capillaire de silice fondue formant ainsi un film de phase stationnaire. La stabilité thermique et physique du film de phase stationnaire est améliorée ce qui permet d'obtenir des colonnes à très faible ressuage.

Les premières colonnes capillaires utilisant le procédé sol-gel pour la GC ont été développées par Malik *et al.* [15] en 1997. Le procédé sol-gel présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes conventionnelles, à savoir, réaliser le traitement de surface, la désactivation, le dépôt et l'immobilisation de la phase stationnaire en une seule étape. Deux colonnes commerciales à base de PDMS (SolGel1 ms, TrajanTM) et de PEG (SolGelWAX, TrajanTM) sont préparées avec ce procédé.

Le laboratoire SMS s'intéresse également aux dépôts de type sol-gel. Une méthode de préparation « ex-situ » du gel a été développée [16]. Cette nouvelle méthode a pour avantages le contrôle de l'épaisseur de film déposée mais aussi la réduction de la quantité de sélecteur utilisée. Les colonnes préparées à base de PEG, de PEG et dérivé de cyclodextrine et de PEG et Calixarène ont présenté des efficacités de plus de 3000 ptx.m⁻¹ et des séparations originales de mélange d'HAP, de PCB et d'isomères de position aromatiques [16].

En 2006, Sanchez *et al.* [17] se sont intéressés au procédé sol-gel pour le dépôt de phases stationnaires dans des μ -colonnes. Ils ont réussi à réaliser un dépôt de phase en utilisant le TEOS et un dérivé perfluorooctyltriéthoxysilane comme précurseurs. Plus tard, Lefebvre *et al.* [18] ont également préparé une phase stationnaire avec le procédé sol-gel sur une μ -colonne de 1,33 m en silicium pour préparer une couche poreuse à partir d'une solution de TEOS, d'eau acidifiée, d'éthanol et d'un agent porogène le bromure de cetyltriméthylammonium. Le dépôt d'une couche poreuse épaisse a été réalisé dans le but de séparer un mélange d'hydrocarbures légers.

Dans cette thèse, des dépôts de phases stationnaires suivant le protocole développé au sein du laboratoire SMS ont été effectués sur des μ -colonnes de types REP. Des dépôts de phases stationnaires polaires à savoir le PEG et un liquide ionique ont ainsi été réalisés.

II.2.2. Evaluation du dépôt

II.2.2.1. Les grandeurs en chromatographie en phase gazeuse

a. Les grandeurs thermodynamiques

- Le facteur de rétention k

En chromatographie de partage, la rétention d'un soluté est fonction de sa distribution entre la phase stationnaire et la phase mobile gazeuse. Cet équilibre est caractérisé par le coefficient de partage K. Ce coefficient permet de déterminer le facteur de rétention k, défini comme le rapport de la quantité de soluté présent dans la phase stationnaire (m_{PS}) sur la quantité de soluté présent dans la phase mobile (m_{PM}) (Équation 4).

$$\text{Équation 4} \quad k = \frac{m_{PS}}{m_{PM}} = \frac{K}{\beta}$$

Avec β le rapport des phases.

Toutefois, les quantités m_{PS} et m_{PM} sont difficilement mesurables expérimentalement, mais k peut être déterminé à partir du chromatogramme comme le rapport du temps de rétention réduit (t'_R) sur le temps mort (t_M) (Équation 5)

$$\text{Équation 5} \quad k = \frac{t'_R}{t_M} = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

- La sélectivité

La sélectivité (α), est définie comme étant la différence d'affinité de deux solutés vis-à-vis de la phase stationnaire. Elle est indépendante du débit et des paramètres géométriques de la colonne, en revanche elle dépend de la température à laquelle est réalisée l'analyse et de la nature de la phase stationnaire et du soluté. La sélectivité peut être calculée selon l'Équation 6, à partir des temps de rétention.

$$\text{Équation 6} \quad \alpha = \frac{t_{R2} - t_M}{t_{R1} - t_M} = \frac{k_2}{k_1}$$

Avec t_{R2} le temps de rétention du soluté le plus retenu (min), t_{R1} le temps de rétention du soluté le moins retenu (min), k_2 le facteur de rétention du soluté le plus retenu et k_1 le facteur de rétention du soluté le moins retenu.

b. Les grandeurs cinétiques

• L'efficacité des colonnes chromatographiques

L'efficacité est représentative des différents phénomènes de diffusion ayant lieu au sein du système chromatographique. La diffusion va être responsable de l'élargissement des pics et donc plus les pics sont fins plus le système est efficace. Les composés sont élués sous forme de bandes d'éluion, qui dans le cas idéal, conduit à l'obtention d'un pic gaussien. Il est caractérisé par un temps moyen correspondant au temps de rétention du pic et par une variance traduisant la dispersion des molécules de solutés (Figure 21).

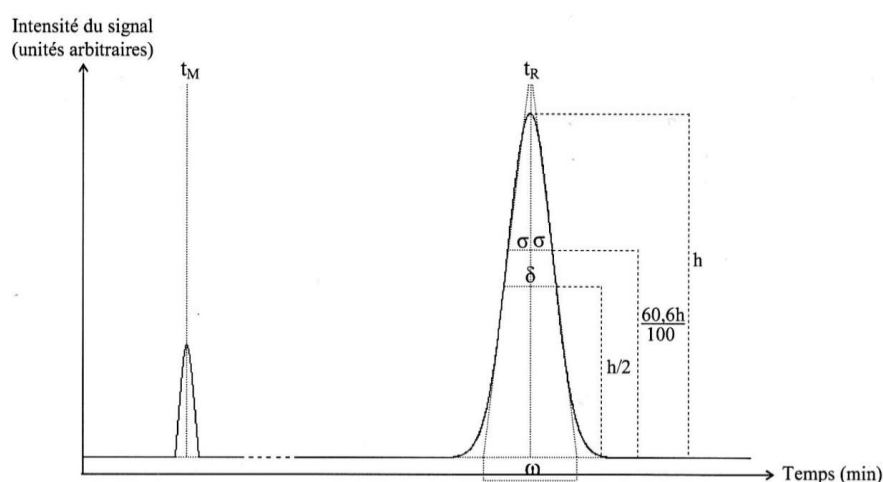


Figure 21 : Représentation d'un pic chromatographique gaussien [7]

L'efficacité N est un paramètre qui dépend essentiellement de la vitesse de la phase mobile et peut être calculée à partir des données du chromatogramme suivant l'Équation 7

$$\text{Équation 7 } N = \left(\frac{t_R}{\sigma}\right)^2 = 5,54 \times \left(\frac{t_R}{\delta}\right)^2 = 16 \times \left(\frac{t_R}{\omega}\right)^2$$

Avec σ : la largeur du pic à 60,6% de la hauteur (min), δ : la largeur du pic à mi-hauteur (min), ω : la largeur du pic à la base déterminée par le segment défini par les intersections des tangentes aux points d'inflexion sur la ligne de base (min).

L'efficacité N est calculée en nombre de plateaux théoriques et est proportionnelle à la longueur de la colonne. Il est donc possible de comparer les efficacités de différentes colonnes ayant le même diamètre en calculant le nombre de plateaux théoriques par mètre.

L'efficacité d'un système chromatographique peut être également exprimée par la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT). Cette valeur est obtenue en divisant la longueur de la colonne (L) par le nombre de plateaux théoriques (Equation 8).

$$\text{Equation 8} \quad HEPT = \frac{L}{N}$$

c. *Influence de la nature et de la vitesse du gaz vecteur*

- Equation de van Deemter

L'équation de van Deemter décrit l'influence de la vitesse linéaire du gaz vecteur sur la valeur de HEPT selon l'Équation 9

$$\text{Équation 9} \quad HEPT = A + \frac{B}{\bar{\mu}} + C\bar{\mu}$$

Avec $\bar{\mu}$ la vitesse linéaire moyenne du gaz vecteur.

L'équation de van Deemter se décompose en trois termes qui permettent de décrire les différents phénomènes de diffusion des molécules dans la colonne.

Le terme A (anisotropie d'écoulement) : il correspond à l'existence de plusieurs trajets possibles au sein de la colonne, liés à l'écoulement irrégulier de la phase mobile à travers la phase stationnaire. Ce terme est négligeable pour les colonnes capillaires et dans ce cas on parle de l'équation de Golay (Équation 10)

$$\text{Équation 10} \quad HEPT = \frac{B}{\bar{\mu}} + C\bar{\mu}$$

Le terme B (diffusion longitudinale) : il est responsable de la dispersion des composés au sein de la colonne et de l'élargissement des pics. Les molécules de soluté ont tendance à se déplacer de la zone la plus concentrée vers la zone la plus diluée. Plus le débit de la phase mobile est faible, plus le phénomène est important.

$$\text{Équation 11} \quad B = 2\gamma D_M$$

Avec γ le facteur de tortuosité tenant compte de la sinuosité du parcours de la phase mobile et D_M le coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans la phase mobile.

Le terme C (résistance au transfert de masse) : il peut être décomposé en deux termes (Équation 12) : (1) La résistance au transfert de masse dans la phase stationnaire (C_S) qui dépend essentiellement de l'épaisseur du film de la phase stationnaire et de sa perméabilité et (2) la résistance au transfert de masse dans la phase mobile (C_M) qui dépend de la nature du gaz vecteur et du diamètre interne de la colonne.

$$\text{Équation 12} \quad C = (C_M + C_S)\mu$$

L'équation de van Deemter peut être représentée graphiquement par une courbe de HEPT en fonction de la vitesse linéaire de la phase mobile (Figure 22). Elle est sous forme d'une hyperbole dont le minimum correspond à la vitesse optimale $\bar{\mu}_{opt}$ pour laquelle valeur de HEPT est minimale (HEPT_{min}).

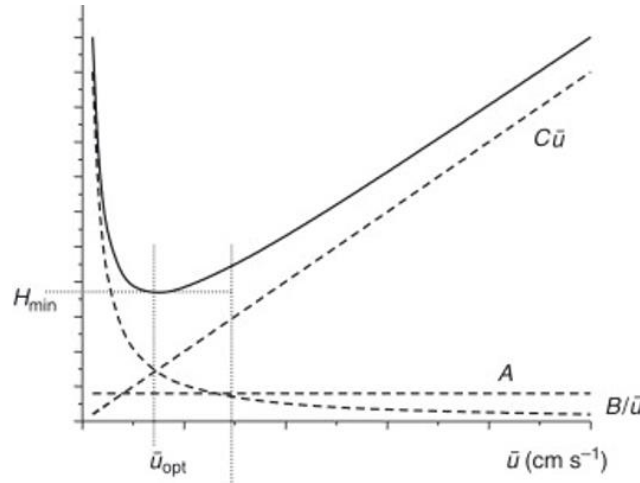


Figure 22 : Représentation graphique de l'équation de van Deemter

Les valeurs optimales sont obtenues lorsque la dérivé par rapport à la vitesse linéaire est nulle (Équation 13).

$$\text{Équation 13 } \frac{dHEPT}{d\mu} = -B \times \frac{1}{\mu^2} + C_M + C_S = 0$$

La vitesse linéaire peut être donc exprimée selon l'Équation 14

$$\text{Équation 14 } \mu = \mu_{opt} = \sqrt{\frac{B}{C_M + C_S}}$$

Ainsi, il va être possible de retrouver HEPT_{min} avec l'Équation 15

$$\text{Équation 15 } HEPT_{min} = \frac{B}{\mu_{opt}} + C_M \mu_{opt} + C_S \mu_{opt} = 2\sqrt{B(C_M + C_S)}$$

Tant que l'épaisseur du film est faible par rapport au diamètre interne de la colonne, le terme C_S est négligeable devant C_M et donc l'équation de HEPT_{min} peut être simplifiée (Équation 16).

$$\text{Équation 16 } HEPT_{min} = 2\sqrt{B \times C_M}$$

D'autre part C_M peut être exprimé selon l'Équation 17 suivante [19]

$$\text{Équation 17 } C_M = \frac{d_c^2}{4D_M} \frac{1+6k+11k^2}{24(1+k)^2}$$

Ainsi en remplaçant C_M et B dans l'Équation 16 on obtient l'Équation 18 qui ne dépend que du facteur de rétention et du diamètre interne de la colonne.

$$\text{Équation 18 } HEPT_{min} = 2 \sqrt{\frac{d_c^2(1+6k+11k^2)}{96D_M(1+k)^2}} = d_c \sqrt{\frac{1+6k+11k^2}{12(1+k)^2}}$$

A partir de l'Équation 18 il est possible de déterminer précisément la valeur théorique de $HEPT_{min}$ en fonction du diamètre de la colonne capillaire (Équation 19).

$$\text{Équation 19 } \lim_{k \rightarrow +\infty} HEPT_{min} = \sqrt{\frac{11}{12}} \times d_c$$

L'Équation 19 montre qu'il existe une valeur théorique minimale de HEPT. De manière pratique, la vitesse optimale correspond à une zone pour laquelle la valeur de HEPT est minimale et varie peu avec la vitesse. Dans un cas parfait et à titre d'exemple, pour une colonne capillaire de 0,25 mm de diamètre interne, la valeur théorique de $HEPT_{min}$ est de 0,239 mm, soit une efficacité de 4178 ptx.m⁻¹.

- Influence de la nature du gaz vecteur sur le débit optimal et $HEPT_{min}$

D'après l'Équation 19 l'efficacité est inversement proportionnelle au diamètre de la colonne, et donc plus le diamètre de la colonne est faible plus elle est efficace. Néanmoins, la diminution du diamètre interne induit une perte de charge importante ainsi qu'une faible capacité. De plus, la nature du gaz vecteur influence la valeur de $HEPT_{min}$ et celle de la vitesse linéaire optimale du gaz vecteur. En négligeant la valeur de C_S devant C_M on peut exprimer la vitesse optimale selon l'Équation 20.

$$\text{Équation 20 } \bar{\mu}_{opt} = \sqrt{\frac{B}{C_M+C_S}} \cong \sqrt{\frac{B}{C_M}} = \frac{8D_M}{d_c} \times \sqrt{\frac{3(1+k)^2}{1+6k+11k^2}}$$

La vitesse optimale dépend du diamètre interne de la colonne d_c , du coefficient de diffusion moléculaire du soluté D_M et du facteur de rétention k d'après l'Équation 20. Par conséquent pour un diamètre de colonne fixé et un soluté donné, la vitesse ne dépend que de D_M et donc de la nature du gaz. La Figure 23 montre que la plus faible valeur de HEPT est obtenue avec le diazote, toutefois la vitesse optimale correspondante est la plus faible. Il est donc préférable d'employer l'hélium et surtout le dihydrogène afin de réduire le temps d'analyse et limiter la pression.

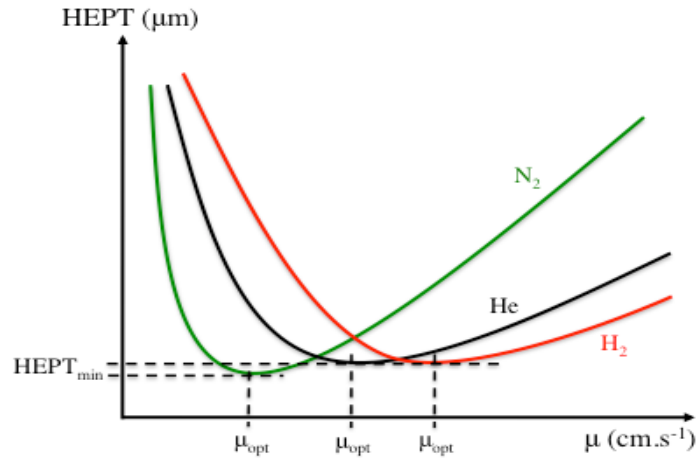


Figure 23 : Evolution de HEPT en fonction de $\bar{\mu}$ et de la nature du gaz vecteur [7]

d. La résolution

La résolution R_S entre deux pics chromatographiques correspond à la mesure du degré de séparation. A sélectivité constante, plus les pics sont fins, plus la résolution est élevée. La résolution se calcule à partir des données chromatographiques selon l'Équation 21.

$$\text{Équation 21} \quad R_S = 2 \times \left(\frac{t_{R2} - t_{R1}}{\omega_1 + \omega_2} \right) = 1,18 \left(\frac{t_{R2} - t_{R1}}{\delta_1 + \delta_2} \right)$$

En supposant que la largeur du pic à la base ω_1 est égale à ω_2 , la résolution peut être déterminée à partir de la relation de Purnell [20] (Équation 22)

$$\text{Équation 22} \quad R_S = \frac{\sqrt{N_2}}{4} \times \frac{(\alpha - 1)}{\alpha} \times \frac{k_2}{(k_2 + 1)}$$

Avec N_2 et k_2 étant l'efficacité et le facteur de rétention du deuxième pic chromatographique respectivement.

Cette relation montre que la résolution dépend de la sélectivité, l'efficacité et du facteur de rétention des solutés.

II.3. Optimisation des performances des μ -colonnes de type multicanaux en GC et GC \times μ GC en utilisant différentes phases stationnaires

Cette partie est présentée sous la forme d'un article qui a été publié dans le journal *Analytical Chemistry* (DOI 10.1021/acs.analchem.2c01264). Elle décrit les différentes étapes du dépôt de phases stationnaires réalisé sur des μ -colonnes de type multicanaux et l'évaluation de leurs performances en termes d'homogénéité des dépôts et d'efficacité. L'application de ces μ -colonnes en GC conventionnelle, puis en tant que seconde colonne d'un système GC bidimensionnel avec un modulateur microfluidique a également été étudiée.

**Article I. Evaluation of Gas Chromatography Columns
with Radially Elongated Pillars as Second-Dimension
Columns in Comprehensive Two-Dimensional Gas
Chromatography**

Evaluation of Gas Chromatography Columns with Radially Elongated Pillars as Second-Dimension Columns in Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography

Amel Meziani, Sandrien Verloy, Ouassila Ferroukhi, Sebastien Roca, Aurelien Curat, Severine Tisse, Valerie Peulon-Agasse, Han Gardeniers, Gert Desmet, and Pascal Cardinael*



Cite This: *Anal. Chem.* 2022, 94, 14126–14134



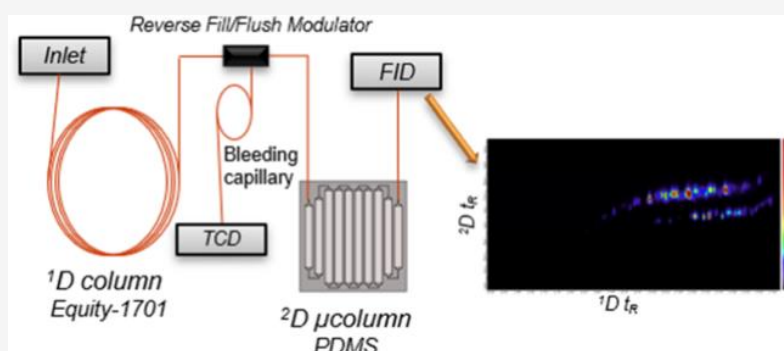
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information



ABSTRACT: The present study investigated the use of a dedicated gas chromatography (GC) column ($L = 70$ cm, $75 \mu\text{m}$ deep, and 6.195 mm wide) with radially elongated pillars (REPs) as the second column in a comprehensive two-dimensional gas chromatography ($\text{GC} \times \mu\text{GC}$) system. Three stationary phases [apolar polydimethylsiloxane (PDMS), medium polar room-temperature ionic liquid (RTIL) based on monocationic phosphonium, and polar polyethylene glycol (PEG-1000)] have been coated using the static method at constant pressure or using an original vacuum pressure program (VPP) from 400 to 4 mbar. The best efficiency reached up to $N = 62,000$ theoretical plates for a film thickness of 47 nm at 100°C for an *iso*-octane peak ($k = 0.16$) at an optimal flow rate of 4.8 mL/min. The use of the VPP improved the efficiency by approximately 15%. Efficiencies up to 28,000 and 47,000 were obtained for PEG-1000 and RTIL, respectively. A temperature-programmed separation of a mixture of 11 volatile compounds on a PDMS-coated chip was obtained in less than 36 s. The PDMS-, PEG-1000-, and RTIL-coated chips were tested as the second column using a microfluidic reverse fill/flush flow modulator in a $\text{GC} \times \mu\text{GC}$ system. The REP columns were highly compatible with the operating conditions in terms of flow rate and with more than 30,000 plates for the *iso*-octane peak. Moreover, a commercial solvent called *white spirit* containing alkanes and aromatic compounds was injected in three sets of columns in normal and reverse modes, demonstrating the great potential of the chip as a second-dimension separation column.

The miniaturization of analytical systems has been the center of interest over the past decades to resolve the needs of new technologies such as space exploration, drug analysis, and field applications.¹ The first microanalytical device made was a gas chromatograph on a chip, which was introduced by Terry et al. in 1979.² Since then, a significant growth in gas chromatography (GC) chip research has been supported³ by the development of microelectromechanical system technology. Several chip designs have been studied, and the most common geometries are serpentine, circular spiral, and square spiral.⁴ The channel cross-sectional geometries can be rectangular, square, trapezoidal, or semicircular.⁵ In 2009, Ali et al.⁶ and Nakai et al.⁷ introduced a new geometry, called pillar array columns (PACs), by incorporating pillar arrays in the channel; this provided an increase in sample capacity and

improved efficiency.¹ Recently, Jaspers et al.⁸ developed PACs with radially elongated pillars (REPs). The latter are stretched out in the direction perpendicular to the flow. The chip is designed as a serpentine channel with a length of 70 cm divided into 10 segments connected by turns.⁸ Each segment has a width of 6.195 mm and is filled with a grid of pillars, with an interpillar distance of $75 \mu\text{m}$, creating eight parallel flow paths.⁹ The REP design has advantages over circular pillars

Received: March 22, 2022

Accepted: September 20, 2022

Published: October 4, 2022



because of the important decrease in the effective axial diffusion proportionally to the square (very high) flow-through path tortuosity that they induce.¹⁰ Moreover, the sidewall-induced dispersion can be practically completely suppressed due to the reduced difference in the flow resistance between the flow-through channels near the sidewalls and the rest of the bed.¹¹

The main challenge that most of the previous studies were confronted with was obtaining a uniform coating of the stationary phase on chips. This is due to the multiple turns and the noncylindrical geometry that makes it difficult to maintain the uniformity of the stationary phase in the channel.¹² The stationary phase coating methods mostly used were the same as those for capillary columns, which were dynamic or static methods. The dynamic method has been used in a number of reports^{13–15} because the procedure is simple and fast. However, a low film quality was frequently obtained, and the impossibility of predicting the film thickness¹⁶ further reduced the interest in this method. The static method remains the most used method because it is known to provide reproducible and good efficiencies, and the film thickness can be easily controlled and predicted.¹⁷ Unfortunately, the major problem with the static method in the case of chip coating is the formation of gas bubbles during the filling process or when the chip is placed under vacuum.¹ The latter could be attributed to cavitation due to microcavities on the channel surface or the external chip interfaces where the gas bubbles can be generated.¹⁸ The simplest solution to avoid this problem is to pressurize the filled chip before applying vacuum¹⁹ to dissolve gas bubbles.

The use of various stationary phases for chip coatings has been reported.³ For nonpolar stationary phases, polydimethylsiloxane (PDMS) has been the most frequently used, given its high thermal stability, chemical inertness, and a broad range of operating temperatures.²⁰ To extend the range of applications, other stationary phases have been used and were reported by Azzouz et al.²¹ The use of room-temperature ionic liquid (RTIL) for chip coating has been investigated by several authors.^{22,23} Regmi et al.²⁴ succeeded in separating a mixture of 15 pollutants with symmetrical peaks. Furthermore, Colin et al.²⁵ used a chip coated with trigonal tricationic RTIL as a second column of a comprehensive GC \times μ GC system with microfabricated components (μ GC \times μ GC).

Conventional comprehensive two-dimensional GC (GC \times GC) has been, until now, the most effective method for the separation of complex mixtures of volatile and semivolatile compounds.²⁶ The compounds are pre-separated in a long first-dimension column and then reinjected into a shorter second-dimension column coated with a stationary phase of a different polarity. The main advantage of GC \times GC is that it provides higher peak capacities,²⁷ thus offering a higher resolution and detectability compared to a conventional GC system. The modulator between the two columns could be either a thermal modulator²⁶ or a flow modulator.²⁸ The main advantages of the flow modulators compared to thermal ones are the lower operational cost and their simplicity of use.²⁸ Two flow modulators are available depending on the pathway flows, the forward flush/fill modulator and the reverse fill/flush (RFF) flow modulator. The internal diameter of the second column is larger than the internal diameter of the first column to limit the effect of the reinjected volume. The RFF modulator in principle allows enhanced resolution, thanks to a shorter injection pulse when the sample loop is partially

filled. Nevertheless, flow modulators suffer from some drawbacks due to the high flow rate in the second column, which limits the use of a mass spectrometer as a detector. In addition, the linear velocity is far from the optimum velocity; thus, the length should be sufficient to compensate for the loss of efficiency. Moreover, the reinjected volume in the second column needs to be limited compared to the volume of the second column and its capacity. The use of REP columns could resolve these drawbacks, thanks to their large volume and high capacity as well as their short length, allowing a short retention time.

In the present study, REP columns were coated with several stationary phases, including apolar PDMS, medium polar RTIL based on a monocationic phosphonium derivative, and polar polyethylene glycol (PEG-1000). The static method was used for all the coatings, and a sol-gel process was used for the preparation of RTIL and PEG-1000. The solvent evaporation step was performed using a fixed vacuum pressure and vacuum pressure program (VPP) to compare its influence on the coating homogeneity. The column efficiencies were evaluated and compared to the efficiency of the uncoated chip for the injection of *iso*-octane at 100 °C. Van Deemter plots were established, and the A, B, and C terms and the optimal gas linear velocity were determined. A mixture of volatile organic compounds was injected on a PDMS-coated chip using a temperature program to evaluate the chip performances.

For the first time, REP columns coated with PDMS, PEG-1000, and RTIL were used in a GC \times μ GC system as the second-dimension column. Although the technology of the second column is based on micro-technology, the system developed is not intended to be miniaturized. Both the normal and reverse modes were explored. A microfluidic RFF modulator was used with a capillary column of 100 μ m i.d. in the first dimension. The separation of a mixture of alkanes and aromatic compounds (commercial white spirit) was performed and evaluated.

■ EXPERIMENTAL SECTION

Chemicals. 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazane (HMDS), methyltriethoxysilane (MTEOS), 2,2,4-trimethylpentane (*iso*-octane), 4-methyl-2-pentanone, isobutyl acetate, and butyl acetate were purchased from Acros Organics (Morris Plains, New Jersey, USA). Pentane, dichloromethane, and trichloroethylene were obtained from VWR International (West Chester, USA). Octane was purchased from Janssen Chemica (Geel, Belgium). PEG-1000 and hexan-2-one were obtained from Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, USA). Chlorobenzene was purchased from Prolabo (Rhône-Poulenc, France). Toluene was obtained from Honeywell (Morris-Plains, New Jersey, USA). Propanol was purchased from Fisher Chemical (Waltham, Massachusetts, USA). PDMS OV-1 was purchased from MEGA (Legnano, Italy). Butanone was purchased from Fluka (Steinheim, Germany). White Spirit (Mieuxa) was purchased from Leroy Merlin (Isneauville, France). Lead-free gasoline was purchased from TOTAL gas station (Bois-Guillaume, France).

Chip Coating. The REP columns were designed as a serpentine channel with a total length of 70 cm, consisting of 10 segments of 6.195 mm width. Each channel was filled with a grid of pillars with a width of 1.4 mm spaced 75 μ m apart in the axial direction.⁸ Connections were made using two fused silica capillaries of 250 μ m i.d. and a NanoPort assembly.

Pretreatment processes were employed before coating the REP columns. For the PDMS coating, silanization of the chip surface was performed prior to coating. The chip was then placed at 100 °C in a gas chromatograph oven, and a silanization reagent (HMDS) was pushed through the chip at 0.1 mL/h using a syringe pump model NE-100 Multi-PhaserTM (WPI, Montluçon, France) and set for 6 h. After this step, the chip was washed with methanol and then diethyl ether for 30 min each using Western Fluids Engineering SP-400 Nanobaume (Wildomar, CA, USA). REP columns were dried under nitrogen flow for 2 h. A static method was used for chip coating. First, a solution of 3 mg/mL of PDMS was prepared in a mixture of pentane/dichloromethane (DCM) (50/50, v/v) and subsequently filtered (polytetrafluoroethylene 0.45 μ m) and sonicated for 30 min. Afterward, the chip was filled with the PDMS solution using the Nanobaume. When all gas bubbles were evacuated from the chip, the outlet was sealed and pressurized for 3 h. The inlet of the chip was connected to a vacuum pump model SC920 (KNF Lab, Aartselaar, Belgium) at a controlled pressure until complete evaporation of the solvent. For the final step, the chip was heated from 40 to 100 °C at 1 °C/min for 6 h under helium. The same method was performed with a solution of 2 mg/mL of PDMS to produce a thinner film.

Polar stationary phases were prepared using a sol–gel process.²⁹ The sol–gel process involves two main reactions, first the hydrolysis of the silylated alkoxide and then the polycondensation of the formed silanol groups. A mass of 100 mg of the polymer (PEG-1000) was dissolved in 500 μ L of a solvent (DCM). Subsequently, 200 μ L of a precursor (MTEOS) and 200 μ L of a catalyst (trifluoroacetic acid) containing 5% of water were added. The mixture was thoroughly mixed and stirred for 4 h. The solution was evaporated under nitrogen at room temperature. The obtained xerogel (sol–gel PEG-1000) was used to prepare the sol–gel stationary phase solution. A mass of 30 mg of sol–gel PEG-1000 was dissolved in 20 mL of a pentane/DCM mixture (50/50, v/v). The coating of the chip was performed as previously described using the static method. Another sol–gel coating was performed using RTIL, tributyl[3-(triethoxysilyl)propyl-(phosphonium)] chloride (Figure 1).

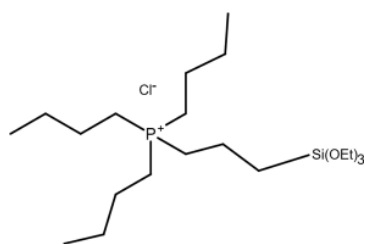


Figure 1. Chemical structure of the RTIL used for the chip coating.

To evaluate the coating film homogeneity, microscopic images were obtained using a Nikon Eclipse LV100 microscope (maximum magnification: 1000X) coupled to a CCD camera connected to a computer. The data acquisition was performed via NIS-Elements D software (version 3.1).

Efficiency Measurements. For efficiency evaluation, the manifold was equipped with deactivated fused silica capillaries of approximately 30 cm length and 250 μ m i.d. for the inlet

and 100 μ m i.d. for the outlet to ensure connections with the injector and the detector, respectively.

A volume of 0.1 μ L of *iso*-octane vapor was injected under isothermal temperature at 100 °C using an Agilent 7890B gas chromatograph with a flame ionization detector and an Agilent G4513A autosampler. Agilent OpenLAB CDS ChemStation Edition (Rev.C.01.05.2013) software was used for data acquisition and data processing. The internal diameter of the insert was chosen at 1.2 mm (length 8 cm) to minimize its volume. The temperatures of the injector and detector were set at 200 and 180 °C, respectively. The nitrogen, hydrogen, and air flows of the detector were maintained at 10, 30, and 300 mL/min, respectively. Hydrogen was chosen as the carrier gas due to its low viscosity. The split flow was maintained at 100 mL/min, and the pressure was set from 50 to 500 kPa. To calculate the column's plate number, the average of three measurements of the retention time and the width at half-height were calculated.

GC \times μ GC Analyses. Analyses were performed using three sets of columns. In reverse mode, Supelco equity 1701 (13 m \times 100 μ m \times 0.1 μ m) was used as the first column with a flow rate of 0.15 mL/min, and a chip coated with PDMS was used as the second column with a flow rate of 4 mL/min. Another two sets of columns for normal mode consisted of an Supelco equity-1 (14 m \times 100 μ m \times 0.1 μ m) with a flow rate of 0.20 mL/min as the first column and a PEG-1000-coated chip with a flow rate of 6.40 mL/min as the second column and an Supelco equity-1 (12 m \times 100 μ m \times 0.1 μ m) with a flow rate of 0.10 mL/min as the first column and an RTIL-coated chip with a flow rate of 6.80 mL/min as the second column. The chosen internal diameter of the connected capillaries was fixed at 250 μ m i.d. to limit the pressure drop for its use in GC \times μ GC. A microfluidic RFF modulator was used. After optimization using a homemade Excel datasheet,³⁰ the injection time and modulation period were set to 0.12 and 5 s, respectively. A bleed capillary with an i.d. of 50 μ m and a length of 5 m was connected between the modulator and a thermal conductivity detector. The following temperature program was used: 50 °C (2 min) ramp up at 7 °C/min to 150 °C with a hold time of 2 min. A first application involved injecting a volume of 0.1 μ L of white spirit (a mixture of alkanes and aromatic compounds). After that, a sample of commercial lead-free gasoline (SP95) E5 was analyzed in reverse mode. The following temperature program was used: 60 °C (2 min) ramp up at 6.5 °C/min to 160 °C with a hold time of 2 min. The modulation times were set at 6 and 4 s as filling time and 0.15 s and 0.1 s respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

Coating Evaluation. Considering that the solution concentration and the volumetric mass density of the stationary phases are equal to 1000 g/L, the film thicknesses can be estimated at 47 and 71 nm for the PDMS coatings and at 71 and 47 nm for PEG-1000 and RTIL, respectively.

The evaporation process is the crucial step to obtain film homogeneity using a static coating method. Throughout the filling and evaporation steps, it is important to avoid the formation of gas bubbles. After sealing, the chip was maintained under pressure for at least 2 h to dissolve gas microbubbles. However, the chip must also be manipulated meticulously to prevent gas bubble formation in the junction between the outlet and the capillary. The visual evaluation of the solvent–evaporation process, with a constant vacuum

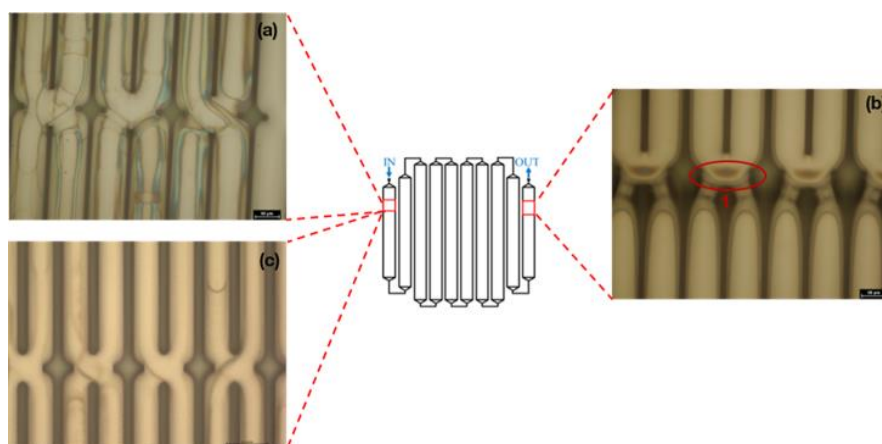


Figure 2. Optical microscopy images (taken from the top) of the VPP and CVP PDMS coatings at different locations: (a) first segment of the chip using CVP, (b) segment showing stationary phase pooling (red ellipse 1) in the right-angled corners using CVP, and (c) first segment of the chip using VPP.

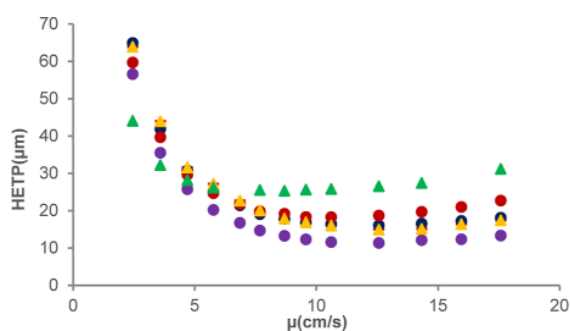


Figure 3. HETP as a function of the gas linear velocity obtained for the injection of *iso*-octane at 100 °C except for PEG-1000 at 80 °C, μ was calculated by the injection of methane at the same temperature ● (purple circle) 47 nm PDMS coating using CVP, ● (blue circle) 71 nm PDMS coating using VPP, ● (red circle) 71 nm PDMS coating using CVP, ▲ (yellow triangle) 47 nm RTIL coating using CVP, and ▲ (green triangle) 71 nm PEG-1000 coating using CVP.

Table 1. Van Deemter coefficients for the different coated REP columns obtained by fitting the experimental values with $H = A + B/u + C.u$

	PDMS 47 nm	PDMS VPP 71 nm	PDMS CVP 71 nm	PEG- 1000 71 nm ^a	RTIL 47 nm
A (cm)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$B \times 10^{-2}$ (cm ² /s)	1.40	1.43	1.43	1.00	1.45
$C \times 10^{-5}$ (s)	2.00	4.00	5.90	14.0	4.10

^a80 °C.

pressure (CVP), showed that the velocity of the evaporation in the first channel segment was very fast (approximately 30 s) compared to the rest of the column segments (2 h for the complete evaporation of the solvent from the chip), which led to an irregular coating.

This was confirmed by the microscopic images (Figure 2a), where some defects were observed, especially on the glass cover surface. The evaporation appeared uniform for the rest of the segments; however, the microscopic images showed that the stationary phase accumulated in the corners of the channel (Figure 2b). To overcome this problem, a VPP from 400 mbar to 4 bar was used during the coating evaporation step to

Table 2. Peak number, retention times, asymmetries, and boiling points of compounds included in the mixture injected on the PDMS-coated chip with a film thickness of 47 nm

	compounds	t_R (min)	peak symmetry (USP 10%)	b.p (°C)
1	1-propanol	0.249	1.82	97.5
2	2-butanone	0.269	1.29	80.1
3	trichloroethylene	0.329	n.a	87.2
4	<i>iso</i> -octane	0.331	n.a	99.3
5	4-methyl-2-pentanone	0.372	1.16	117.5
6	toluene	0.412	1.07	110.6
7	isobutyl acetate	0.429	1.10	118
8	2-hexanone	0.450	1.17	127.6
9	octane	0.506	n.a	125.5
10	butyl acetate	0.513	n.a	126
11	chlorobenzene	0.574	1.07	131

homogenize the evaporation rate, and a significant improvement of the coating was observed (Figure 2c); nevertheless, the slowdown of the evaporation rate led to the same stationary phase pooling for the last segments of the chip.

Evaluation of Efficiency. The column efficiency (theoretical plate number N) was evaluated by injection of *iso*-octane in triplicate. Figure 3 shows an overview of the different Van Deemter curves obtained for different coated REP columns, plotting the observed height equivalent to one theoretical plate (HETP) as a function of the velocity of the gas. As can be noted, a minimal plate height of 11 μ m is obtained at approximately 12 cm/s for *iso*-octane ($k = 0.16$) with the 47 nm PDMS coating corresponding to 62,000 theoretical plates. Compared to an uncoated chip (75,000 theoretical plates), a significant loss of the number of plates is noticed, as already observed by Jaspers et al.⁸ The efficiency measured here is similar to that obtained by Jaspers et al.,⁸ with approximately 60,000 for the same compound at 100 °C.

For the PDMS-coated chip with a film thickness of 71 nm using VPP, a minimal plate height of 16 μ m was obtained, corresponding to 44,000 theoretical plates. However, the coated chip with the same film thickness using a CVP showed a lower number of theoretical plates corresponding to 38,000. These results confirm the improvement of film homogeneity

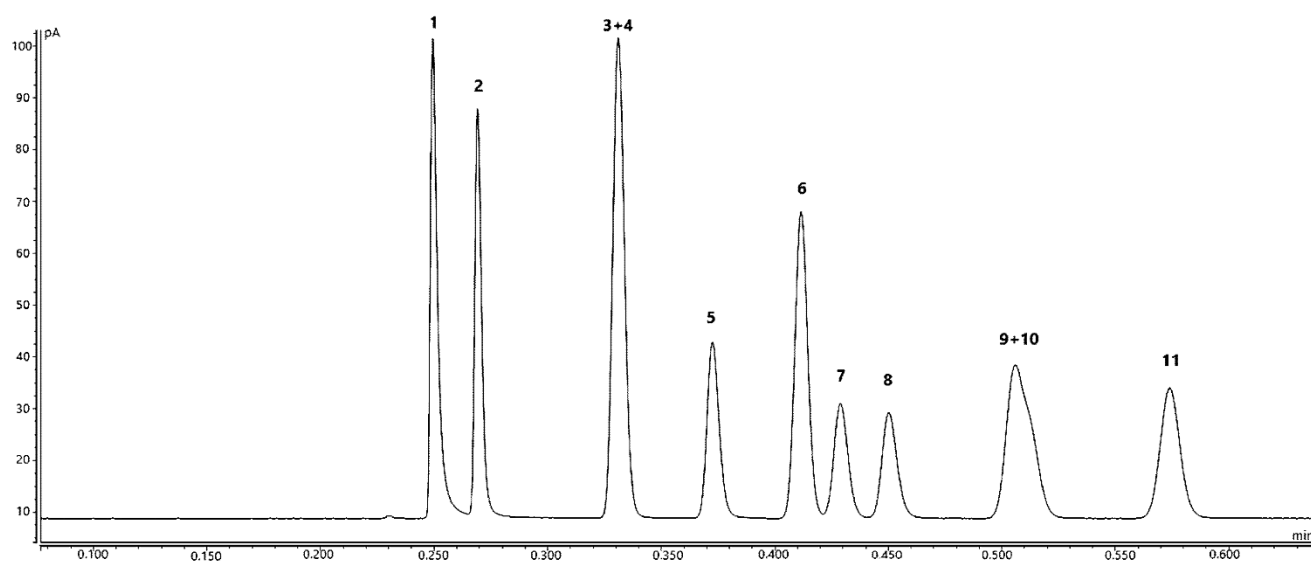


Figure 4. Temperature-programmed separation of a mixture of 11 compounds on the PDMS-coated chip: (1) 1-propanol ($N = 34\,356$), (2) 2-butanone ($N = 39\,3664$), (3) trichloroethylene, (4) *iso*-octane (5) 4-methyl-2-pentanone ($N = 23\,285$), (6) toluene ($N = 24\,366$), (7) isobutyl acetate ($N = 22\,163$), (8) 2-hexanone ($N = 21\,835$), (9) octane, (10) butyl acetate, and (11) chlorobenzene ($N = 20\,118$). T_{oven} , 40–80 °C at 10 °C/min.

Table 3. Retention time and efficiency measured for the injection of *iso*-octane at 80 °C, first column Supelco equity 1701 (13 m \times 100 μ m \times 0.1 μ m)^a

second column	¹ t_R (min)	² t_R (s)	² N
REP column (0.7 m)	4.588	9.1	30,050
capillary column (1.8 m \times 100 μ m \times 0.1 μ m)	4.458	1.4	1130

^a t_R : retention time in the first dimension column. ² t_R : retention time in the second-dimension column. ² N : plate number in the second-dimension column.

using VPP compared to the use of CVP. As expected, we notice that the plate number increases when the film layer is thinner. Concerning the polar coatings, the chip coated with the RTIL showed better efficiency than the chip coated with PEG-1000 with minimal plate heights of 15 μ m at 100 °C and 25 μ m at 80 °C. The temperature was set at 80 °C for PEG-1000 to have a higher retention with *iso*-octane.

The optimum pressure was approximately 300 kPa, whatever the stationary phase. The corresponding optimum flow rate and velocity are 4.8 mL/min and 12 cm/s, respectively. The velocity appeared to be lower than the value obtained with a conventional capillary column (40 cm/s). However, the high optimum flow rate implies that the REP columns are very well suited for use as a second column in GC \times μ GC and are compatible with mass spectrometry detection.

The terms A, B, and C of the Van Deemter equation have been deduced from the experimental values and are shown in Table 1. In agreement with the theory, the A-terms (eddy diffusion) were equal to zero for all the coated REP columns. The B-term is completely dependent on the solute diffusivity in the gas. For all coatings, the B-term values were approximately 1.40×10^{-2} cm²/s except for the chip coated with PEG-1000, where the temperature was set at 80 °C.

Concerning C-terms, a lower value was observed for the PDMS coating of 71 nm using the VPP (4×10^{-2} s) than the value obtained with the PDMS coating of 71 nm using CVP

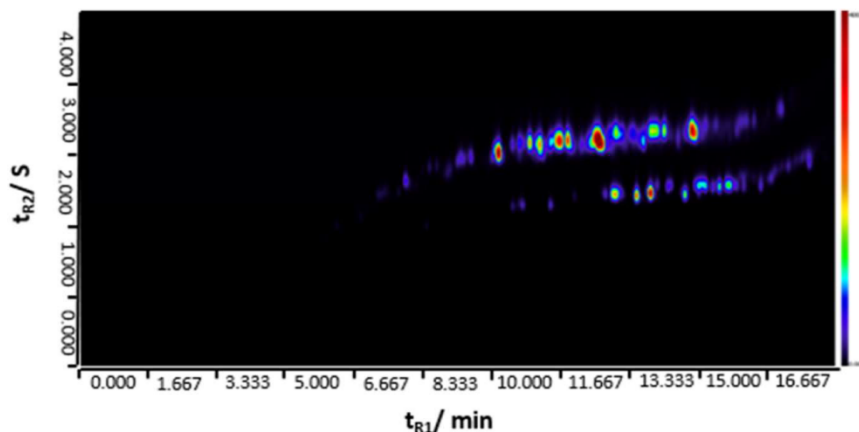


Figure 5. Contour 2-D chromatogram showing the separation of commercial *white spirit* with a capillary OV-1701 column in the first dimension and a PDMS-coated chip in the second dimension.

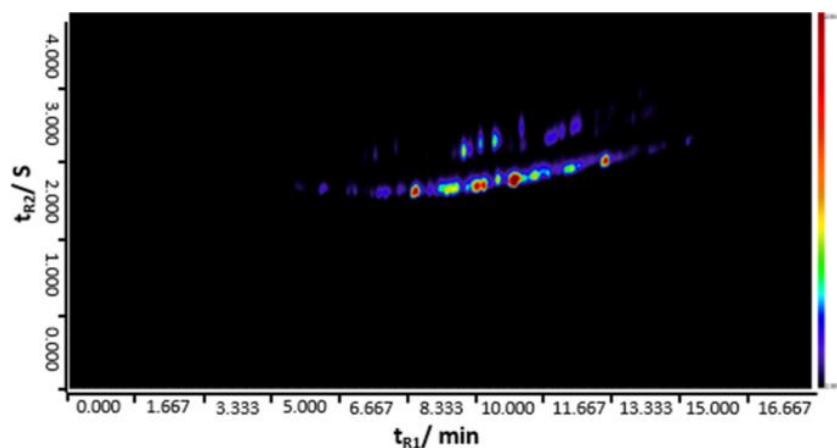


Figure 6. Contour 2-D chromatogram showing separation of commercial *white spirit* with a capillary equity-1 column in the first dimension and a PEG-1000-coated chip in the second dimension.

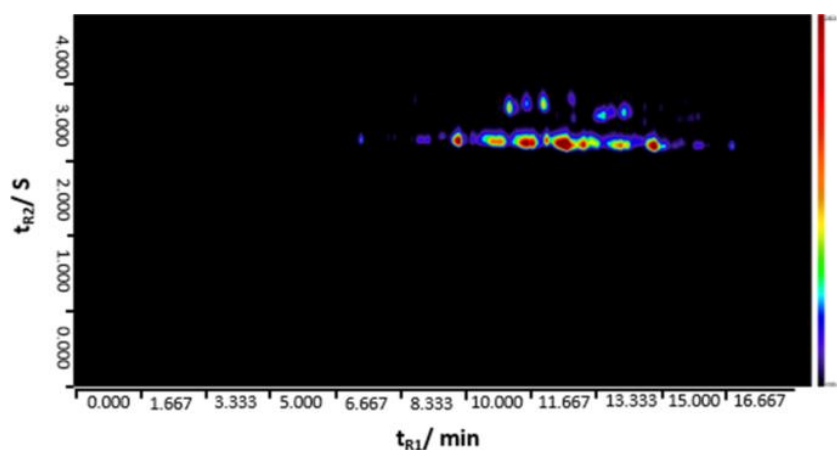


Figure 7. Contour 2-D chromatogram showing separation of commercial *white spirit* with a capillary equity-1 column in the first dimension and an RTIL-coated chip in the second dimension.

(5.9×10^{-2} s). This could be attributed to the defects in the coating using a CVP, leading to poor homogeneity of the film thickness in the first segment of the chip. For the PDMS coating with a thinner film thickness (47 nm), the C-term was much lower (2×10^{-2} s). The values obtained for the polar coatings were higher compared to the PDMS coating, even twofold for the RTIL coating (4.1×10^{-5} s) and more than threefold for the PEG-1000 coating (14×10^{-5} s).

^1D GC Separation. A mixture of 11 volatile compounds with various functional groups and different boiling points was prepared and separated on a PDMS-coated chip. The pressure was maintained at 250 kPa, and the temperature program was set from 40 °C and ramped up to 80 °C at a rate of 10 °C/min.

Peaks were identified by injecting each compound individually and were labeled with corresponding compound numbers (Table 2). The chromatogram in Figure 4 shows that 9 out of 11 peaks were well separated in less than 36 s, and most of them were clearly symmetrical. Peak symmetry factors are superior to 1 and below 1.3 for all separated peaks except for the most polar 1-propanol. However, trichlorethylene and iso-octane and octane and butyl acetate were not separated because the differences in boiling points were less than 1 °C. Therefore, these compounds cannot be well separated on a PDMS stationary phase.

^2D GC Separation (GC \times μ GC). The columns used in the second dimension of a microfluidic GC \times GC system should have some specific properties, which are very different from those used in thermal GC \times GC systems. Moreover, the flow in the second column is totally independent of the first column flow and needs to be very high to completely and rapidly reinject the sample collected in the loop. Efficiency should remain high using a high flow, typically between 2 and 10 mL/min. However, these gas flows are not fully compatible with mass spectrometry, which prevents the spreading of the microfluidic GC \times GC system. Some authors have proposed solutions to overcome this problem by using a Deans' switch generating short pulses at the cost of decreased sensitivity,³¹ a four-stage low-flow modulation to reduce 2D flow,³² or a dynamic pressure gradient modulation technique.³³ REP column properties are promising due to their high volumetric loadability equivalent to those of a 210 μm i.d. column and their high plate numbers achieved in a very short time, as presented in the first part of this article. The geometry of REP columns is particularly adapted in the second dimension because the efficiency remains high despite the high flow rate and the high quantity of stationary phase limits the stationary phase overloading (fronting peak), allowing the injection of the concentrated sample. It should be noticed that the use of REP

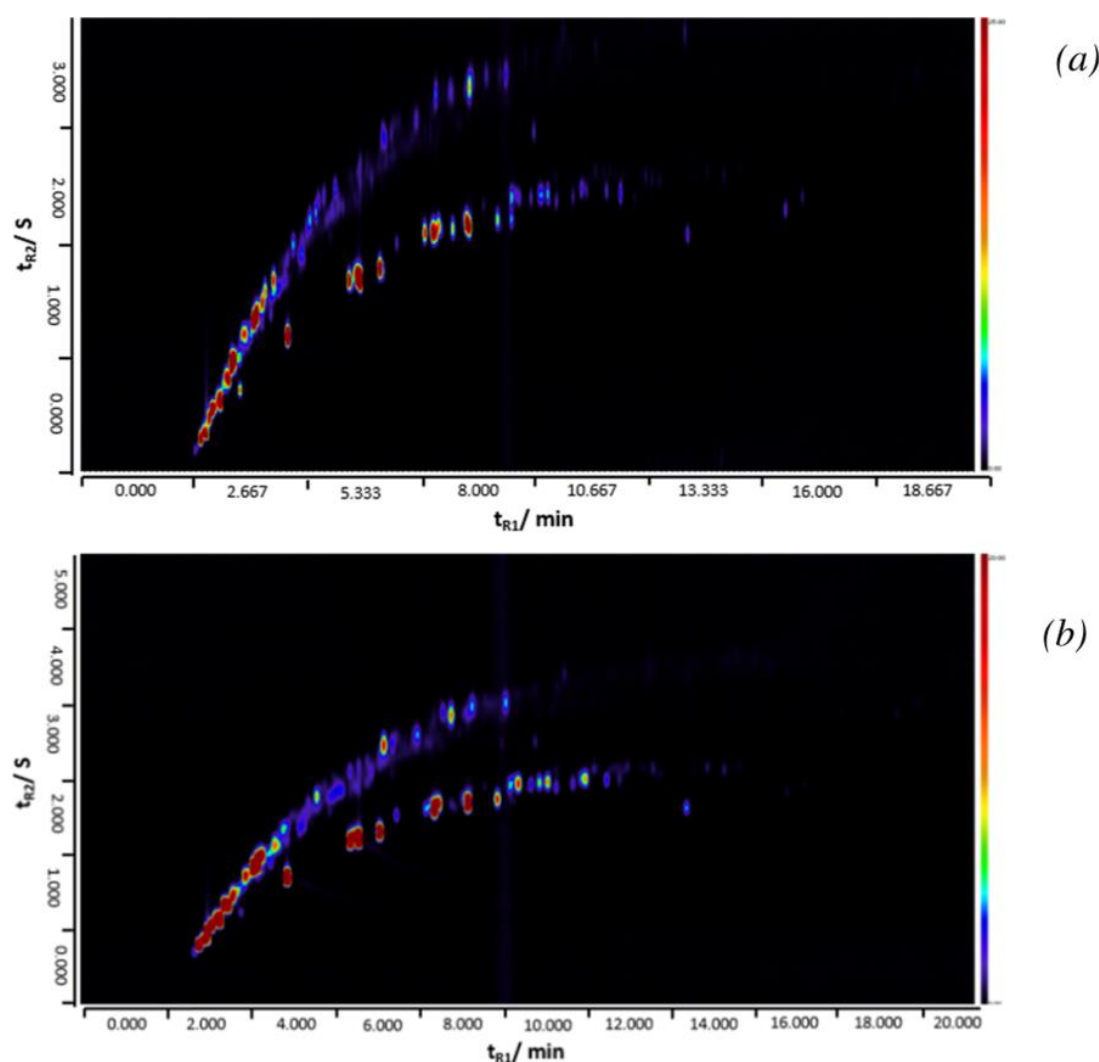


Figure 8. Contour 2-D chromatograms showing separation of commercial gasoline with a capillary OV-1701 column in the first dimension and a PDMS-coated chip in the second dimension using 4 s (a) and 6 s (b) as modulation times.

micro-columns in the first dimension of the μ GC \times μ GC system is not suitable because the flow rate of the first column must be low to limit the width of the reinjection band. To compare the performance of the REP column with a conventional column, efficiencies on an unretained compound were evaluated. The capillary column was chosen to have the same pressure drop as the REP column, allowing the use of the same bleed capillary and modulation conditions. The modulation times of the microfluidic RFF modulator were optimized using a homemade Excel datasheet³⁰ to elute the compounds at the optimal velocity in the chip. The filling time was set at 5 s, and the flushing time was 0.12 s. Under these conditions, the sample loop was filled at 9% and flushed at 10%, allowing complete reinjection of the collected sample. The retention times in the first and second columns and the peak efficiency measured for the injection of *iso*-octane are reported in Table 3.

These results show that the REP column efficiency remained high, demonstrating that the reinjected volume did not overload the chip volume and that the linear velocity was close to the optimum. In contrast, the efficiency observed on the conventional capillary column (1130) was far from the

maximum theoretical value (18,000) (see the 2-D chromatograms of *iso*-octane in the Supporting Information). The void time was estimated at 7.5 s on the REP column. However, the retention time in the REP column was higher than the modulation time, which led to the elution of *iso*-octane in the wrap-around.

To demonstrate the interest of the REP column as the second column in the GC \times μ GC system, first, a mixture of alkane and aromatic compounds was injected on three sets of columns in normal mode (apolar \times polar) and reverse mode (polar \times apolar). The temperature was programmed from 50 °C up to 150 °C at 7 °C/min. The maximum operating temperature of the chip was limited at 150 °C in isothermal conditions (170 °C in a temperature program) to avoid degradation of the ferrule assemblies. The chromatogram obtained for the reverse mode is shown in Figure 5. It shows a good selectivity of the coated stationary phase because all alkanes (the most retained compounds on the second column) are well separated from the aromatic compounds. The chromatograms in Figures 6 and 7 represent the separation of the same mixture with two different sets of columns in normal mode (apolar \times polar). The compounds are again well

separated, and we noticed a reversal of the elution order; the alkanes were less retained in the second column. However, the void time is relatively long in the second dimension, which means that wrap-around occurred to give broad modulated peaks. These results can be explained by the design of the PACs with REPs that are perpendicular to the flow. This special design provides a very high tortuosity of the flow, which makes the effective length of the channel 9 times larger than the nominal length⁸ and gives more length for the analytes to be separated. An improvement could be to reduce the REP column length by 2 or 3 times, which can lead to more than 10,000 plates.

A lead-free gasoline 95-E10, which is a more complex sample, was injected in reverse mode. The chromatograms in Figure 8a and Figure 8b showed the separation of the gasoline using a modulation time of 4 and 6 s, respectively. A good separation was observed with both conditions. Nevertheless, using a shorter modulation time, peak efficiency in the first dimension was increased avoiding peak under-sampling. Moreover, due to the low k factors, all compounds were eluted in the same modulation (similar wrap-around effect for all compounds).

CONCLUSIONS

In this study, the coating of five different REP columns was successfully realized. For the nonpolar stationary phase (PDMS), an efficiency up to $N = 62,000$ theoretical plates was obtained for a film thickness of 47 nm under isothermal conditions (100 °C) for an unretained compound (*iso*-octane). The use of a VPP for chip coating led to an improvement in the coating homogeneity (efficiency was increased by approximately 15%) compared to the coating using CVP.

The optimal flow rate was approximately 4.8 mL/min, reached at a pressure of 300 kPa corresponding to a velocity of 12 cm/s, which makes the REP columns compatible with mass spectrometry detection, which will be tested in a future study.

The analysis of a mixture of 11 components on a PDMS-coated chip was performed in less than 36 s with plate numbers between 39,366 and 20,118.

The performance of the REP column in the second dimension of a comprehensive GC \times μ GC system with an RFF modulator was evaluated by the injection of *iso*-octane. The efficiency remained high in the second dimension, which was allowed by the design of the REP column that was perfectly compatible with the generated flow of the RFF modulator. Moreover, the efficiency was more than 20 times higher than that of a capillary column, generating the same pressure drop. The mixture of alkanes and aromatic compounds was analyzed on three sets of columns in normal and reverse modes. Aromatic compounds were well separated from the alkanes on all three sets of columns. Injection of the lead-free gasoline sample demonstrated the capacity of this system to separate a complex mixture. Nevertheless, the peaks obtained were slightly too wide, and the retention time was relatively long. Therefore, the system needs to be further optimized, and shorter-length REP columns will be tested to reduce the dead time in the column and avoid wrap-around.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.2c01264>.

2-D chromatograms of *iso*-octane using an REP column or a capillary column in the second dimension (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Pascal Cardinael – Univ Rouen Normandie, FR CNRS 3038, SMS, Rouen F-76000, France; orcid.org/0000-0001-8828-4527; Email: pascal.cardinael@univ-rouen.fr

Authors

Amel Meziani – Univ Rouen Normandie, FR CNRS 3038, SMS, Rouen F-76000, France; Laboratoire de Chromatographie, Faculté de Chimie, USTHB, Alger 16111, Algeria

Sandrien Verloy – Department of Chemical Engineering CHIS, Vrije Universiteit Brussel, Brussels 1050, Belgium; Mesoscale Chemical Systems, University of Twente, Enschede 7522 North Brabant, Netherlands

Ouassila Ferroukhi – Laboratoire de Chromatographie, Faculté de Chimie, USTHB, Alger 16111, Algeria

Sebastien Roca – Univ Rouen Normandie, FR CNRS 3038, SMS, Rouen F-76000, France

Aurelien Curat – Univ Rouen Normandie, FR CNRS 3038, SMS, Rouen F-76000, France

Severine Tisse – Univ Rouen Normandie, FR CNRS 3038, SMS, Rouen F-76000, France

Valerie Peulon-Agasse – Univ Rouen Normandie, FR CNRS 3038, SMS, Rouen F-76000, France

Han Gardeniers – Mesoscale Chemical Systems, University of Twente, Enschede 7522 North Brabant, Netherlands;

orcid.org/0000-0003-0581-2668

Gert Desmet – Department of Chemical Engineering CHIS, Vrije Universiteit Brussel, Brussels 1050, Belgium;

orcid.org/0000-0001-8781-7184

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.analchem.2c01264>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

A.M. gratefully acknowledges the Partenariat Hubert Curien (PHC) Tassili 20MDU903 for its financial support (PhD grant to A. M.).

REFERENCES

- (1) Ghosh, A.; Vilorio, C. R.; Hawkins, A. R.; Lee, M. L. *Talanta* **2018**, *188*, 463–492.
- (2) Terry, S. C.; Jerman, J. H.; Angell, J. B. *IEEE Trans. Electron Devices* **1979**, *26*, 1880–1886.
- (3) Lussac, E.; Barattin, R.; Cardinael, P.; Agasse, V. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2016**, *46*, 455–468.
- (4) Radadia, A. D.; Salehi-Khojin, A.; Masel, R. I.; Shannon, M. A. *Sens. Actuators, B* **2010**, *150*, 456–464.
- (5) Haghghi, F.; Talebpour, Z.; Sanati-Nezhad, A. *Lab Chip* **2015**, *15*, 2559–2575.
- (6) Ali, S.; Ashraf-Khorassani, M.; Taylor, L. T.; Agah, M. *Sens. Actuators, B* **2009**, *141*, 309–315.
- (7) Nakai, T.; Nishiyama, S.; Shuzo, M.; Delaunay, J.-J.; Yamada, I. *J. Micromech. Microeng.* **2009**, *19*, 065032.
- (8) Jespers, S.; Schlautmann, S.; Gardeniers, H.; De Malsche, W.; Lynen, F.; Desmet, G. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 11605–11613.
- (9) Jespers, S.; Lynen, F.; Desmet, G. *J. Chromatogr. A* **2017**, *1524*, 215–221.

- (10) Callewaert, M.; Desmet, G.; Ottevaere, H.; De Malsche, W. J. *Chromatogr. A* **2016**, *1433*, 75–84.
- (11) Op De Beeck, J.; Callewaert, M.; Ottevaere, H.; Gardeniers, H.; Desmet, G.; De Malsche, W. J. *Chromatogr. A* **2014**, *1367*, 118–122.
- (12) de Mello, A. *Lab Chip* **2002**, *2*, 48N.
- (13) Lambertus, G.; Elstro, A.; Sensenig, K.; Potkay, J.; Agah, M.; Scheuering, S.; Wise, K.; Dorman, F.; Sacks, R. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 2629–2637.
- (14) Yu, C. M. High performance hand-held gas chromatograph. U.S. Patent 7,343,779 B1, 1998.
- (15) Wiranto, G.; Haskard, M. R.; Mulcahy, D. E.; Davey, D. E.; Dawes, E. F. *Microengineered Open Tubular Columns for GC Analysis*; Bergmann, N. W., Reinhold, O., Tien, N. C., Eds.; Gold Coast: Australia, 1999; pp 168–177.
- (16) Grob, K. Making and Manipulating Capillary Columns for Gas Chromatography; *Chromatographic Methods*; Hüthig: Heidelberg Basel New York, 1986.
- (17) Bouche, J.; Verzele, M. J. *Chromatogr. Sci.* **1968**, *6*, 501–505.
- (18) Poole, C. F. *The Essence of Chromatography*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, Boston, 2003.
- (19) Ghosh, A.; Johnson, J. E.; Nuss, J. G.; Stark, B. A.; Hawkins, A. R.; Tolley, L. T.; Iverson, B. D.; Tolley, H. D.; Lee, M. L. J. *Chromatogr. A* **2017**, *1517*, 134–141.
- (20) Rotzsche, H. Stationary Phases in Gas Chromatography; *Journal of Chromatography Library*; Elsevier: Amsterdam, NY, U.S.A., 1991.
- (21) Azzouz, I.; Vial, J.; Thiébaud, D.; Haudebourg, R.; Danaie, K.; Sassi, P.; Breviere, J. *Anal. Bioanal. Chem.* **2014**, *406*, 981–994.
- (22) Gholizadeh, A.; Chowdhury, M.; Agah, M. *Anal. Chem.* **2020**, *92*, 10635–10642.
- (23) Gholizadeh, A.; Chowdhury, M.; Agah, M. *J. Chromatogr. A* **2021**, *1647*, 462144.
- (24) Regmi, B. P.; Chan, R.; Agah, M. *J. Chromatogr. A* **2017**, *1510*, 66–72.
- (25) Collin, W. R.; Bondy, A.; Paul, D.; Kurabayashi, K.; Zellers, E. T. *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 1630–1637.
- (26) Dallüge, J.; Beens, J.; Brinkman, U. A. T. *J. Chromatogr. A* **2003**, *1000*, 69–108.
- (27) Schoenmaker, P. J.; Oomen, J. L. M. M.; Blomberg, J.; Genuit, W.; van Velzen, G. *J. Chromatogr. A* **2000**, *892*, 29–46.
- (28) Giardina, M.; McCurry, J. D.; Cardinael, P.; Semard-Jouset, G.; Cordero, C.; Bicchi, C. *J. Chromatogr. A* **2018**, *1577*, 72–81.
- (29) Delahousse, G.; Peulon-Agasse, V.; Debray, J.-C.; Vaccaro, M.; Cravotto, G.; Jabin, I.; Cardinael, P. *J. Chromatogr. A* **2013**, *1318*, 207–216.
- (30) Burel, A.; Vaccaro, M.; Cartigny, Y.; Tisse, S.; Coquerel, G.; Cardinael, P. *J. Chromatogr. A* **2017**, *1485*, 101–119.
- (31) Ghosh, A.; Bates, C. T.; Seeley, S. K.; Seeley, J. V. *J. Chromatogr. A* **2013**, *1291*, 146–154.
- (32) Tranchida, P. Q.; Maimone, M.; Franchina, F. A.; Bjerk, T. R.; Zini, C. A.; Purcaro, G.; Mondello, L. *J. Chromatogr. A* **2016**, *1439*, 144–151.
- (33) Schöneich, S.; Gough, D. V.; Trinklein, T. J.; Synovec, R. E. *J. Chromatogr. A* **2020**, *1620*, 460982.

Recommended by ACS

Symmetrization of Peaks in Chiral Chromatography with an Area-Invariant Resolution Enhancement Method

Troy T. Handlovic, Daniel W. Armstrong, *et al.*

NOVEMBER 17, 2022
ANALYTICAL CHEMISTRY

READ 

Shape-Enhanced Open-Channel Hydrodynamic Chromatography

Valentina Biagioni, Gert Desmet, *et al.*

NOVEMBER 12, 2022
ANALYTICAL CHEMISTRY

READ 

Highly Integrated μ GC Based on a Multisensing Progressive Cellular Architecture with a Valveless Sample Inlet

Weilin Liao, Yogesh B. Gianchandani, *et al.*

JANUARY 13, 2023
ANALYTICAL CHEMISTRY

READ 

Flow Field-Flow Fractionation with a Thickness-Tapered Channel

Seung Yeon Shin, Myeong Hee Moon, *et al.*

OCTOBER 04, 2022
ANALYTICAL CHEMISTRY

READ 

Get More Suggestions >

II.4. Optimisation des performances des μ -colonnes de type multicanaux plus courtes (REP-22)

L'étude présentée dans l'Article I a montré l'apport des μ -colonnes de type multicanaux en termes d'efficacité par rapport aux colonnes capillaires conventionnelles. Cependant, les tests réalisés GC \times μ GC ont mis en évidence des phénomènes de « wrap-around » dus au temps mort trop long dans la μ -colonne. De plus, les débits élevés limitent la possibilité de couplage à la spectrométrie de masse. C'est pourquoi, dans la partie qui va suivre, des μ -colonnes REP avec des longueurs plus courtes 22 cm ont été testées en seconde dimension d'un système GC \times μ GC.

II.4.1. Dépôt des phases stationnaires dans les μ -colonnes

Les μ -colonnes étudiées dans cette partie possèdent une longueur de colonne de 22 cm répartie en 4 segments de 6,195 mm de large et dont chaque segment est rempli de piliers de 1,4 mm de largeur espacés de 75 μ m. Par rapport aux μ -colonnes décrites précédemment, la longueur a été réduite d'environ un tiers (Figure 24).

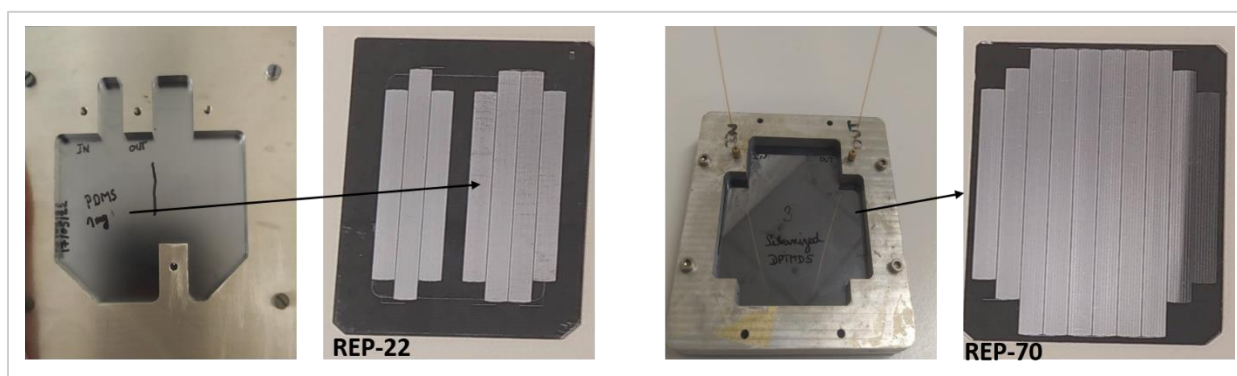


Figure 24 : Photographies des μ -colonnes REP-22 et REP-70 avec leurs supports permettant la jonction avec le système de remplissage et d'analyse

Le prétraitement de la surface de la μ -colonne a été réalisé en utilisant l'HMDS comme agent de silanisation. Puis le dépôt de phase stationnaire par la méthode statique suivant le protocole décrit dans l'Article I, partie expérimentale. Le polymère PDMS (OV-1) a été utilisé comme phase stationnaire afin de réaliser le dépôt.

Deux solutions de PDMS (OV-1) avec des concentrations de 3 mg/mL et de 2 mg/mL ont été préparées dans un mélange pentane/dichlorométhane (1/1, v/v). Ainsi, les épaisseurs de film ont pu être estimées à 71 nm, 47 nm pour les solutions de 3 mg/mL et 2 mg/mL, respectivement.

II.4.2. Optimisation de l'efficacité

II.4.2.1. Les effets extra-colonnes

Les effets extra-colonnes ont un réel impact sur l'efficacité mesurée. La longueur et les diamètres internes des capillaires d'entrée et de sortie de la μ -colonne ont une contribution qui peut être significative. En se basant sur les travaux effectués par Jaspers *et al.* [21], la longueur des capillaires placés à l'entrée et à la sortie de la μ -colonne a été fixé à 30 cm.

Pour ce qui est des diamètres internes des capillaires, différentes combinaisons ont été testées avec différentes tailles de diamètres internes (i.d) (250 μm , 180 μm , 150 μm et 100 μm) afin de déterminer celle qui permet d'atteindre une efficacité maximale. Des courbes de van Deemter ont été établies en injectant l'*iso*-octane à 100 °C pour chaque combinaison de capillaires et les efficacités ont été calculées selon l'Équation 7. Le Tableau 1 suivant rassemble les différentes combinaisons avec les diamètres internes des capillaires et les efficacités maximales obtenues.

Tableau 1 : Combinaisons des différents diamètres internes des capillaires et les efficacités obtenues

<i>Diamètre interne du capillaire d'entrée (μm)</i>	<i>Diamètre interne du capillaire de sortie (μm)</i>	<i>Efficacité (nombre de plateaux théoriques)</i>
250	50	4350
	100	5000
	150	5050
180	50	4200
	100	4600
150	50	3400
	100	5000

Les résultats obtenus démontrent que la combinaison de diamètres internes optimale est de 250 μm pour le capillaire d'entrée et 150 μm pour le capillaire de sortie. Cette combinaison a permis d'atteindre une efficacité maximale de 5050 plateaux théoriques. Elle apparait donc la plus adaptée pour réduire le phénomène de dispersion à l'entrée de la colonne et de conserver la séparation à la sortie vers le détecteur. De ce fait, cette combinaison a été choisie pour la suite des tests réalisés dans cette étude.

II.4.2.2. Evaluation de l'efficacité en fonction de l'épaisseur du film de phase stationnaire

Deux μ -colonnes ont été préparées en faisant varier l'épaisseur du film de phase stationnaire et des courbes de van Deemter ont été établies pour chaque μ -colonne en injectant l'*iso*-octane à 100 °C avec le dihydrogène (H₂) comme gaz vecteur. Les courbes de HEPT en fonction de la vitesse linéaire sont représentées dans Figure 25

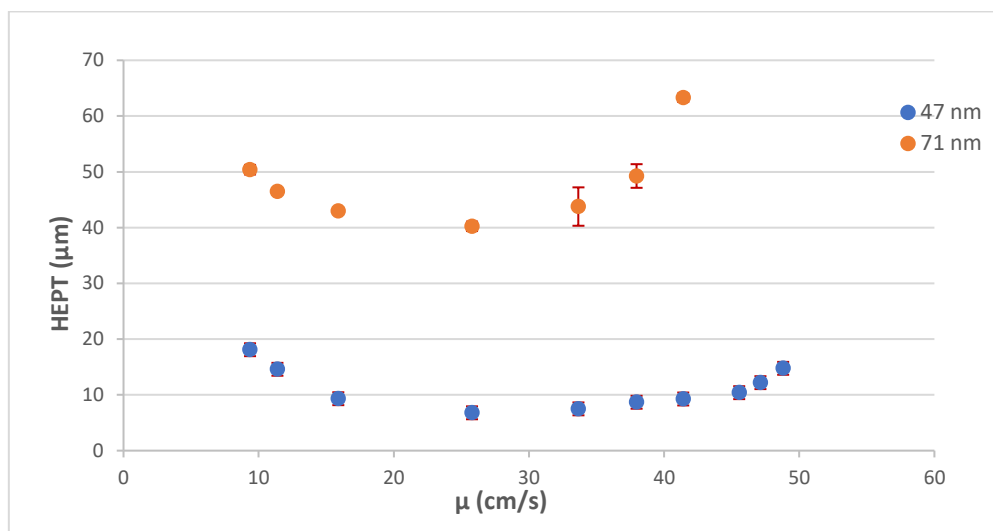


Figure 25 : Courbes de van Deemter obtenues pour 2 μ -colonnes REP-22 avec deux épaisseurs de film (47 et 71nm) en utilisant l'*iso*-octane à 100 °C avec H₂ comme gaz vecteur.

A partir des courbes obtenues on constate que, en accord avec la théorie, les efficacités obtenues sont inversement proportionnelles à l'épaisseur du film de la phase stationnaire. En effet, des valeurs de HEPT_{min} de 7 et 40 µm ont été obtenues pour les épaisseurs de film de PS de 47 et 71 nm respectivement. D'autre part la valeur de HEPT_{min} pour la μ -colonne REP-22 de 47nm d'épaisseur de film est inférieure à celle obtenue pour la μ -colonne REP-70. Cela démontre que les volumes morts du support de la μ -colonne n'ont pas impactés significativement l'efficacité. De plus la meilleure valeur de HEPT_{min} observée pour la μ -colonne REP-22 pourrait s'expliquer par la vitesse de dépôt de la PS qui est plus homogène pour une colonne plus courte. La vitesse linéaire optimale pour les deux μ -colonnes correspondant au minimum de la courbe se situe au environ de 25 cm/s ce qui est équivalent à une pression de 125 kPa et à un débit de 3,7 mL/min. Cette valeur n'est pas représentative de la vitesse linéaire réelle dans les canaux allongés car le chemin dans la μ -colonne n'est pas linéaire.

II.4.2.3. Détermination des coefficients A, B et C de l'équation de van Deemter

Pour comparer les performances des μ -colonnes REP-22 par rapport au REP-70, les termes de A, B et C de l'équation de van Deemter ont pu être déterminés à partir des valeurs expérimentales. À l'aide d'une feuille de calcul excel, les valeurs expérimentales ont été associées à une courbe de tendance à partir de laquelle les différents termes de l'équation de van Deemter sont déduits (Tableau 2).

Tableau 2 : Coefficients de l'équation de van Deemter obtenus pour les μ -colonnes REP-22 PDMS 71 et 47 nm d'ef.

	REP-22 PDMS <i>ef</i> = 71 nm	REP-22 PDMS <i>ef</i> = 47 nm
A (cm)	0	0
B (cm²/s)	$3,80 \times 10^{-2}$	$1,44 \times 10^{-2}$
C (s)	$1,10 \times 10^{-4}$	$1,30 \times 10^{-5}$

Comme attendu, le paramètre A est nul pour les deux μ -colonnes. Pour ce qui est du paramètre C une valeur plus faible a été obtenue pour la μ -colonne avec *ef* = 47 nm par rapport à la valeur obtenue avec à la 2^{ème} μ -colonne avec *ef* = 71 nm. La valeur du paramètre B obtenue pour la μ -colonne avec *ef* = 71 nm est plus importante que celle obtenue avec la μ -colonne avec *ef* = 47 nm. Ceci est peut être dû à des défauts de fabrication notamment sur les canaux de la μ -colonne ce qui peut affecter la tortuosité.

Comparer aux valeurs obtenues avec les μ -colonnes REP-70, on retrouve la même valeur de B que celle obtenue avec la μ -colonne REP-22 avec *ef* = 47 nm. Pour ce qui est de la valeur de C pour la même épaisseur de film (47 nm) la valeur obtenue avec la μ -colonne REP-22 ($1,30 \times 10^{-5}$ s) est inférieure à celle obtenue avec la μ -colonne REP-70 ($2,00 \times 10^{-5}$ s). Ceci pourrait être expliqué par la qualité de dépôt qui est meilleure pour la μ -colonne la plus courte.

II.4.2.4. Etude chromatographique

Dans le but d'évaluer les performances chromatographiques de la μ -colonne REP-22 47 nm, un mélange d'alcane de C₇ à C₁₂ préparé dans le pentane a été injecté en isotherme à 70 °C. la Figure 26 présente le chromatogramme obtenu.

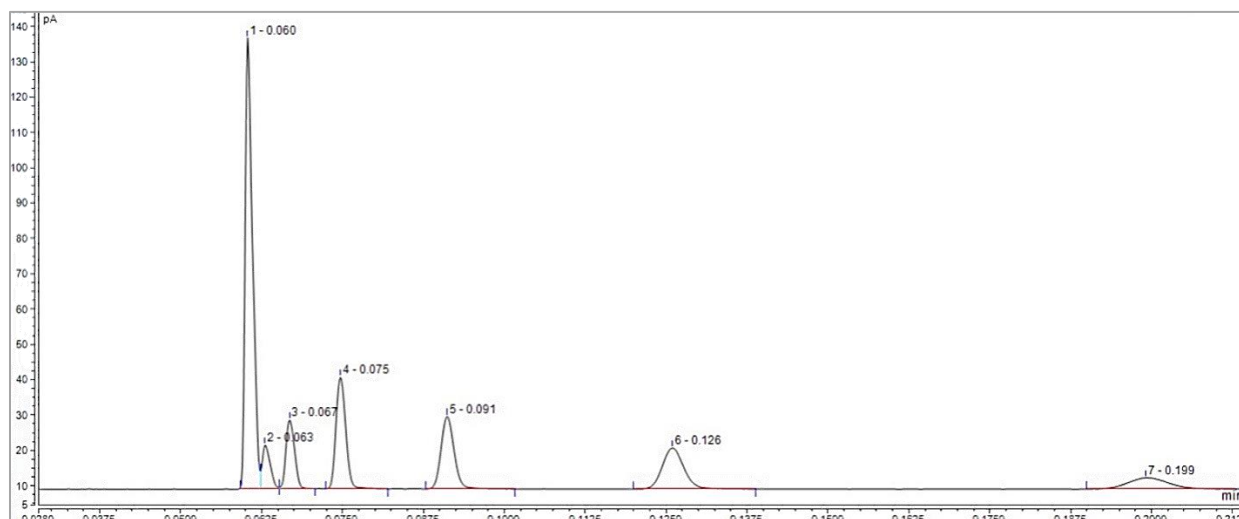


Figure 26 : Chromatogramme du mélange d'alcane (C₇ à C₁₂) sur la μ -colonne REP-22 47 nm ($T_{inj}=T_{deci}= 280$ °C, débit de split=100ml/min, 70 °C).

Cette μ -colonne a permis la séparation du mélange d'alcane en moins de 12 secondes avec une résolution satisfaisante pour les alcanes supérieurs à C₈. Le Tableau 3 rassemble les différentes grandeurs chromatographiques calculées pour la μ -colonne REP-22 47 nm. Il est à noter que les pics sont symétriques ($1 < A_s < 1,2$), le débit de split a été adapté (100 mL/min) de sorte à éviter la surcharge de la phase stationnaire et de limiter les phénomènes de dispersion des composés dans l'injecteur.

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des grandeurs chromatographiques obtenues sur la μ -colonne REP-22 47 nm

Composé	t_r (min)	Asymétrie A_s	Résolution R_s	N
Heptane	0,063	/	1,56	10863
Octane	0,067	1,16	2,97	11409
Nonane	0,075	1,14	5,15	11458
Décane	0,091	1,13	7,24	10044
Undécane	0,126	1,11	8,41	7048
Dodécane	0,199	1,11	/	4856

II.4.3. Applications en GC \times μ GC

La μ -colonne de type REP-22 avec un revêtement en PDMS et une épaisseur de film de 47 nm, présentant la meilleure efficacité, a été choisie pour la suite de cette étude en GC \times μ GC. Comme pour les μ -colonnes REP-70, les différents tests avec les μ -colonnes REP-22 ont été réalisés en mode inverse sur un système GC bidimensionnel avec un modulateur microfluidique RFF. Une colonne capillaire Supelco equity 1701 (13 m \times 100 μ m \times 0,1 μ m) a été utilisée en première dimension, la μ -colonne REP-22 en seconde dimension et un « chanel fill restrictor » de 50 μ m de diamètre interne ont été choisis. La taille du capillaire est ajustée en fonction du débit imposé dans la deuxième colonne.

Afin d'optimiser les performances des μ -colonnes REP-22 en seconde dimension d'un système GC \times μ GC, différents mélanges, à savoir un mélange d'alcane (C_6 , C_7 , C_8 , C_9 , C_{10} , C_{12} , C_{13}), le white-spirit commercial et une essence SP 95^E, ont été injectés. Les paramètres des méthodes utilisées sont regroupés dans le Tableau 4. Les débits ainsi que les temps de modulations ont été déterminés en utilisant une feuille de calcul conçue pour le modulateur microfluidique RFF [22].

Tableau 4 : Paramètres analytiques de la méthode GC \times μ GC pour l'analyse des trois mélanges

		<i>Test 1</i>	<i>Test 2</i>
Injecteur	Température injecteur	280 °C	
	Volume injecté	0,1 μ L	
	Débit de split	100 mL/min	
Colonnes	Débit en 1 ^{ère} dimension	0,15 mL/min	0,15 mL/min
	Débit en 2 ^{ème} dimension	5 mL/min	2 mL/min
Modulations	Dimension du canal de collecte	0,167 m \times 0,535 mm \times 0,2675 mm	
	Dimension du « bleed-capillary »	1,87 m \times 0,050 mm	0,97 m \times 0,050 mm
	Temps de remplissage de la boucle	4 s	3 s
	Temps de réinjection	0,125 s	0,2 s
Four	Programmation	50 °C (2min) puis 7°C/min jusqu'à 150 °C (2min)	
Détecteur FID	Température	280 °C	
	Débit de N ₂	10 ml/min	
	Débit de H ₂	30 ml/min	
	Débit d'air	300 ml/min	
	Vitesse d'acquisition	200 Hz	

Les chromatogrammes obtenus pour chacun des essais sont présentés de la Figure 27 à la Figure 32. Il est important de noter que les échantillons ont été injectés sans être dilués. Néanmoins, la géométrie en multicanaux de la μ -colonne REP-22 lui procure l'avantage d'avoir une capacité d'échantillon assez élevée. Les conditions de débits en seconde dimension et de modulation en été choisies en fonction du pourcentage de remplissage et de vidange de la boucle du modulateur. Pour le test 1, la boucle d'injection est remplie à 10 % de son volume puis la totalité du volume est réinjecté en seconde dimension. Pour ce qui est du test 2 le remplissage a été de 8 % avec également une réinjection totale du volume collecté.

Les vitesses linéaires dans la première et deuxième colonne ainsi que la vitesse linéaire dans la boucle de réinjection ont été déterminées grâce à la feuille de calcul conçue pour le modulateur RFF. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Vitesse linéaire dans les colonnes de 1^{ère} et seconde dimension et dans la boucle de réinjection.

Tests	μ (cm/s) en 1 ^{ère} dimension	μ (cm/s) en 2 ^{ème} dimension*	μ (cm/s) de remplissage dans la boucle
Test 1 (REP-22)	12,1	605,4	0,45
Test 2 (REP-22)	16,3	327,6	0,52
Test (REP-70)	6,8	673,9	0,35

*Vitesse calculée pour une colonne équivalente en termes de perte de charge de (0,9 m \times 0,1 mm) pour la REP-22 et de (1,8 \times 0,1 mm) pour la REP-70.

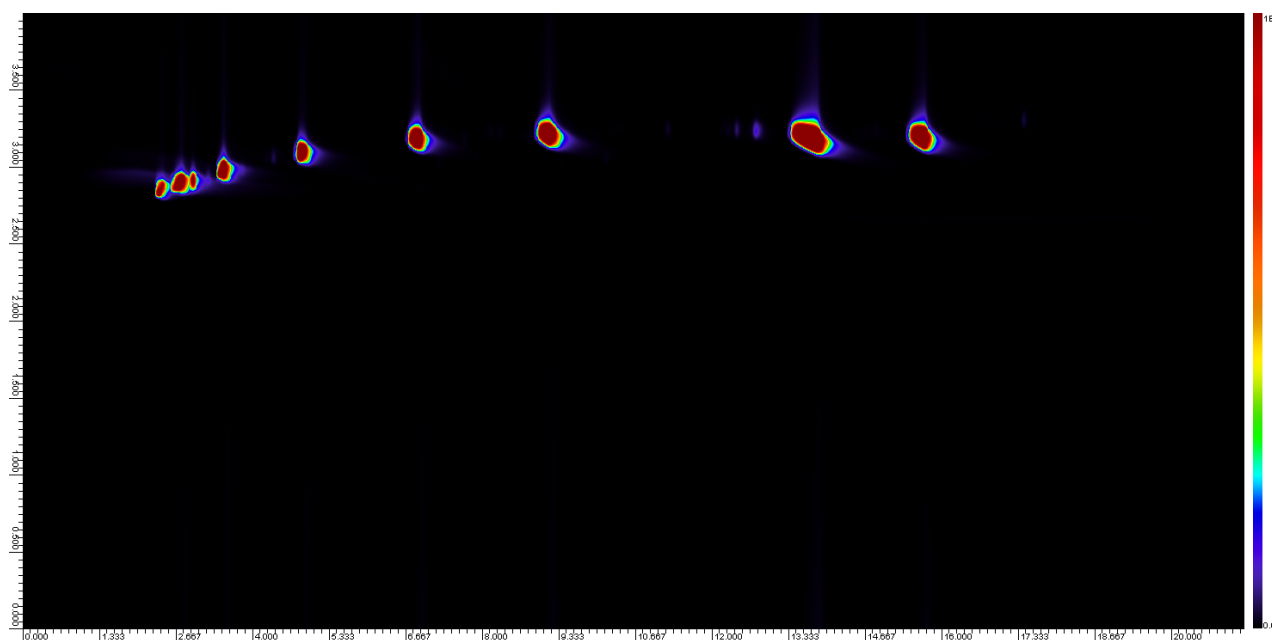


Figure 27 : Chromatogramme 2D obtenu pour l'analyse des alcanes avec les conditions du test 1.

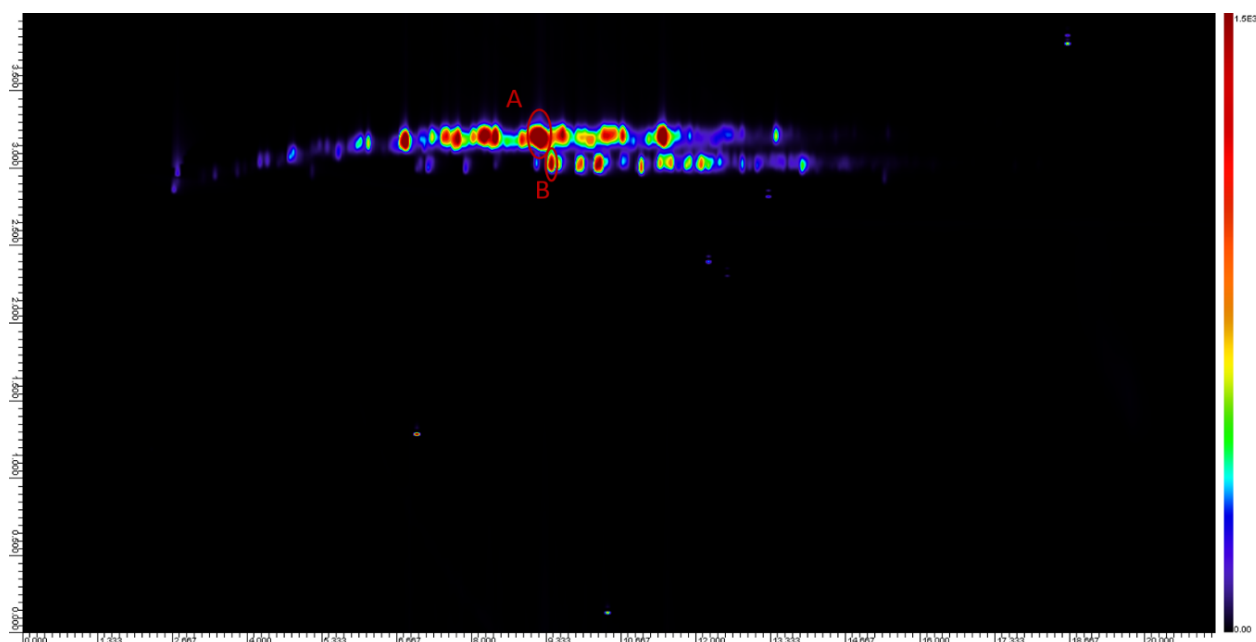


Figure 28 : Chromatogramme 2D obtenu pour l'analyse du « white-spirit » commercial avec les conditions du test 1.

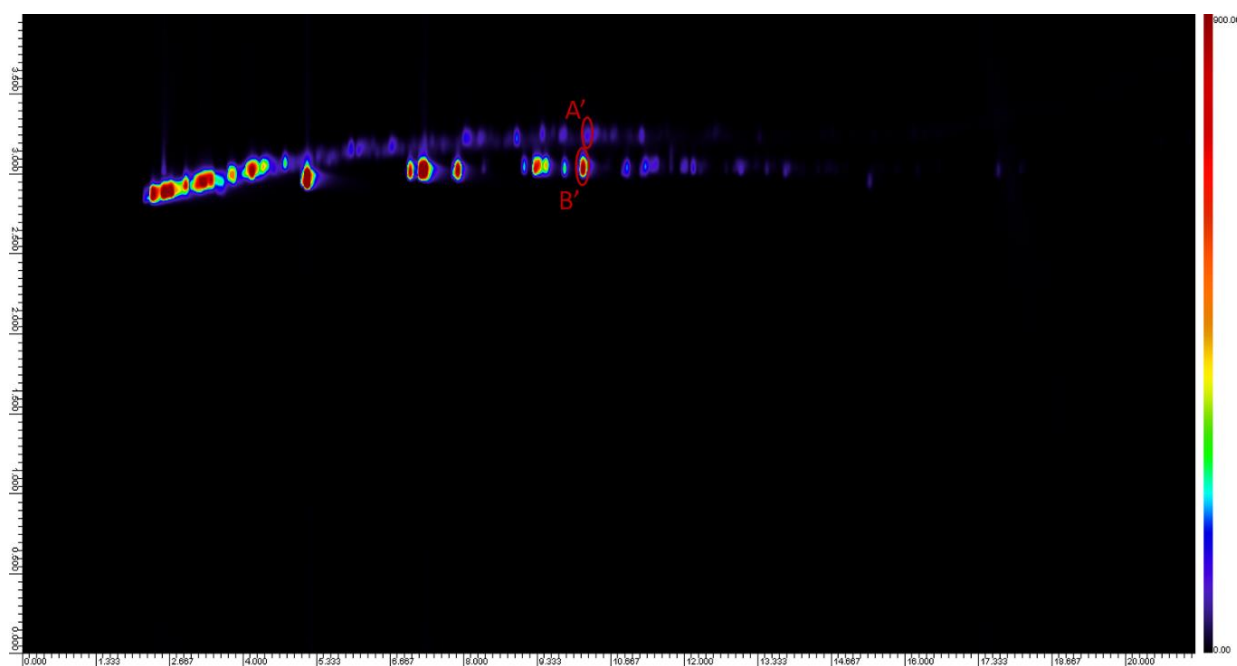


Figure 29 : Chromatogramme 2D obtenu pour l'analyse de l'essence SP95^E avec les conditions du test 1.

Test 1 : la vitesse linéaire étant plus élevée en seconde dimension (605,4 cm/s) par rapport au test 2, les composés sont élués plus rapidement. Avec un temps de modulation de 4 s et un temps de réinjection de 0,125 s, les pics obtenus sont moins larges, cependant une co-élution des composés est observée entraînant une occupation de l'espace assez réduite pour l'ensemble des échantillons analysés.

Le calcul des résolutions sur les chromatogrammes 2D a été effectué pour les deux tests entre les pics A et B pour le mélange de « white spirit » (Figure 28 et Figure 31) et les pics A' et B' pour le mélange d'essence SP95E (Figure 29 et Figure 32). Les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Résolution 2D calculée pour le mélange de « White spiritite » et l'essence SP95^E pour les tests 1 et 2 avec la μ -colonne REP-22

	R_{2D} White spirit	R_{2D} Essence SP95 ^E
Test 1 (REP-22)	1,11	1,22
Test 2 (REP-22)	1,34	1,5

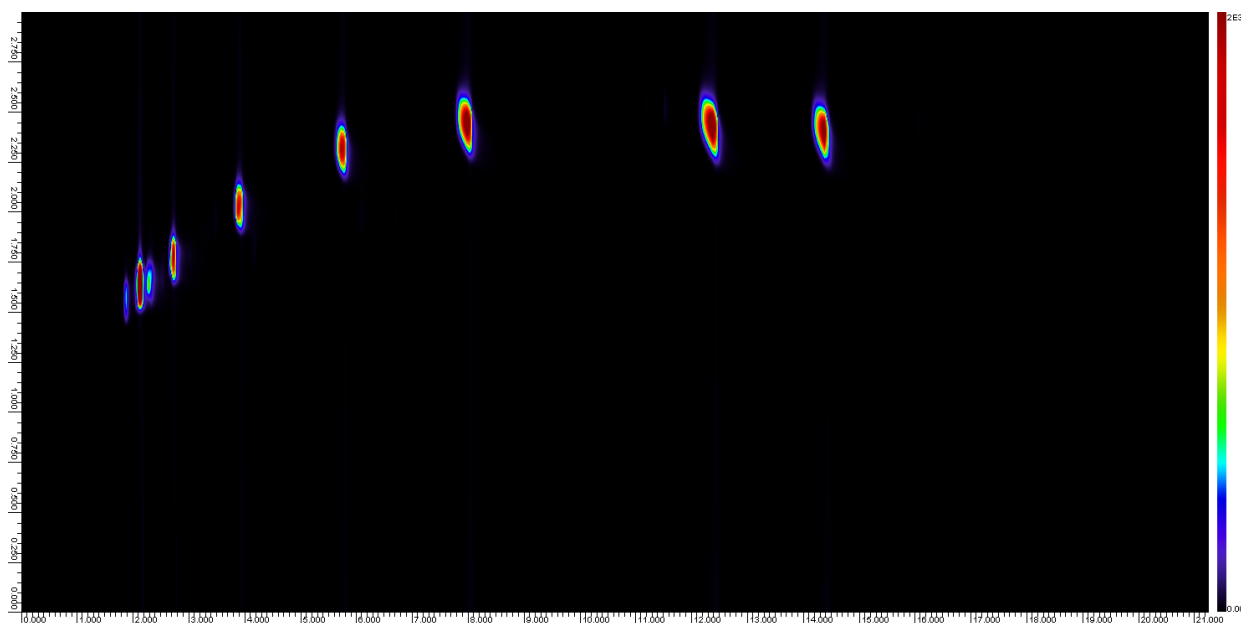


Figure 30 : Chromatogramme 2D obtenu pour l'analyse des alcanes avec les conditions du test 2.

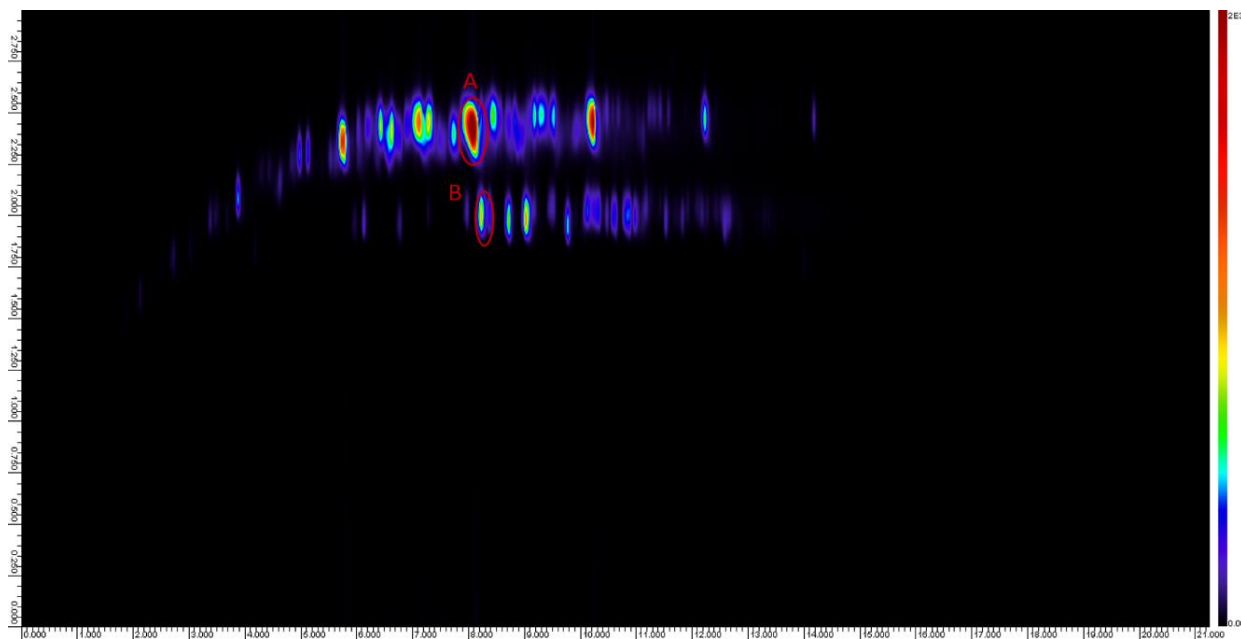


Figure 31 : Chromatogramme 2D obtenu pour l'analyse du « white-spirit » commercial avec les conditions du test 2.

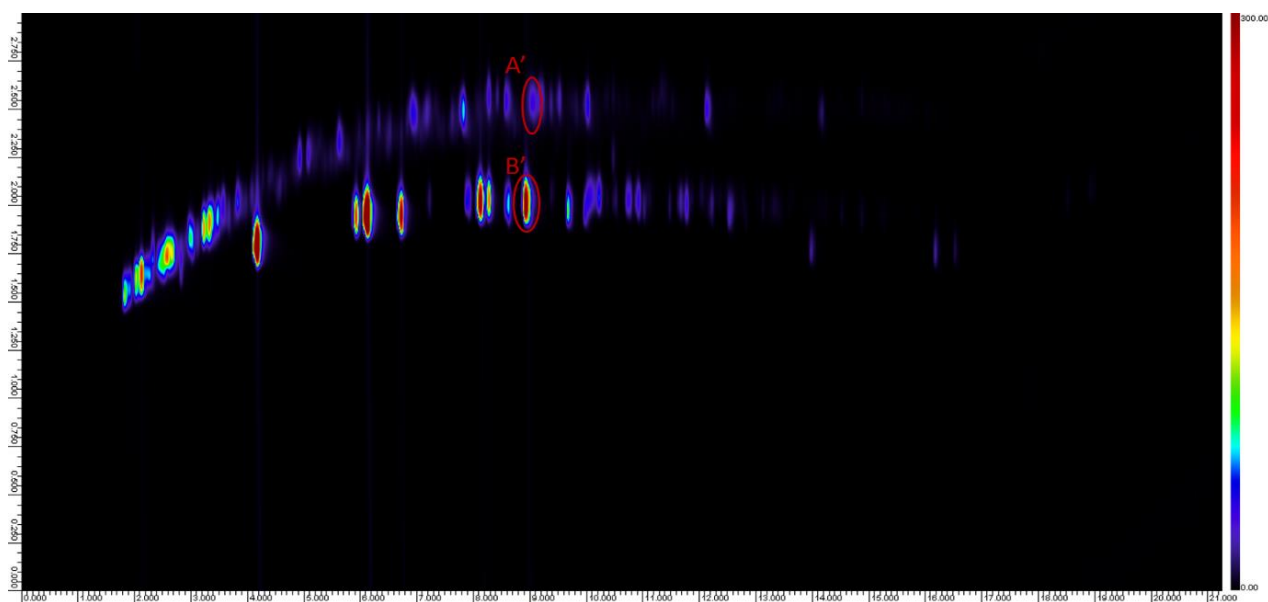


Figure 32 : : Chromatogramme 2D obtenu pour l'analyse de l'essence SP95^E avec les conditions du test 2.

Test 2 : La vitesse étant plus élevée dans la première colonne et réduite de moitié dans la deuxième, une meilleure résolution a pu être obtenue par rapport au test 1 pour les deux échantillons (white spirit et essence SP95^E) (Tableau 6). En effet, la diminution du débit dans la seconde colonne a permis de se rapprocher du débit optimum de la μ -colonne et donc améliorer la résolution. De plus une meilleure occupation de l'espace de rétention est observée grâce à la diminution du temps de modulation ce qui a permis de réduire considérablement le

sous-échantillonnage de l'effluent de la première colonne. Ceci a induit l'augmentation de la largeur des pics en seconde dimension, néanmoins, sans engendrer de wrap-around.

En comparaison avec les résultats précédemment obtenus avec la μ -colonne REP-70 dans l'article I, il est à noter que les vitesses en seconde dimension ont été légèrement réduites dans les conditions du test 1. Cependant, cette dernière est divisée par deux dans les conditions du test 2 tout en gardant une bonne séparation dans les deux dimensions avec une occupation de l'espace de rétention satisfaisante.

Ainsi, les résultats obtenus avec les conditions du test 2 sont très prometteurs dans l'optique de réaliser un couplage avec un détecteur de spectrométrie de masse. Grâce aux μ -colonnes REP-22, des séparations équivalentes à celles obtenues avec les μ -colonnes plus longues (REP-70) ont pu être obtenues tout en diminuant la vitesse et donc le débit (débit mesuré de 2,2 mL/min) en seconde dimension. De plus le temps mort est réduit à 3 secondes permettant de réduire le phénomène de wrap-around même si celui-ci est peu gênant dans les conditions utilisées car l'espace de rétention occupé est inférieur au temps de modulation.

Une autre perspective également envisagée, c'est l'utilisation d'un jeu de colonnes entièrement miniaturisés (μ GC \times μ GC). En effet des μ -colonnes de 5 mètres de long avec une géométrie en serpentins circulaires et une section transversale carrée seront utilisées en tant que colonne en première dimension tout en gardant les μ -colonnes REP-22 en seconde dimension

II.5. Conclusion

Le but de l'étude faisant l'objet de ce chapitre était l'optimisation des performances des μ -colonnes multicanaux de type REP en GC unidimensionnelle et en tant que seconde colonne dans un système bidimensionnel (GC $\times\mu$ GC).

Dans un premier temps, les dépôts avec différentes phases stationnaires, à savoir le PDMS, le PEG et un liquide ionique, ont été réalisés avec succès avec différentes épaisseurs sur les μ -colonnes. Des efficacités allant jusqu'à 62 000 plateaux théoriques ont pu être obtenues sur la μ -colonne de 70 cm pour le PDMS avec une épaisseur de film de 47 nm. Une amélioration du dépôt (amélioration de l'efficacité d'environ 15 %) a également été apportée grâce à l'utilisation d'un programme de la pression du vide lors de l'étape de l'évaporation.

La séparation d'un mélange de 11 composés volatils sur la μ -colonne avec un revêtement en PDMS (47 nm) a été réalisée en moins de 36 s avec de bonnes efficacités (Nth entre 34 000 et 22 000 plateaux théoriques).

Par la suite, l'utilisation des μ -colonnes en seconde dimension d'un système GC $\times\mu$ GC avec un modulateur microfluidique a été réalisée. Un mélange d'alcane et de composés aromatiques « white spirit commercial » et une essence SP-95^E ont été analysés sur trois jeux de colonnes en modes normal et inverse avec les μ -colonnes en seconde dimension. Une bonne séparation des composés a été obtenue ce qui montre la capacité du système à séparer des mélanges assez complexes. Néanmoins, les temps de rétention étant relativement longs en seconde dimension cela peut engendrer le phénomène de wrap-around et un élargissement des pics.

D'autre part, afin de minimiser le phénomène de wrap-around des μ -colonnes REP plus courtes (22cm) ont été utilisées. Des dépôts avec le PDMS ont été réalisés avec deux épaisseurs de film. La séparation d'un mélange d'alcane de C₇ à C₁₂ en GC unidimensionnel a été réalisée en moins de 12 secondes. Puis les tests en seconde dimension sur un système GC $\times\mu$ GC a permis d'améliorer l'occupation de l'espace de rétention tout en diminuant la vitesse en seconde dimension par rapport aux μ -colonnes REP-70. Ainsi, la diminution du débit dans la seconde colonne tout en maintenant une bonne séparation ouvre de nouvelles perspectives pour la réalisation d'un couplage du système GC $\times\mu$ GC avec le modulateur microfluidique à la spectrométrie de masse.

Références

- [1] A. Ghosh, C. R. Vilorio, A. R. Hawkins, et M. L. Lee, « Microchip gas chromatography columns, interfacing and performance », *Talanta*, vol. 188, p. 463-492, oct. 2018, doi: 10.1016/j.talanta.2018.04.088.
- [2] B. P. Regmi et M. Agah, « Micro Gas Chromatography: An Overview of Critical Components and Their Integration », *Anal. Chem.*, vol. 90, n° 22, p. 13133-13150, nov. 2018, doi: 10.1021/acs.analchem.8b01461.
- [3] K. Grob, *Making and manipulating capillary columns for gas chromatography*. in Chromatographic methods. Heidelberg Basel New York: Hüthig, 1986.
- [4] A. D. Radadia, R. D. Morgan, R. I. Masel, et M. A. Shannon, « Partially Buried Microcolumns for Micro Gas Analyzers », *Anal. Chem.*, vol. 81, n° 9, p. 3471-3477, mai 2009, doi: 10.1021/ac8027382.
- [5] M. Ebelmann, *Ann Chim Phys*, n° 16, p. 129-166, 1846.
- [6] R. Corriu et T. A. Nguyen, *Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials*, Wiley. Chichester, West Sussex, 2009.
- [7] A. Curat, « Elaboration de phases stationnaires à haute stabilité thermique à base de liquide ionique pour la chromatographie en phase gazeuse », Rouen Normandie, Mont Saint Aignan, 2015.
- [8] G. Brunner, *Gas Extraction*, vol. 4. in Topics in Physical Chemistry, vol. 4. Heidelberg: Steinkopff, 1994. doi: 10.1007/978-3-662-07380-3.
- [9] C. J. Brinker *et al.*, « Structure-property relationships in thin films and membranes », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 4, n° 2, p. 117-133, 1995, doi: 10.1007/BF00491678.
- [10] J. BLUM, D. AVNIR, et H. SCHUMANN, « Sol-gel encapsulated transition-metal catalysts », *Am. Chem. Soc.*, vol. 29, n° 2, p. 32-38, 1999.
- [11] O. S. Wolfbeis, R. Reisfeld, et I. Oehme, « Sol-gels and chemical sensors », in *Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application*, in Structure and Bonding, vol. 85. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996, p. 51-98. doi: 10.1007/BFb0111488.
- [12] Z. Zeng, W. Qiu, et Z. Huang, « Solid-Phase Microextraction Using Fused-Silica Fibers Coated with Sol-Gel-Derived Hydroxy-Crown Ether », *Anal. Chem.*, vol. 73, n° 11, p. 2429-2436, juin 2001, doi: 10.1021/ac0012750.
- [13] P. Belleville et H. Floch, « Procédé de fabrication de couches minces présentant des propriétés optiques et de résistance à l'abrasion », 93 03 987
- [14] M. T. Dulay, J. P. Quirino, B. D. Bennett, et R. N. Zare, « Bonded-phase photopolymerized sol-gel monoliths for reversed phase capillary electrochromatography », *J. Sep. Sci.*, vol. 25, n° 1-2, p. 3-9, janv. 2002, doi: 10.1002/1615-9314(20020101)25:1/2<3::AID-JSSC3>3.0.CO;2-L.
- [15] D. Wang, S. L. Chong, et A. Malik, « Sol-Gel Column Technology for Single-Step Deactivation, Coating, and Stationary-Phase Immobilization in High-Resolution Capillary Gas Chromatography », *Anal. Chem.*, vol. 69, n° 22, p. 4566-4576, nov. 1997, doi: 10.1021/ac970614v.
- [16] G. Delahousse *et al.*, « The incorporation of calix[6]arene and cyclodextrin derivatives into sol-gels for the preparation of stationary phases for gas chromatography », *J. Chromatogr. A*, vol. 1318, p. 207-216, nov. 2013, doi: 10.1016/j.chroma.2013.10.007.
- [17] J.-B. Sanchez, F. Berger, W. Daniau, P. Blind, M. Fromm, et M.-H. Nadal, « Development of a gas detection micro-device for hydrogen fluoride vapours », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 113, n° 2, p. 1017-1024, févr. 2006, doi: 10.1016/j.snb.2005.11.025.
- [18] D. Lefebvre, F. Ricoul, B. Charleux, et C. Thieuleux, « A novel stationary phase for light alkanes separation in microfabricated silicon gas chromatography columns », présenté à

- 17th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Columns, Freiburg, Germany, 31 Octobre 2013.
- [19] J. Tranchant, *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, 4e éd... ref. Paris Milan Barcelone: Masson, 1995.
- [20] J. H. Purnell, « 256. The correlation of separating power and efficiency of gas-chromatographic columns », *J. Chem. Soc. Resumed*, p. 1268, 1960, doi: 10.1039/jr9600001268.
- [21] S. Jaspers, F. Lynen, et G. Desmet, « Numerical study and theoretical performance limit of interconnected multi-capillary gas chromatography columns with perfectly ordered pillar patterns », *J. Chromatogr. A*, vol. 1524, p. 215-221, nov. 2017, doi: 10.1016/j.chroma.2017.09.068.
- [22] A. Burel, M. Vaccaro, Y. Cartigny, S. Tisse, G. Coquerel, et P. Cardinael, « Retention modeling and retention time prediction in gas chromatography and flow-modulation comprehensive two-dimensional gas chromatography: The contribution of pressure on solute partition », *J. Chromatogr. A*, vol. 1485, p. 101-119, févr. 2017, doi: 10.1016/j.chroma.2017.01.011.

Chapitre III : Extraction et analyse des polluants émergents et/ou persistants dans des eaux naturelles

III.1. Introduction

Les polluants émergents et/ou persistants, pour la majorité d'entre eux, sont des molécules issues des activités industrielles et du mode de vie moderne. Ils comprennent une grande variété de composés provenant de différentes familles de molécules qui peuvent être classées selon leur nature ou leurs usages. Ils forment une famille qui présentent une grande variété en termes de propriétés physico-chimiques, allant des molécules très polaires aux molécules apolaires. Bien que les effets délétères de nombreux polluants soient connus, pour une partie importante d'entre eux, leur impact à court et à long terme sur l'environnement et la santé humaine reste incertain voire inconnu. L'analyse et l'identification de ces polluants nécessitent le développement de méthodes analytiques adaptées. Au cours des dernières années, la chromatographie couplée à la spectrométrie de masse s'est imposée comme la méthode de référence pour l'analyse de ce type de polluants dans des matrices complexes. La spécificité de la spectrométrie de masse haute résolution a permis une identification accrue des composés en effectuant des analyses non ciblées. Néanmoins, une étape d'extraction de ces polluants de la matrice environnementale reste souvent indispensable avant l'analyse. Cette dernière demeure un challenge en chimie analytique en raison de la complexité des matrices environnementales et de la diversité chimique des polluants qu'elles contiennent.

L'extraction par sorption sur barreaux magnétiques (SBSE) est une technique de préparation d'échantillons qui principalement implique l'extraction et la concentration des composés organiques à partir d'un échantillon liquide. Dans ce chapitre, les premiers travaux se sont focalisés sur le développement d'un revêtement à base de liquides ioniques sur des barreaux magnétiques vierges pour l'extraction SBSE. Le but est d'obtenir des dépôts aussi stables que les barreaux commerciaux revêtus d'un film de PDMS en utilisant le procédé sol-gel, tout en essayant d'améliorer les rendements d'extraction vis-à-vis des composés les plus polaires. Tout d'abord, la méthode sol-gel a été testée en réalisant des revêtements en PDMS pour pouvoir comparer leurs performances avec des barreaux commerciaux. Par la suite, trois liquides ioniques ont été choisis pour réaliser les revêtements de barreaux vierges. De nombreux essais ont été effectués en faisant varier les températures de conditionnement et les volumes de précurseurs afin d'optimiser le dépôt. Un barreau aimanté avec le revêtement le plus stable a été utilisé pour réaliser l'extraction d'un mélange préparé dans l'eau de 12 composés présentant des Log P compris entre 0,67 et 7,21. Les barreaux aimantés ont été analysés par TD-GC-HRMS avec un analyseur de masse de type Q-Orbitrap™ afin d'évaluer leurs performances en

termes d'extraction. Celles-ci ont ensuite été comparées à celles obtenues avec un barreau commercial revêtu d'un film de PDMS.

La suite des travaux s'est portée sur l'extraction SBSE des polluants émergents et/ou persistants d'eaux naturelles et leur analyse non ciblée par TD-GC-HRMS Q-OrbitrapTM en mode « full scan ». Des eaux naturelles provenant de deux pays (Algérie et France) ont été étudiées. Dans un premier temps, des prélèvements ponctuels ont été réalisés en Algérie sur deux sites différents suivis d'une extraction SBSE utilisant un barreau PDMS commercial. Par la suite, l'analyse non ciblée des échantillons extraits a été effectuée et les résultats obtenus ont été retraités à l'aide d'un logiciel de déconvolution pour identifier les polluants extraits. La liste des composés identifiés a été ensuite classée par niveau de confiance basé sur l'échelle d'identification proposée par Miller *et al.*[1]. Une deuxième série de prélèvements a été réalisée en Normandie (France), et les extractions SBSE ont été effectuées avec des barreaux en PDMS commerciaux mais aussi avec un barreau préparé avec un revêtement de liquide ionique. Les barreaux ont été analysés en TD-GC-HRMS OrbitrapTM et mais aussi en chromatographie bidimensionnelle TD-GC×GC-HRMS OrbitrapTM.

III.2. Polluants émergents et/ou persistants

La présence de polluants émergents dans les différentes matrices environnementales représente un impact non négligeable pour les écosystèmes. Les composés émergents sont définis comme étant des produits chimiques nouvellement détectés qui n'ont, à ce jour, aucun statut réglementaire et dont les effets sur l'environnement et la santé humaine à moyen ou long terme sont délétères. Les polluants persistants, également connus sous le nom de polluants organiques persistants (POP), sont, quant à eux, des substances chimiques toxiques qui se caractérisent par leur bioaccumulation et leur résistance à la dégradation. Les principales sources de ces polluants sont les activités anthropiques telles que les produits de soins personnels, les soins de santé utilisés intensivement et en grandes quantités sur une base quotidienne ou encore les opérations industrielles qui impliquent l'utilisation de produits chimiques et ainsi générer des déchets contenant des contaminants qui sont généralement persistants [2]. Ils sont classés en deux catégories : les produits chimiques synthétiques (fabriqués par l'homme) et les produits chimiques naturels (hormones excrétées par les êtres vivants) [3].

III.2.1. Les polluants émergents et/ou persistants dans les eaux

Depuis plus de deux décennies, l'apparition des polluants émergents/ou persistants dans l'environnement aquatique a suscité un intérêt et une inquiétude croissante. En raison de leurs effets nocifs sur l'homme et l'environnement, l'étude de cette nouvelle classe de polluants est primordiale. En effet, la première étude sur les hormones stéroïdiennes dans les eaux usées a été publiée en 1965 [4]. A partir de la fin des années 1990, plusieurs études ont montré la présence des différents polluants émergents et de leurs métabolites dans les eaux de surface [5]–[7], les eaux souterraines [8], [9] ainsi que dans l'eau potable [10], [11].

III.2.1.1. Classification des polluants

Il existe plusieurs types de polluants et ces derniers peuvent être classés selon différents critères. Les classifications peuvent être faites en fonction de leur origine, de la persistance dans l'environnement ou de leur toxicité pour l'homme et l'environnement [12]. On peut considérer deux principaux types de polluants émergents :

- Les polluants organiques persistants (POP) : Cette catégorie représente l'un des principaux groupes de polluants dans l'environnement. Il s'agit généralement de pesticides comme par exemple les herbicides à base d'acide phénoxy-acétique (ou phénoxy-carboxylique) généralement utilisés pour contrôler la croissance de différentes espèces végétales indésirables ou encore les pesticides organochlorés. Les triesters

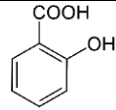
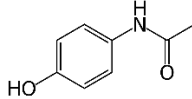
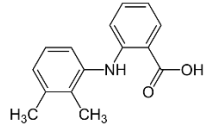
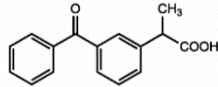
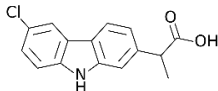
d'acide phosphorique et certains diesters d'acide phosphorique font également partie de cette catégorie. Ils sont généralement employés comme additifs plastiques, comme retardateurs de flamme, plastifiants mais aussi dans différents produits comme les fluides hydrauliques, les peintures ainsi que d'autres procédés industriels. Certains de ces composés sont toujours produits en grande quantité et sont donc classés comme des produits chimiques à grand volume de production (USEPA, 2011) [3].

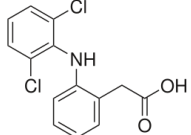
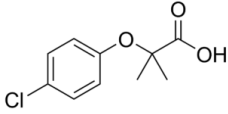
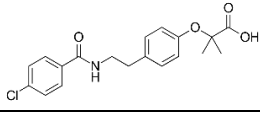
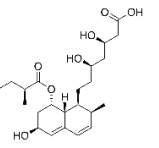
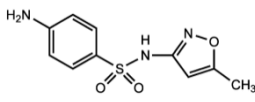
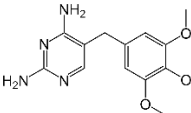
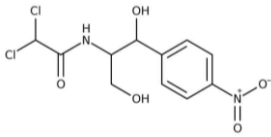
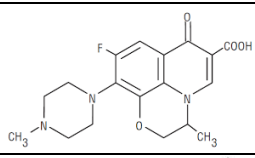
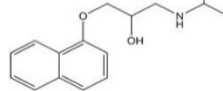
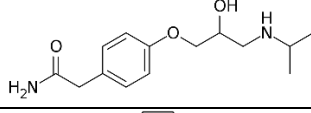
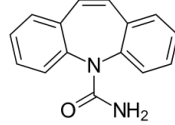
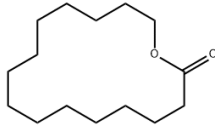
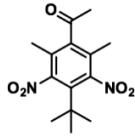
- Les produits pharmaceutiques et les produits de soins personnels : Cette catégorie comprend tous les produits pharmaceutiques tels que les antibiotiques, les antiseptiques, les antiépileptiques, les anti-inflammatoires et les hormones synthétiques ; les produits de soins personnels tels que les filtres UV, utilisés dans la préparation de protections solaires, de shampoings et produits cosmétiques.

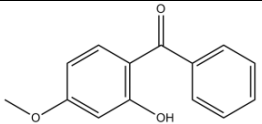
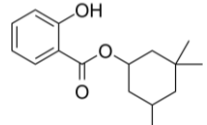
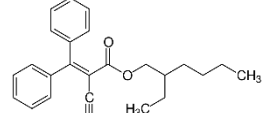
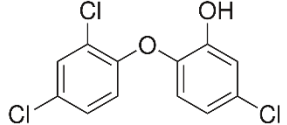
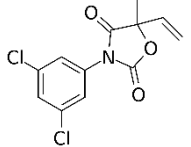
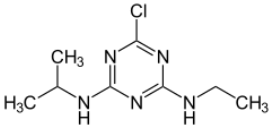
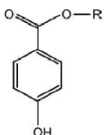
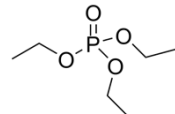
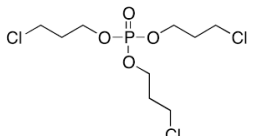
Tous ces composés ont été détectés dans les eaux à différentes concentrations et certains ont été définis comme étant des perturbateurs endocriniens. En raison de leurs différents impacts sur la santé environnementale et humaine, ces polluants peuvent appartenir à différents groupes selon le critère de classification. Le

Tableau 7 regroupe les structures et les catégories des polluants émergents et/ou persistants classés selon leurs familles chimiques

Tableau 7 : Structure et classification de certains polluants émergents et/ou persistants [13]

<i>Catégories</i>	<i>Familles</i>	<i>Molécules</i>	<i>Structures</i>
Pharmaceutique	Anti-inflammatoires non stéroïdiens	Acide salicylique	
		Paracétamol	
		Acide méfénamique	
		Kétoprofène	
		Carprofen	

		Diclofénac	
	Régulateurs de lipides	Acide clofibrrique	
		Bézafibrate	
		Pravastatine	
	Antibiotiques	Sulfaméthoxazole	
		Triméthoprim	
		Chloramphénicol	
		Ofloxacin	
	β-Bloquants	Propranolol	
		Aténolol	
	Composé neuroactif	Carbamazépine	
Produits de soin personnel	Musc/ parfum	Cyclopentadécanolide	
		Musc cétone	

	Filtre UV	Benzophénone-3	
		Homomenthyl salicylate	
		Octocrylène	
Polluants organiques persistants	Pesticides	Triclosan	
		Vinclozolin	
		Atrazine	
	Conservateurs	Parabènes	 <p>R = CH₃ : Méthyl parabène R = C₂H₅ : Ethyl parabène R = C₃H₇ : Propyl parabène R = C₄H₉ : Butyl parabène R = C₆H₅ : Benzyl parabène</p>
	Retardateurs de flammes	Triethyl phosphate	
		Trichloropropyl phosphate	

III.2.1.2. Sources et voies de contamination des polluants émergents et/ou persistants

Les polluants sont relargués dans la nature par différentes sources selon leur nature (synthétique ou naturel). La Figure 33 résume les différentes sources possibles desquelles ces contaminants peuvent provenir.

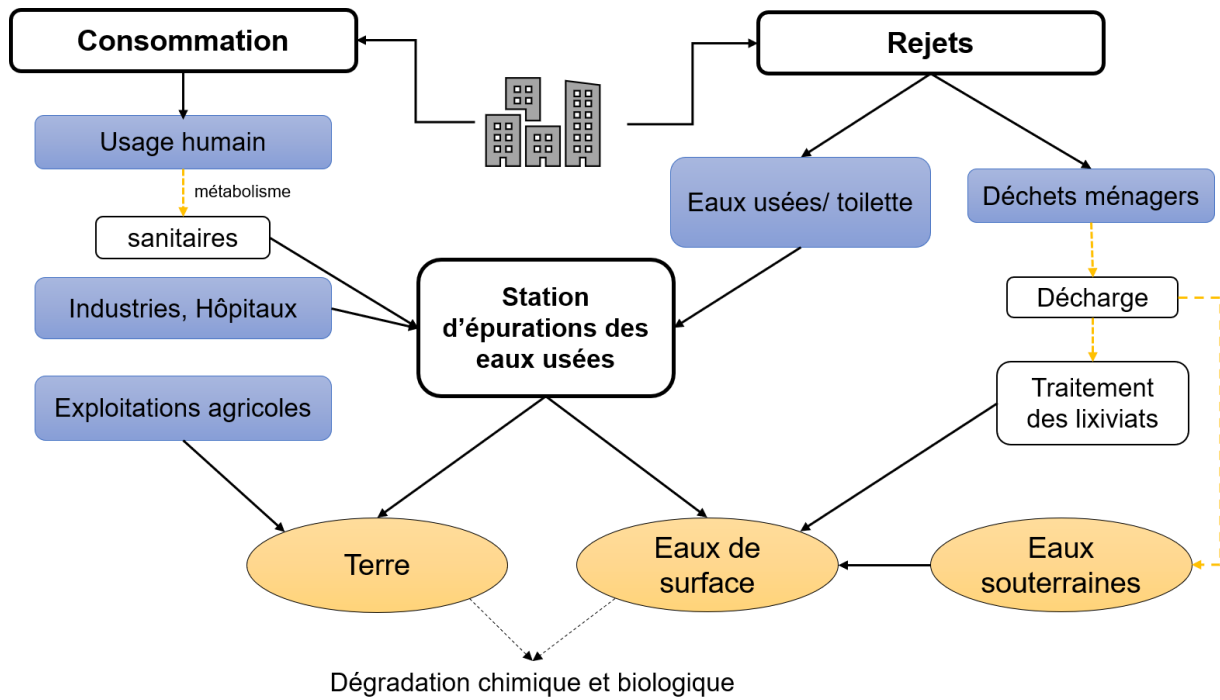


Figure 33 : Différentes sources d'émission des polluants [14].

Les usines et l'industrie en général sont les principales sources de ces polluants qui peuvent être soit des matières premières ou des composés utilisés au cours des procédés de fabrication [15]. Les rejets industriels peuvent parvenir par exemple de l'industrie pharmaceutique, la production des produits de soins personnels, la fabrication de caoutchouc ou encore l'industrie des pesticides. Malgré la réglementation imposée pour plusieurs de ces produits, certains ont été détectés dans les eaux usées tels que les retardateurs de flammes [16], les HAP [17] et les phtalates [18].

Les stations d'épuration des eaux usées sont également bien connues pour rejeter en milieu naturel ces composés. De nombreux polluants provenant des hôpitaux, des ménages et des industries arrivant aux stations d'épuration ne sont que partiellement éliminés par les différents procédés de traitements chimique, physique et biologique [19]. Par conséquent, une quantité considérable de ces composés, tels que les hormones naturelles et les benzotriazoles [20], se retrouve dans les eaux à la sortie des stations d'épuration et peuvent donc avoir un effet sur la qualité des eaux naturelles.

Les eaux de ruissellement qui proviennent des zones agricoles constituent également une source de polluants émergents et/ou persistants, à cause des pesticides utilisés pour améliorer les rendements, mais aussi des différents antibiotiques issus de l'alimentation animale [21]. De même, les champs irrigués avec les eaux issues des stations de retraitement des eaux usées,

contribuent également à charger les eaux réceptrices de polluants émergents et de leurs métabolites. Ainsi, des études ont été réalisées pour démontrer que la réutilisation des eaux résiduaires à des fins agricoles présente des risques de contamination des sols, des eaux souterraines et des eaux réceptrices [22], [23].

Les fuites provenant des décharges de déchets (ménagers ou industriels), des égouts et des installations de traitement des eaux constituent également une source de polluants émergents et/ ou persistants. Différents polluants tels que des produits pharmaceutiques, des plastifiants et des pesticides ont été retrouvés dans les eaux d'infiltration et de fuites provenant des décharges de déchets [24].

III.2.1.3. Présence et impact des polluants émergents et/ou persistants dans l'environnement aquatique

Il existe un grand nombre d'études provenant de différents pays qui portent sur l'occurrence des polluants émergents ainsi que sur leur métabolisation dans l'environnement aquatique et leur impact sur les organismes vivants et les humains. En raison de la grande utilisation journalière des produits chimiques dans l'industrie, les foyers domestiques et les médicaments, leur présence dans l'environnement est donc inévitable. Plusieurs études ont démontré la présence de différents polluants, issus de fuites des différentes fosses septiques et réseaux d'égouts dans les eaux souterraines [25]–[27]. D'autres études se sont focalisées sur la présence de ces polluants dans les effluents des stations d'épuration des eaux usées [20], [28], [29] et dans les eaux de surface [30], [31]. Etant donné que certains de ces produits chimiques utilisés sont persistants, ils se concentrent (bioaccumulation) et se diffusent dans l'environnement et ceci conduit à leur présence dans l'eau potable lorsque les eaux souterraines ou de surface sont utilisées comme sources [32].

Chaque produit chimique se comporte différemment dans l'environnement en raison de ses propriétés physicochimiques, il est donc difficile d'étudier leur impact lors de leur rejet dans l'environnement. Notamment, l'exposition à plusieurs polluants, même à faible dose, en même temps, peut induire un effet cocktail. Néanmoins, il existe un grand nombre d'études qui révèlent les effets des polluants émergents et/ou persistants sur l'environnement et la santé humaine. Le système endocrinien peut être affecté par plusieurs produits chimiques, dits perturbateurs endocriniens, tels que les œstrogènes (naturels et synthétiques), les androgènes naturels, certains pesticides, les phtalates et les bisphénols A [3]. Certains composés peuvent s'accumuler dans les tissus adipeux et provoquer, par la suite, des effets néfastes sur les organismes comme par exemple des problèmes de reproduction chez les poissons, les oiseaux

et les mammifères, des changements dans le système immunitaire des mammifères marins ou encore la féminisation des poissons mâles [25], [33]. L'être humain peut également être affecté par les polluants émergents en se retrouvant exposé à ces derniers à travers l'eau potable ou encore la chaîne alimentaire. Certaines études ont montré que l'exposition à ces contaminants peut causer des risques d'augmentation de la fréquence du cancer du sein ou de l'endométriose chez les femmes et du cancer des testicules et de la prostate chez les hommes [3].

III.2.2. Les principales méthodes d'extractions des polluants des eaux

La complexité des échantillons et la présence des molécules à analyser à l'état de traces fait qu'une étape d'extraction est nécessaire afin de purifier et concentrer les composés d'intérêt de la matrice. Dans ce qui suit, les techniques les plus utilisées vont être présentées.

III.2.2.1. L'extraction liquide-liquide (LLE)

L'extraction liquide-liquide est réalisée en ajoutant un solvant organique à la phase liquide d'origine dans laquelle se trouve les composés d'intérêt que l'on souhaite extraire. Cette méthode a été souvent utilisée pour l'extraction des polybromodiphényléthers (PBDE) et des perturbateurs endocriniens. L'extraction des PBDE à partir des eaux naturelles en utilisant la LLE et la GC-MS a permis d'atteindre des LOD entre 0,008 et 1,2 [34] ng/L ; 0,007 et 0,023 ng/L [35] en utilisant le dichlorométhane comme solvant d'extraction. Cependant, c'est une méthode qui est chronophage, coûteuse et qui nécessite l'utilisation de grands volumes de solvants organiques. La miniaturisation de la procédure LLE a suscité un grand intérêt en vue de réduire la consommation de solvant. Parmi les différentes techniques présentant un potentiel analytique élevé, la microextraction en goutte unique (SDME) et la microextraction dispersive liquide-liquide (DLLME) sont les plus fréquemment utilisées [36].

III.2.2.2. L'extraction en phase solide (SPE)

Cette technique est la plus utilisée pour l'extraction des polluants à l'état de traces des eaux. Le principe de base de la SPE est comparable à celui de la chromatographie liquide. Il consiste en l'utilisation d'une colonne ou d'une cartouche, remplie d'une phase solide constituée d'un adsorbant ou d'un absorbant, dans laquelle l'échantillon est percolé. Les composés ciblés sont le plus souvent retenus sur la phase solide par absorption en fonction du coefficient de partage. Des lavages avec un solvant ou un mélange de solvants peu éluant sont effectués afin d'éliminer les composés indésirables et par la suite l'utilisation d'un solvant très éluant permet d'éluer les composés d'intérêt (Figure 34). Cette technique présente plusieurs avantages tels que : la diminution de la quantité de solvants utilisée, des taux de récupération élevés, la réduction du temps d'analyse, l'automatisation de la méthode et la possibilité de couplage en ligne avec

l'analyse chromatographique. L'extraction en phase solide a été utilisée pour l'extraction de différents polluants tels que les PBDE, les perturbateurs endocriniens, les pesticides, les HAP, les produits pharmaceutiques et les produits de soin personnel (PPSP) [3].

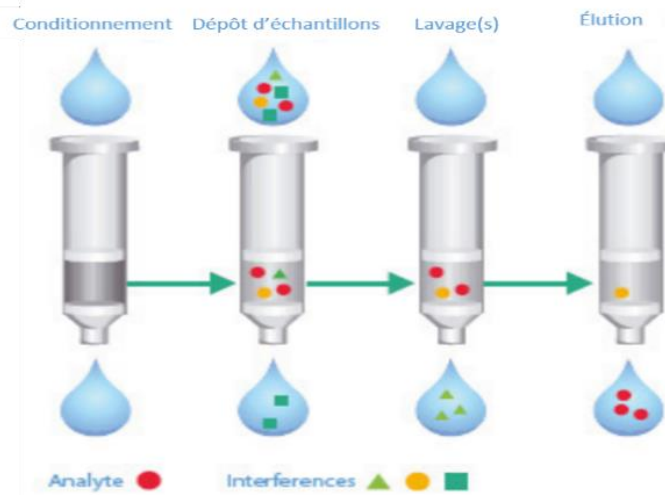


Figure 34 : Les étapes principales de l'extraction en phase solide [37]

Depuis son apparition, de nombreuses phases solides ont été développées permettant de réaliser des extractions ciblées d'un grand nombre de composés de natures chimiques différentes. Le support solide le plus utilisé en SPE pour l'extraction des perturbateurs endocriniens et des PPSP est la phase Oasis HLB (Waters, USA). Il a également été utilisé pour l'extraction de certains polluants organiques tels que les herbicides, les pesticides, les alkylphénols, le biphenol A et les nitrosamines dans des échantillons d'eaux naturelles. La silice greffée par une chaîne octadécylsilane (C_{18}) a également été utilisée pour l'extraction des polluants à partir des eaux naturelles et des eaux usées comme par exemple les produits pharmaceutiques [38], les filtres UV et les pesticides [39].

Le besoin de méthodes d'extraction de composés à l'état de traces, plus rapides, plus sensibles, plus sélectives et consommant moins de solvants a conduit au développement d'autres méthodes de préparation d'échantillon sans solvant. Certaines de ces méthodes vont être décrites dans la suite de ce manuscrit.

III.2.2.3. La micro-extraction en phase solide (SPME)

La SPME est une technique d'extraction qui permet d'extraire et de concentrer les composés d'intérêt (volatils et semi-volatils) avant l'analyse, grâce à une fibre enrobée d'une phase stationnaire qui a été introduite par Pawliszyn *et al.* en 1990 [40]. C'est une méthode de préparation de l'échantillon simple, rapide, efficace et qui ne nécessite pas l'utilisation de solvant. Il existe deux modes d'extraction, soit dans le liquide soit dans l'espace de tête d'un

flacon (HSSPME). Les composés sont ainsi adsorbés ou absorbés sur la fibre SPME puis desorbés thermiquement directement dans l'injecteur lorsque cette technique est couplée à la CPG. Il existe différents revêtements pour les fibres SPME, les plus courants sont en PDMS, en acrylate, un mélange de deux phases stationnaires DVB/PDMS ou encore Carboxen®.

La HSSMPE a été utilisée pour extraire les parabènes, le triclosan ou encore les phénols à partir d'échantillons d'eaux usées et naturelles par GC-MS/MS et des LOD entre 4 et 21 pg/L ont pu être obtenues [41]. Cependant la fibre utilisée est coûteuse, fragile et a une durée de vie limitée.

III.2.2.4. L'extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE)

L'extraction par sorption sur barreau magnétique a été introduite par Baltussen *et al.* [42] en 1999. Les barreaux utilisés sont recouverts d'une couche de polymère (PDMS majoritairement) sur laquelle les composés d'intérêt vont être absorbés. Les composés sont ensuite désorbés soit par voie liquide ou par voie thermique. Grâce à la quantité plus importante de polymère mise en jeu, cette technique a permis d'améliorer les taux de récupération, d'augmenter la capacité d'échantillonnage ainsi que la sensibilité qui permet une détection à des niveaux inférieurs au ppm.

III.2.2.4.1. Principe

En partant du principe que les coefficients de partage entre le PDMS et l'eau ($K_{PDMS/W}$) sont proportionnels aux coefficients de partage octanol-eau ($K_{O/W}$), l'Équation 23 suivante peut être écrite :

$$\text{Équation 23} \quad K_{O/W} \approx K_{PDMS/W} = \frac{C_{SBSE}}{C_W} = \frac{m_{SBSE}}{m_W} \times \frac{V_W}{V_{SBSE}}$$

Avec C_{SBSE} la concentration du soluté dans la phase PDMS du barreau SBSE et C_W la concentration du soluté dans la phase aqueuse, m_{SBSE} et m_W , les masses de soluté dans la phase PDMS et dans la phase aqueuse, respectivement et V_{SBSE} et V_W , les volumes de la phase PDMS et de la phase aqueuse, respectivement.

Avec le rapport de phase β qui est égal à V_W/V_{SBSE} , l'Équation 23 peut être réécrite selon l'Équation 24 :

$$\text{Équation 24} \quad \frac{K_{O/W}}{\beta} = \frac{m_{SBSE}}{m_W} = \frac{m_{SBSE}}{m_0 - m_{SBSE}}$$

Avec m_0 la quantité initiale de soluté présente dans l'échantillon d'eau.

L'Équation 24 peut être transformée afin de pouvoir calculer le rendement d'extraction (R) selon l'Équation 25 :

$$\text{Équation 25 } R = \frac{m_{SBSE}}{m_0} = \frac{\left(\frac{K_{O/W}}{\beta}\right)}{1 + \left(\frac{K_{O/W}}{\beta}\right)}$$

D'après l'Équation 25, les deux paramètres qui influencent le rendement d'extraction en SBSE sont le coefficient de partage $K_{O/W}$ et le rapport de phase β . En effet, les rendements d'extraction sont élevés lorsque le rapport de phase est faible et $K_{O/W}$ est élevé. Pour comparer cette méthode avec la SPME, sachant que le volume d'une fibre est généralement de 0,5 μL et que le plus petit volume pour un barreau BSE est de 24 μL , les rendements en SBSE seront beaucoup plus élevés en SBSE qu'en SPME (Figure 35). En effet, pour un volume d'extraction de 10 mL, des rapports de phase 50 fois plus élevés sont obtenus pour la SPME par rapport à la SBSE.

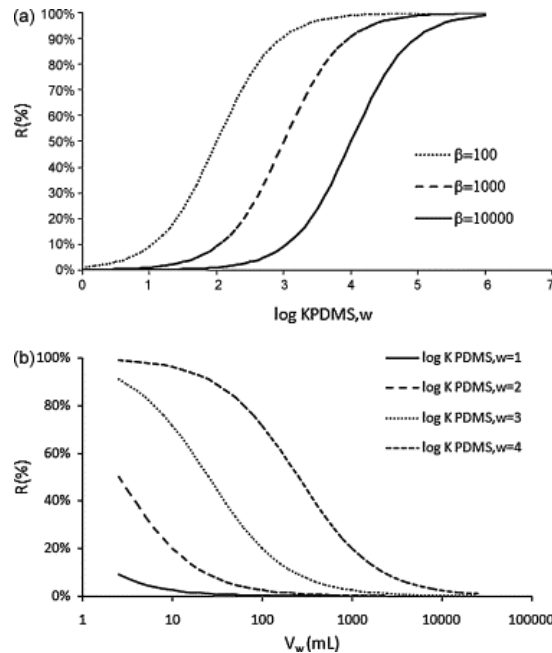


Figure 35 :Rendement théorique en fonction de (a) $\log K_{PDMS,w}$ et (b) le volume de la phase aqueuse [43]

III.2.2.4.2. Étapes de la méthode SBSE

III.2.4.2.2.1. L'extraction

Dans cette première étape, le barreau revêtu de polymère est, soit introduit directement dans la solution aqueuse (mode immersion) soit placé au-dessus de la phase aqueuse en mode espace de tête (HSSE) (Figure 36).

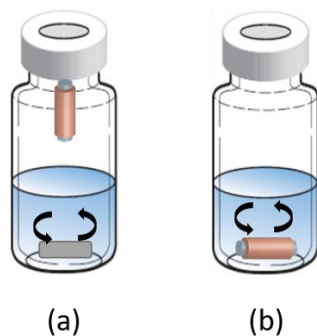


Figure 36 : Procédure d'extraction par sorption sur barreau magnétique (a) mode HSSE (b) mode immersion.

Dans le cas du mode immersion le barreau est placé dans un flacon contenant l'échantillon liquide, puis agité pendant un temps donné. Après l'extraction, le barreau est retiré puis rincé avec de l'eau ultrapure et séché à l'aide d'un papier absorbant avant l'étape de désorption. La majorité des études reportées dans la littérature a été réalisée en mode immersion. Dans le mode HSSE, le barreau revêtu est suspendu dans l'espace de tête du flacon et est donc mis en contact avec la phase vapeur de l'échantillon. Une agitation de la phase liquide est généralement appliquée afin de diminuer le temps d'équilibre. Malgré la bonne sélectivité de cette approche, on retrouve peu d'études utilisant le mode HSSE dans la littérature en raison des difficultés expérimentales (maintien de barreau dans l'espace de tête).

III.2.2.4.2.2. L'étape de désorption

L'étape d'extraction est directement suivie par une étape de désorption qui peut être réalisée avec un solvant ou de manière thermique.

i) Désorption thermique (TD)

Dans la majorité des applications SBSE, c'est la désorption thermique qui est privilégiée car elle est couplée à une analyse en GC, ce qui permet l'introduction directe des solutés extraits sans avoir besoin d'utiliser de solvant organique. Une unité de désorption thermique (TDU), composée de deux systèmes de vaporisation à température programmable, est nécessaire afin de réaliser cette étape. Le premier élément est un thermodésorbeur chauffé permettant de désorber les solutés du barreau, tandis que le second est un injecteur PTV qui est maintenu à froid afin de focaliser les solutés avant de les injecter dans la colonne GC. La focalisation cryogénique augmente considérablement la sensibilité car elle permet de diminuer la largeur des pics chromatographiques ; cependant, la TD est limitée aux composés volatils, semi-volatils et thermiquement stables [44].

ii) Désorption liquide (LD)

Dans ce mode de désorption, le barreau est placé dans un volume faible de solvant ou un mélange de solvants (compatible avec le polymère du barreau) durant un temps donné, afin de garantir l'extraction des solutés par le solvant. Le méthanol (MeOH) et l'acétonitrile (ACN) ou le mélange des deux sont les solvants les plus couramment utilisés. La désorption liquide peut être combinée avec la GC mais elle est plus souvent utilisée pour des analyses en chromatographie liquide. Elle est généralement utilisée pour l'extraction des composés peu volatils, thermolabiles ou de polarités intermédiaires [45].

III.2.2.5. Facteurs influençant l'extraction

L'optimisation de la méthode d'extraction repose sur différents paramètres, qui seront détaillés, pour les plus importants d'entre eux, dans la suite du manuscrit.

- Le pH de l'échantillon : il est souvent ajusté pour obtenir des composés majoritairement sous leur forme non ionisée et ainsi augmenter le rendement d'extraction. Néanmoins, le pH doit être compris entre 2 et 8 pour éviter la dégradation du revêtement de PDMS [46].
- L'ajout de sels : ils sont ajoutés dans le but d'augmenter la force ionique de l'échantillon. Cependant, l'ajout de sel doit être optimisé en fonction des composés d'intérêt, car il a été observé que pour les composés apolaires, l'ajout de sel diminue le rendement d'extraction contrairement aux composés polaires pour lesquels le rendement d'extraction augmente.
- La température d'extraction : l'augmentation de la température d'extraction permet d'atteindre l'équilibre d'extraction plus rapidement. La plupart des études ont observé une augmentation des rendements d'extraction jusqu'à 40-60 °C et une diminution à des températures plus élevées (70 °C). Cependant, une augmentation du rendement d'extraction a été observée lors de l'analyse des HAP à 70 °C [47].
- La vitesse d'agitation : elle a été étudiée car elle permet d'accélérer l'établissement de l'équilibre d'extraction. Certains auteurs ont trouvé que le rendement maximum pouvait être atteint pour des vitesses d'agitation aux environs de 500-750 rpm et qu'au-delà, l'effet est négligeable [48].
- Le temps d'extraction : c'est l'un des paramètres les plus importants qui permet d'atteindre l'équilibre et il est généralement déterminé après optimisation des paramètres précédents. Travailler à l'équilibre permet d'avoir les meilleures sensibilités pour des conditions opératoires données et améliorer la répétabilité de la méthode.

III.2.2.6. Les limites de la SBSE : Exploration de solutions potentielles

L'extraction par sorption sur barreau magnétique est largement utilisée dans différentes applications environnementales, biomédicales et alimentaires, néanmoins, elle présente certaines limitations.

La principale limitation est liée au revêtement du barreau. En effet, jusqu'à présent les principaux barreaux SBSE qui sont commercialisés sont revêtus avec une phase apolaire, le PDMS même si on peut également trouver des revêtements en PEG ou encore en polyéther sulfone (PES). L'extraction des composés polaires ($\text{Log}K_{o/w} < 3$) est donc limitée voire nulle avec ce type de revêtement. Différentes solutions ont été proposées pour surmonter cet inconvénient majeur et augmenter les rendements d'extraction tout en gardant le principe de la technique. Parmi les solutions proposées, on retrouve :

- La dérivation de l'échantillon avant l'extraction [49].
- Les barreaux qui combinent deux phases avec des capacités différentes (PDMS/Carbone) [50].
- L'extraction SBSE par solvant assisté (SA-SBSE) où le PDMS du barreau est gonflé en utilisant un solvant afin de modifier la polarité de la phase [51].
- La modification du rapport de phases en réalisant l'extraction SBSE tout en congelant l'échantillon du bas vers le haut (ICECLES) ce qui permet la congélation de l'eau pure et la concentration des composés dans la solution restante [52].
- La multi-SBSE qui utilise plusieurs barreaux (avec différents polymères) disposés au fond et sur les parois intérieures du flacon qui sont par la suite désorbés simultanément, permettant ainsi d'élargir la gamme de composés extraits [53].
- Le développement de nouveaux barreaux revêtus avec des polymères ayant une plus grande affinité avec les composés polaires. Cette dernière sera présentée plus en détails dans la partie qui suit.

III.2.2.6.1. *Nouvelles phases développées pour la SBSE*

La préparation de nouveaux revêtements SBSE de différentes polarités fait face à plusieurs problèmes. Le revêtement doit avoir une bonne stabilité physique/chimique et doit avoir une épaisseur relativement importante pour augmenter les rendements d'extraction. Les méthodes les plus couramment utilisées pour réaliser les revêtements sont la technique sol-gel, la polymérisation, l'adhésion et la préparation de monolithes. On retrouve également d'autres

méthodes récemment développées telles que l'électrodéposition, l'auto-assemblage et l'électrofilage [54]. Pour améliorer les performances d'extraction, de nombreux matériaux ont été introduits et testés comme revêtements des barreaux.

Les matériaux à base carbone ont été largement utilisés comme adsorbants pour l'extraction en phase solide. Ils présentent une bonne stabilité thermique, une grande surface spécifique et une forte hydrophobicité.

- Le graphène a été introduit dans le revêtement des barreaux en SBSE par différentes méthodes telles que la méthode sol-gel et la polymérisation électrochimique. Des revêtements stables et résistants ont pu être obtenus. Zhang *et al.* [55] ont réussi à réaliser un revêtement multicouche à base de graphène sur un barreau en polytétrafluoroéthylène (PTFE) après la fonctionnalisation de la surface avec de la polydopamine. Les barreaux préparés ont montré une bonne stabilité après traitement vis-à-vis des solvants organiques et des solutions acides et basiques mais aussi une bonne résistance aux températures élevées jusqu'à 300 °C. Il a été utilisé pour l'extraction des HAP et des rendements d'extraction entre 18 et 62% ont été obtenus, toutefois l'extraction était lente (2 h pour atteindre l'équilibre).
- L'oxyde de graphène a également été utilisé comme revêtement en SBSE ; il a été déposé sur un barreau en verre par la méthode sol-gel et il a été appliqué à l'extraction de l'amphétamine et de la méthamphétamine à partir d'un échantillon d'urine en moins de 20 minutes [56]. En raison de la présence de nombreux atomes d'oxygène, la plupart des chercheurs ont combiné l'oxyde de graphène avec des polymères organiques afin de préparer des revêtements plus stables et plus performants vis-à-vis des composés polaires [57], [58].
- Les nanotubes de carbones (NTC) et les NTC magnétiques ont également été utilisés pour la préparation des revêtements pour la SBSE par la méthode sol-gel ou par adhésion [59], [60]. Leur structure tubulaire offre une grande surface spécifique hydrophobe qui permet d'augmenter le rendement d'extraction des composés apolaires. La modification de la surface avec des groupements amines, carboxyles et PEG permet d'obtenir des revêtements NTC/polymères avec des groupements actifs en surface et ainsi augmenter le rendement d'extraction des composés polaires [61]–[63].

D'autres types supports ont également été testés comme revêtements en SBSE tels que :

- Les polymères de coordination (MOF : Metal-Organic Frameworks) sont des matériaux constitués d'un ion métallique lié à plusieurs des ligands organiques formant ainsi une

structure tridimensionnelle. Combinés avec d'autres matériaux (zéolite à squelette imidazole ZIF), ils présentent différentes propriétés, parmi celles-ci on retrouve une structure poreuse uniforme, des groupements fonctionnels nombreux et une grande stabilité thermique et mécanique. Les revêtements sont réalisés par la méthode sol-gel, par liaisons chimiques *in-situ*. Des barreaux PDMS/MIL-100(Fe) préparés par la méthode sol-gel ont permis d'augmenter la surface spécifique et le nombre des sites d'adsorption et ainsi d'améliorer significativement le rendement d'extraction des herbicides triazines par rapport à ceux obtenus avec un revêtement en PDMS [64].

- Les polymères monolithiques macroporeux : ce sont des structures qui présentent une bonne perméabilité, une bonne stabilité physique et chimique et une facilité de modification qui permet de préparer des revêtements avec des capacités d'adsorption élevées. De plus, la sélection d'un monomère fonctionnel adéquat permet d'augmenter la polarité du revêtement. Un revêtement à base de divinylpyridine (DVP) et diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) a été synthétisé pour l'analyse SBSE-HPLC-UV du diazépam et du nordazépam dans le plasma humain [65].
- Les polymères organiques poreux (POF) : ils présentent une grande surface spécifique, une bonne stabilité thermique et une structure poreuse riche. Un revêtement PMDS/CTF-1 a été préparé avec une épaisseur de 200 μm [66]. Le barreau préparé a montré de bons rendements d'extraction vis-à-vis des phénols et il a pu être réutilisé plus de 50 fois. Cependant, l'application des POF en SBSE reste encore limitée.
- Les polymères à empreintes moléculaires (MIP) : ils ont une capacité de reconnaissance sélective et spécifique vis-à-vis des molécules ciblées. Un revêtement spécifique de barreaux a été préparé par polymérisation *in-situ* pour l'extraction de la mélamine en utilisant la cypromazine comme modèle virtuel [67]. Le barreau préparé a été utilisé pour l'analyse quantitative de la mélamine dans des aliments en HPLC-UV. La mélamine a pu être extraite à partir d'un échantillon complexe avec une bonne sensibilité et spécificité (LOD : 0,54 $\mu\text{g/L}$).

Le *Tableau 8* regroupe certains matériaux utilisés comme revêtement pour la SBSE suivie d'analyse en GC et GC-MS.

Tableau 8 : Applications de certains matériaux comme revêtement en SBSE-GC-MS.

<i>Base du revêtement</i>	<i>Revêtement</i>	<i>Méthode de revêtement</i>	<i>Composés ciblés</i>	<i>Matrices</i>	<i>Rdt %</i>	<i>Nbr de réutilisation</i>	<i>Réf</i>
	Nano composite à base de graphène linéaire	Croissance <i>in-situ</i>	Acide aminé	Camellia chrysantha Gain de chia	/	/	[68]
	Feuille de graphène carboxylique/polylumino	Électropolymérisation	β2 agonistes	Viande de porc	85,5-94,2	30	[69]
	HDL/ Graphene hybride	/	Pesticides organochlorés	Urine	84,2-100,2	/	[70]
	Oxyde de graphène	Sol-gel	Amphétamine et méthamphétamine	Urine	99,5-99,7	/	[56]
Carbone	Oxyde de graphène/ polyamide	/	Pesticides organophosphorés (OPP)	Jus de fruit Légumes	82-95,6	25	[58]
	Nanotube de carbone	Sol-gel	OPP	Eau	67-84	50	[60]
	Monolithe à imprégnation moléculaire sur Nanotube de carbone	Monolithique	Herbicides triazines	Thé et menthe poivrée	74-122	/	[71]
	Microsphère de silice C18 poreuses	Chargé dans une fibre creuse en membrane microporeuse	Ester d'acide phtalique	Sédiment, eau souterraine, pomme de terre, pomme, lait et urine de vache	64,9-112,6	/	[72]

MOF	ZIF-8	Adhésion	Phtalates	Nourriture infantile	72-100	120	[73]
	MIL-101-Cr-NH ₂	Sol-gel	OPP	Eau naturelle	80-115	50	[74]
	MOF-5(Fe)	Adsorption magnétique	Polychlorobiphényles PCB	Poisson	94,3-97,5	60	[75]
	Aptamer-MOF-5	Électrodéposition	PCB	Poisson	89,2-97,1	/	[76]
Autres	PAN/PDMS	Electrofilage	HAP	Bière sans alcool	94-98	/	[77]
	PSA/PVC	Croissance in-situ	Pesticide	Tomate	90-99	/	[78]
	MMT/PANI/PA	/	OPP	Légume et jus de fruit	80-99,7	/	[79]
	MMT/PPy/N6 NC	/	OPP	Eau de rivière	80,3-95,3	25	[80]
	Acide COFe ₂ O ₄ @oleic MNPs	Dépôt physique	Filtre UV	Sable côtier	91-110	/	[81]
	Silice mésoporeuse SBA-15 fonctionnalisée avec 4-phényl-1,2,3-triazole	/	Phénols	Eau usée	88,5-99,2	/	[82]
	CDD	Par immersion	Perturbateurs endocriniens	Eaux	83,2-98,7	/	[83]
	Aptamère hyper ramifié (AuMNPs @ HB-Apt)	/	PCB	Terre	90,4-96,4	/	[84]

PANI : polyaniline ; PA : polyamide ; PVC : polyvinyle chloride ; PSA : amine primaire secondaire ; MMT : montmorillonite ; MNP : nanoparticule magnétique ; CDD : cyclododécane ; PAN : polyacrylonitrile ; HDL : Hydroxyde double lamellaires

III.3. Analyse et quantification des polluants émergents et/ou persistants en GC

La détermination de la présence des polluants émergents dans les différents environnements aquatiques nécessite le choix d'une technique de séparation sensible et sélective. Différentes méthodes sont employées, les plus couramment utilisées restent la chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie en phase liquide couplées à la spectrométrie de masse (MS) ou à la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS). Le choix de la technique repose généralement sur les propriétés physico-chimiques des composés ciblés. Néanmoins, l'analyse non-ciblée et à l'état de traces nécessite l'utilisation d'un spectromètre de masse à haute résolution tel que l'analyseur à temps de vol (TOF) ou l'analyseur MS-OrbitrapTM pour l'identification des composés.

III.3.1. Couplage GC/MS

La chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse équipé d'un analyseur quadripolaire représente le couplage le plus utilisé en spectrométrie de masse à basse résolution. Cela est dû principalement à son coût d'acquisition peu élevé, sa facilité de maintenance et sa vitesse de balayage satisfaisante pour des analyses de routine. Cependant, pour l'identification de composés inconnus, il est essentiel de travailler avec des analyseurs à haute résolution. Au cours des travaux de thèse, nous avons utilisé un analyseur OrbitrapTM et dans la partie qui va suivre, les principes fondamentaux de cet analyseur seront détaillés.

III.3.1.1. Sources d'ionisations

La source d'ionisation représente la partie du spectromètre de masse où les ions gazeux sont produits à partir des molécules éluées à la sortie de la colonne. Etant donné que la nature de la source dépend de l'état physique des composés à analyser, et qu'en chromatographie en phase gazeuse les composés arrivent dans la source à l'état gazeux, on retrouve deux sources principales d'ionisation : l'ionisation électronique (EI) et l'ionisation chimique (CI).

L'ionisation électronique est la plus utilisée puisque c'est une technique universelle (la quasi-totalité des molécules sont ionisables). Le chauffage d'un filament métallique (tungstène ou rhénium, le plus souvent) libère des électrons qui sont accélérés par une différence de potentiel de 70 V, leur procurant une énergie cinétique de 70 eV. Par la suite, le faisceau d'électrons produit bombarde les molécules et l'impact entre les deux permet d'arracher un électron à la molécule pour former un ion radicalaire M^+ . L'énergie acquise par l'ion M^+ lui procure une grande énergie interne qui conduit le plus souvent à une fragmentation spontanée en ions de rapport m/z appelées « ions-fragments ». À 70 eV, les spectres sont très reproductibles sur

différents appareils ce qui a permis de construire des bases de données regroupant des spectres de référence de plusieurs dizaines de milliers de composés.

L'ionisation chimique est plus sélective car elle dépend de l'affinité protonique des molécules vis-à-vis du gaz réactant. Elle ne permet pas l'ionisation de toutes les molécules éluées et elle est souvent utilisée en complément de l'EI. Le mode d'ionisation est qualifié de « doux » comparé à l'EI, les ions MH^+ sont générés par la réaction des ions produits par l'ionisation d'un gaz réactif et les molécules arrivant dans la source. L'énergie interne de l'ion MH^+ est moins importante et donc permet à la molécule de moins se fragmenter. Contrairement à l'EI où le spectre obtenu fournit des informations structurales mais sans certitude de la présence de l'ion moléculaire, la CI informe presque toujours sur l'ion moléculaire. Ainsi, le regroupement des informations obtenues en CI et en EI fournit des informations complémentaires qui permettent de faciliter l'identification des molécules.

III.3.1.2. Analyseur Orbitrap™

L'analyseur Orbitrap™ est considéré comme l'un des analyseurs les plus récents, néanmoins le principe remonte à 1923, lorsque Kingdon [85] a introduit le principe du piégeage orbital. Dans ses études, un potentiel électrique appliqué à l'intérieur d'un cylindre métallique permet la formation d'ions qui sont par la suite guidés par un fil chargé électriquement le long du cylindre. Plus l'ion a une vitesse tangentielle importante, plus il reste longtemps en orbite autour du fil chargé. D'autres expériences ont été menées au cours du demi-siècle qui a suivi démontrant la faisabilité du piégeage des ions par un champ électrique [86], mais son intérêt pour une utilisation en spectrométrie de masse n'avait pas encore été établi. Des années plus tard, grâce aux progrès réalisés dans le domaine de l'optique des particules chargées, des champs électriques applicables aux expériences de spectrométrie de masse ont pu être développés. Ce type de champs a été appliqué dans différentes études mais les résultats n'étaient pas satisfaisants. Makarov, dans ses travaux a amélioré le système [87]. Contrairement aux études précédentes, il a remplacé l'électrode centrale, qui jusque-là n'était qu'un fil mince, par une électrode métallique massive et les électrodes extérieures du piège sont fabriquées à l'identique et s'accordent à la forme de l'électrode centrale. Une électrode supplémentaire (le déflecteur) a été ajoutée pour permettre l'injection des « paquets » d'ions afin de minimiser la perte. Dans ce système, le spectre de masse est obtenu par la transformée de Fourier du mouvement oscillatoire des ions, mesuré au cours du temps. D'autres avancées technologiques ont été nécessaires afin de rendre l'analyseur Orbitrap™ utilisable. La plus importante a été le développement d'un

dispositif externe de stockage des ions permettant leur injection de manière pulsée [88], [89]. La commercialisation de l'analyseur Orbitrap™ a débuté à partir de 2005.

III.3.1.3. Principes fondamentaux de l'analyseur Orbitrap™

III.3.1.3.1. Structure du piège

L'Orbitrap™ se compose de trois électrodes. Deux électrodes parallèles, espacées d'environ 100 μm, en forme de coupe et une troisième électrode centrale, en forme de broche. La forme des électrodes permet de produire un champ électrique quadro-logarithmique (Figure 37) [90] :

$$\text{Équation 26 } U(r, z) = \frac{k}{2} \left(z^2 - \frac{r^2}{2} \right) + \frac{k}{2} (R_m)^2 \cdot \ln \left[\frac{r}{R_m} \right] + C$$

Avec r et z : les coordonnées cylindriques ($z=0$ étant le plan de symétrie du champs), C : une constante, k : la courbe du champs et R_m : le rayon caractéristique.

La Figure 37 représente cette distribution du potentiel. Les lignes équipotentielles indiquent la forme des électrodes. Ce potentiel électrostatique ne présente pas de minimum, par conséquent, un ion initialement statique sera dirigé soit vers l'axe $r=0$ ou vers $r \rightarrow \infty$.

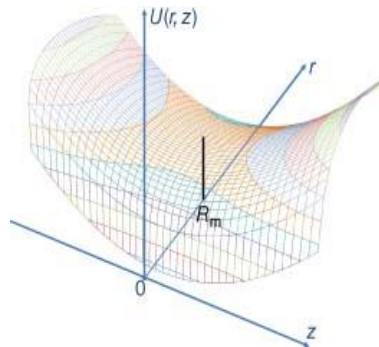


Figure 37 : Représentation tridimensionnelle du potentiel quadro-logarithmique (le potentiel diminue brusquement lorsque $r \rightarrow 0$) [87].

Pour ce qui est des ions mobiles, ce potentiel vient s'ajouter au potentiel centrifuge formé en raison de l'élan initial des ions (Équation 27).

$$\text{Équation 27 } U_{eff} = U(r, z) + E_0 \frac{r_0^2}{r^2}$$

Avec $E_0 = mv\phi^2/2$ l'énergie initiale, $v\phi$: la composante tangentielle initiale de vitesse et r_0 le rayon initial.

Il en résulte un changement radical de la distribution du potentiel (Figure 38). Un minimum se forme entre $r=0$ et $r=R_m$ (indiqué par une flèche) et les ions sont donc piégés dans ce « fossé ».

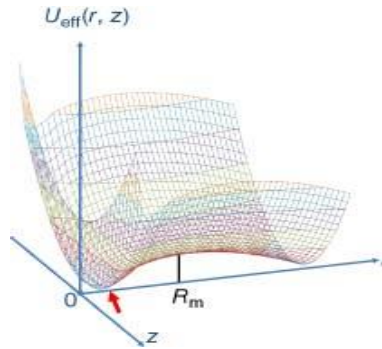


Figure 38 : Représentation tridimensionnelle du potentiel effectif formé par la distribution quadro-logarithmique du potentiel et du potentiel centrifuge (le minimum local à $r=0$ et à $r=R$ est indiqué par une flèche) [87].

III.3.1.3.2. Mouvement des ions piégés

Lorsque l'énergie appliquée par le champ électrique correspond à l'énergie d'oscillation de l'ion, il se déplace selon une trajectoire stable qui combine trois mouvements cylindriques [87]:

- Un mouvement de rotation autour de l'électrode centrale avec une fréquence de rotation ω_ϕ (fréquence de rotation angulaire) (Équation 28).

$$\text{Équation 28} \quad \omega_\phi = \omega \sqrt{\frac{\left(\frac{R_m}{R}\right)^2 - 1}{2}}$$

- Un mouvement radial avec une fréquence ω_r (fréquence d'oscillation radiale) entre le rayon minimum et le rayon maximum à l'intérieur du « fossé » (Équation 29).

$$\text{Équation 29} \quad \omega_r = \omega \sqrt{\left(\frac{R_m}{R}\right)^2 - 2}$$

- Des oscillations axiales le long de l'électrode centrale avec une fréquence ω (fréquence d'oscillation axiale) (Équation 30).

$$\text{Équation 30} \quad \omega = \sqrt{\frac{e}{(m/z)}} k$$

Avec e : charge élémentaire ($1,602 \times 10^{-19}$ C)

D'après les équations mathématiques précédentes, on déduit que seule la fréquence axiale est totalement indépendante des vitesses initiales et des coordonnées des ions. Ainsi, seule la fréquence axiale peut être utilisée pour déterminer les rapports m/z .

III.3.1.3.3. Piégeage des ions dans l'Orbitrap™

La source d'ions doit être située à l'extérieur de l'analyseur car aucune source existante n'est capable de générer des ions stables directement dans l'Orbitrap™. Le piégeage des ions à partir

de la source s'effectue selon le principe de « compression électrodynamique » [90]. Afin que les ions pénètrent dans le piège, une augmentation constante du champ électrique est appliquée. Les électrodes extérieures restent à un potentiel fixe, tandis que le potentiel de l'électrode centrale est réduit. Une fois les ions entrés dans le piège, ils ne peuvent pas s'en échapper car le potentiel de piégeage évolue pour former une barrière de potentiel répulsif. Le temps de montée du champ est choisi de sorte à assurer la plus large gamme d'ions de rapport m/z piégés. Lorsque les ions atteignent le rayon R (équidistant de l'électrode centrale et des électrodes externe) l'entrée des ions (par compression électrodynamique) est arrêtée, et la tension de l'électrode centrale est stabilisée pour éviter la dérive de masse pendant la détection.

III.3.1.3.4. Détection des ions

La mesure du courant entre les électrodes externes permet de détecter directement les fréquences d'oscillations axiales (Figure 39). Comme les paquets d'ions oscillent de manière harmonique le long de l'axe, une différence de courant entre les électrodes est détectée puis amplifiée sur une large gamme de fréquences. Cette différence est numérisée et soumise à une transformée de Fourier qui convertit le signal au cours du temps en un spectre de masse (intensité en fonction de m/z) [91]. La mesure du courant et sa technique d'amplification fonctionnent de la même manière que les analyseurs de types FT-ICR, ce qui permet d'obtenir une sensibilité et un rapport Signal/Bruit similaires à ce type d'analyseur. Néanmoins, de par la dépendance de la racine carrée propre au champ électrique, pour les rapports m/z supérieurs à 1000, l'OrbitrapTM peut fournir une meilleure résolution que l'analyseur FT-ICR.

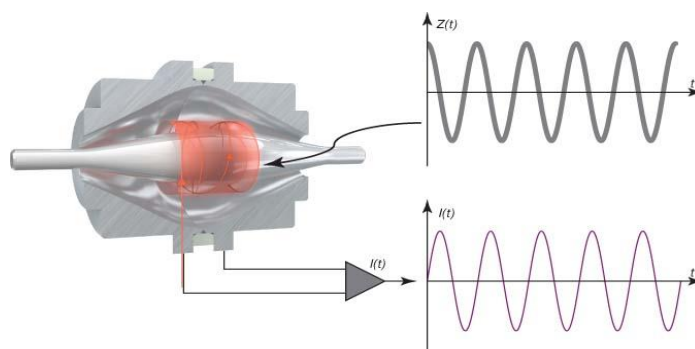


Figure 39 : Détection du courant à l'aide d'électrodes externes et d'un amplificateur différentiel [87]

III.3.1.3.5. Fragmentation à l'intérieur de l'analyseur OrbitrapTM

Les ions piégés dans l'OrbitrapTM ont des énergies de l'ordre du keV. La fragmentation des ions se produit par collision avec le gaz résiduel et leur fréquence est inversement proportionnelle à la pression du gaz. L'application pulsée d'un laser peut être un autre moyen de fragmenter les ions. La fragmentation d'un ion en mouvement produit des fragments ayant la même vitesse.

Comme leur énergie est proportionnelle à leur rapport m/z , les trajectoires deviennent très elliptiques. De ce fait, les fragments de faibles masses (dont le m/z est généralement inférieur à 30-50% de celui de l'ion précurseur) s'échouent sur l'électrode centrale et les fragments d'état (avec un rapport m/z au-dessus de 50 % de l'ion précurseur) s'échouent sur les électrodes extérieures. Cet effet explique la différence de l'abondance relative des ions observée parfois entre l'analyseur Orbitrap™ et l'analyseur quadripolaire.

III.3.1.3.6. Aperçu des principaux paramètres analytiques de l'analyseur de masse Orbitrap™

L'Orbitrap™ permet d'atteindre une résolution de plusieurs centaines de milliers et une bonne stabilité [92]. Des erreurs de masse <1 ppm peuvent être obtenues avec l'étalonnage de l'Orbitrap™, néanmoins, elles ne sont fiables que pour une durée de 24 h principalement à cause des micro-variations de l'appareil et des effets de densité de charge développées précédemment. Une correction peut être possible par rapport aux ions présents dans la phase mobile comme par exemple les cyclosiloxanes en GC (« lock mass »). La fréquence d'acquisition du signal peut atteindre plusieurs dizaines de hertz et elle dépend de la résolution, plus le courant d'ions est mesuré longtemps, meilleure est la résolution mais avec une faible fréquence d'acquisition.

La transmission des ions dans la cellule d'accumulation et le piège Orbitrap™ via le potentiel électrique appliqué permet la détection de 30 à 50% des ions. Ce pourcentage est un ou deux ordres de grandeur de plus que celui des autres analyseurs de masse précises. Par ailleurs, ceci permet d'obtenir une bonne sensibilité.

III.3.1.4. Principe de détection de la masse précise

III.3.1.4.1. Aperçu des instruments basés sur l'analyseur Orbitrap™

Les difficultés techniques liées à la réalisation des analyses de fragments en MS/MS ou MSⁿ avec l'analyseur Orbitrap™ reste un inconvénient principal. Pour y remédier, l'Orbitrap™ est utilisé aujourd'hui comme la seconde partie d'un appareil hybride dont la première partie est un analyseur de masse capable de faire de la fragmentation. Le principe de cette configuration hybride consiste à réaliser une première sélection grâce au premier analyseur puis fragmenter les ions sélectionnés dans une cellule de collision puis l'Orbitrap™ permet de mesurer les masses des fragments avec précision. Il existe différents appareils hybrides de ce type où l'analyseur de masse en amont de l'Orbitrap™ peut être par exemple un piège à ions classique ou un quadripôle [93].

III.3.1.4.2. L'analyseur hybride quadripôle-Orbitrap™

En 2011, l'hybridation d'un quadripôle avec un Orbitrap™, qui combine les avantages des deux analyseurs, a été introduite sous l'acronyme commercial « Q-Exactive MS » (Figure 40). Le temps de switch très rapide du quadripôle permet à l'Orbitrap™ de sélectionner un ion de façon quasi-instantanée et de le fragmenter en cellule de collision sur une échelle de temps similaire. Ceci permet ainsi d'assurer la continuité du flux d'ions sortant dans la cellule de collision. Cette configuration permet de remplir d'ions la cellule de collision pendant que l'Orbitrap™ réalise la détection du paquet d'ions précédent [94]. Le quadripôle peut également fonctionner en mode SIM multiples et donc, pendant que le quadripôle filtre les ions souhaités, ces derniers et leurs fragments s'accumulent dans la cellule de collision. Ceci permet de générer un paquet d'ions qui doit être injecté de façon pulsée dans l'Orbitrap™ et par conséquent, le temps d'accumulation d'ions dans la cellule de collision et le temps de sélection des ions dans le quadripôle doivent être égaux au temps de détection par l'Orbitrap™. Cette condition limite la sensibilité quand le nombre d'ions ciblés dans le quadripôle est élevé.

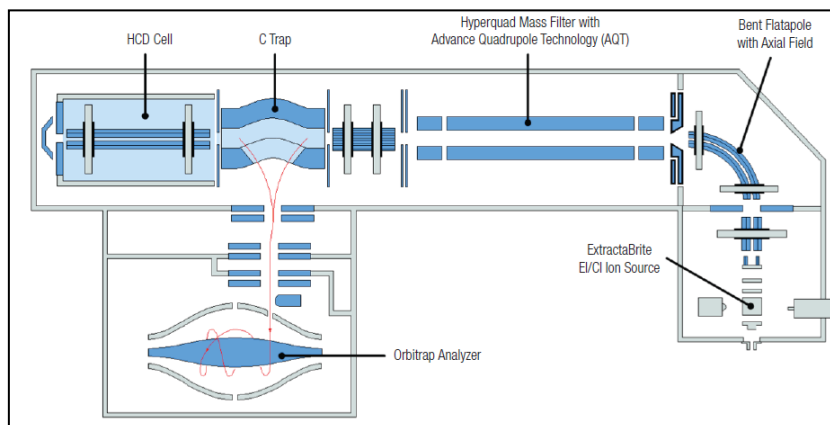


Figure 40 : Analyseur Q-Exactive (Thermo Scientific)[87]

III.3.1.5. Applications de l'Orbitrap™ pour l'analyse de polluants émergents

L'utilisation de la HRMS de type Orbitrap™ pour la détection des polluants émergents dans différentes matrices environnementales est récente. En général, l'analyse et la quantification des différents contaminants sont réalisées en utilisant des analyseurs de types quadripolaire en tandem ou TOF. Néanmoins, au cours de ces 5 dernières années, plusieurs études ont montré l'intérêt et l'apport de l'Orbitrap™ pour l'analyse des contaminants, notamment pour les analyses réalisées en mode « full scan » qui offre la possibilité de garder l'ensemble de l'information analytique.

Des analyses ciblées de 15 HAP, effectuées sur des eaux usées, basées sur la combinaison de la HS-SPME et de la GC-MS Orbitrap™, ont été réalisées avec succès et des analyses non-ciblées, ont permis de déterminer la présence de 51 polluants supplémentaires grâce à la sensibilité élevée de l'Orbitrap™ [95]. D'autres études similaires visant à évaluer les performances de l'Orbitrap™ pour l'analyse des contaminants dans différentes matrices environnementales ont démontré la faisabilité et l'efficacité de cette technologie en termes de sensibilité et de spécificité [95]–[100].

III.4.Elaboration de nouvelles phases pour la SBSE

Dans cette partie, l'objectif a été de développer un protocole permettant d'élaborer de nouveaux revêtements stables à base de liquides ioniques via le procédé sol-gel. Pour y parvenir, différentes étapes ont été nécessaires pour la réalisation d'un revêtement. Notre étude a commencé par la mise au point du procédé sol-gel par la réalisation des revêtements à base de PDMS sur des barreaux vierges. Leurs performances ont été comparées avec celles des barreaux SBSE en PDMS commercialisés.

III.4.1. Prétraitement des barreaux magnétiques vierges

Les principaux obstacles pouvant être rencontrés pour l'obtention d'un revêtement stable par le procédé sol-gel sont la rupture et/ou la fissuration du film déposé. Afin de limiter cela, une étape de prétraitement du barreau magnétique est nécessaire. Cette dernière sert à maximiser les groupements silanols sur la surface du barreau afin d'augmenter sa mouillabilité et la formation de liaisons covalentes entre le film et la surface du barreau pour avoir un revêtement stable. Des barreaux magnétiques vierges recouverts d'une couche en verre (Gerstel, Allemagne) de dimension (12 mm×5 mm) ont été utilisées pour réaliser les prétraitements suivis des revêtements.

Avant dépôt, le barreau magnétique vierge a été tout d'abord nettoyé avec de l'eau ultrapure et du DCM, respectivement afin d'éliminer les impuretés potentiellement présentes à la surface du barreau. Le barreau a été plongé dans une solution de NaOH à 1 mol/L pendant un temps donné pour pouvoir détruire les ponts siloxane (Si-O-Si). Par la suite, ce dernier a été rincé avec une solution de HCl à 0,1 mol/L pour neutraliser l'excès de NaOH et former les liaisons Si-OH et ainsi augmenter la mouillabilité de la surface. Pour finir, le barreau a été rincé avec de l'eau ultrapure puis placé dans un four à 60 °C où il a été séché pendant 3h. Différents temps de prétraitement avec le NaOH ont été étudiés et les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 41.

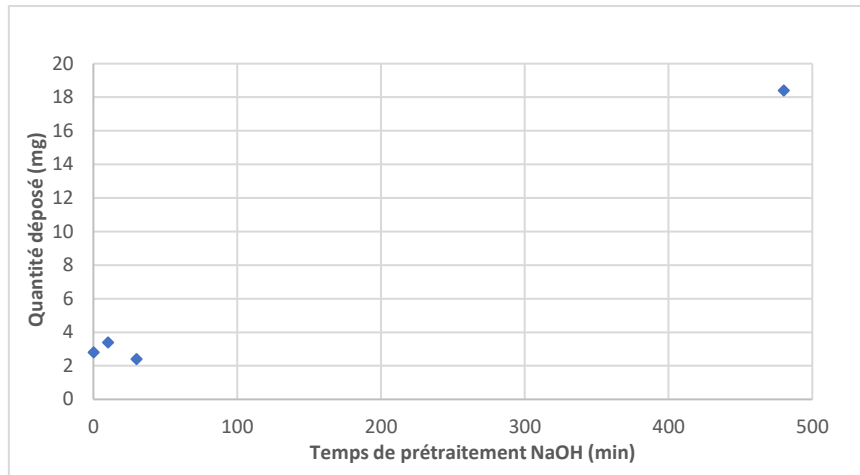


Figure 41 : Evaluations de la quantité de phase déposée en mg en fonction du temps de prétraitement réalisé avec le NaOH

D'après ce graphique, on peut constater que plus le temps de prétraitement avec le NaOH augmente, plus la quantité déposée sur le barreau par la méthode sol-gel (développé dans la partie **III.4.2**) est importante. Ainsi, d'après le graphique, le temps de prétraitement de 8 h a été retenu pour la suite de ces travaux.

Afin de vérifier l'état de surface et l'effet du prétraitement réalisé sur la surface des barreaux magnétiques, des images au microscope optique ont été réalisées sur les barreaux avant et après prétraitement (Figure 42).

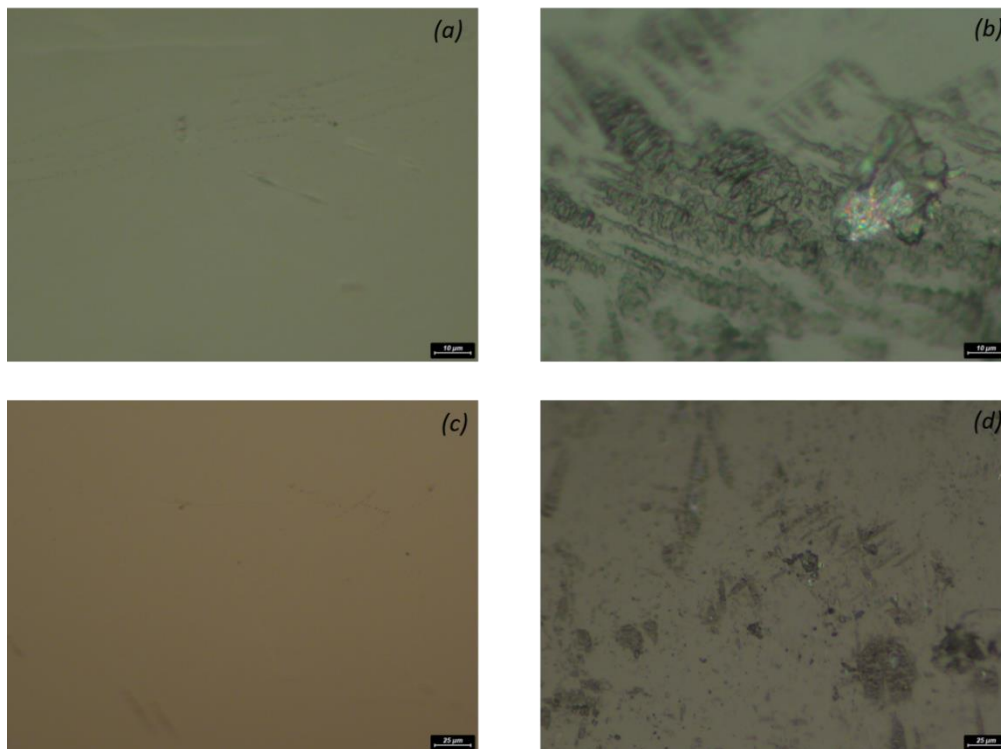


Figure 42 : Images microscope des barreaux avant et après prétraitement avec deux grossissements, $\times 100$ (a) avant prétraitement, (b) après prétraitement et $\times 250$ (c) avant prétraitement et (d) après prétraitement.

Les images prises au microscope optique avec les différents grossissements montrent un changement de l'état de surface du barreau magnétique vierge avant (Figure 42 *a* et *c*) et après prétraitement (Figure 42 *b* et *d*). En effet, on remarque l'apparition de défauts sur la surface traitée avec le NaOH par rapport à la surface du barreau initiale. Celui-ci la rend rugueuse et permet d'avoir une meilleure adhérence des revêtements sur la surface.

III.4.2. Revêtement de PDMS

Le PDMS a été utilisé comme phase de référence pour la mise au point du protocole sol-gel. La méthode utilisée a été développée par le laboratoire SMS dans des travaux antérieurs [102]. Une solution contenant le PDMS (200 mg) avec des fonctions hydroxyles terminales, un agent de réticulation (200 μ L de MTEOS) permettant la réticulation du réseau polymérique et un catalyseur (200 μ L de TFA/H₂O, 95/5, v/v), le tout dilué dans 1 mL de DCM, a été préparée. Le barreau vierge est plongé dans la solution et est ensuite agité pendant un temps donné correspondant à l'étape de croissance du gel (Figure 43). Après formation du xérogel, deux méthodes de dépôt ont été testées :

- La première consiste à réaliser un dépôt en plusieurs couches : le barreau vierge a été plongé dans le xérogel pendant quelques minutes puis retiré et séché à l'air libre le temps que la phase PDMS déposée se stabilise (environ 20 min). La procédure a été répétée plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un dépôt visuellement homogène et avec une bonne épaisseur. Cette méthode permet de contrôler l'épaisseur de film néanmoins, elle est très laborieuse.
- La deuxième méthode consiste à placer le barreau magnétique vierge dans un tube en PVC de quelques millimètres de diamètre (selon l'épaisseur du film souhaitée) dans lequel le xérogel formé a été transvidé. Le tube a été laissé à l'air libre durant toute la nuit afin que le revêtement se stabilise pour faciliter l'étape suivante qui consiste à démouler le barreau. Cette technique a permis d'obtenir des dépôts de phases plus importants et homogènes avec le PDMS. Cependant, elle ne peut être appliquée qu'avec certains polymères car ces derniers peuvent rester accrochés sur le tube en PVC.

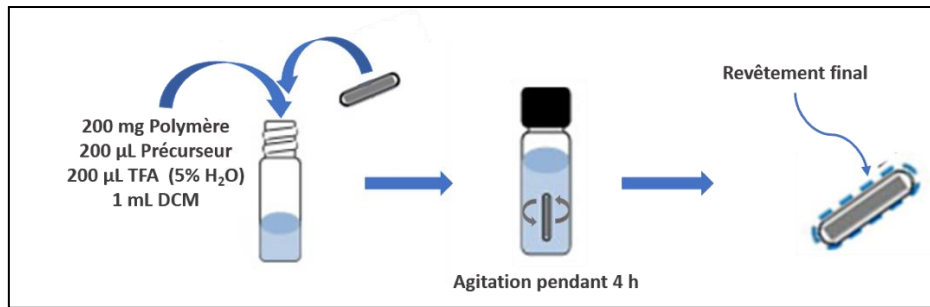


Figure 43 : Procédure Sol-gel et revêtement du barreau

Après l'étape de dépôt de la phase sur le barreau, ce dernier a été conditionné thermiquement sous atmosphère d'azote en utilisant un appareil de conditionnement (Gerstel TC 2). Le programme de température suivant a été utilisé : 40 °C jusqu'à 250 °C à 5 °C/min puis maintenu à 250 °C pendant 3 h. Ce temps a été optimisé de sorte à ce que le revêtement reste stable et ne se fissure pas.

Plusieurs essais de dépôt de PDMS de différentes viscosités (65.000 et 50.000.00 cSt) ont été réalisés sur les barreaux. Afin d'estimer la quantité de polymère déposée, les barreaux ont été pesés avant et après le dépôt. Des masses de 62,9 et 43,3 mg ont été déposées en utilisant des PDMS avec une viscosité 65.000 et 50.000.00 cSt, respectivement. Le PDMS moins visqueux a conduit à un sol-gel plus facilement malléable et donc à des dépôts plus homogènes. Ceci a été vérifié en réalisant le revêtement 3 fois.

III.4.2.1. Résistance des barreaux PDMS

Les barreaux vierges commercialisés ont un diamètre plus large que celui des tubes de thermodésorption, ce qui ne permet malheureusement pas de réaliser une désorption thermique. Par conséquent, la résistance chimique et physique du dépôt réalisé sur le barreau magnétique a été testée avec de l'eau, dans le but de réaliser des extractions à partir des eaux, mais aussi avec différents solvants organiques afin d'évaluer la possibilité d'utiliser une désorption liquide. Le barreau a été plongé dans 10 mL de solvant et mis sous agitation pendant 20 min. Le barreau a été pesé avant et après les tests et les résultats obtenus sont résumés dans la Figure 44.

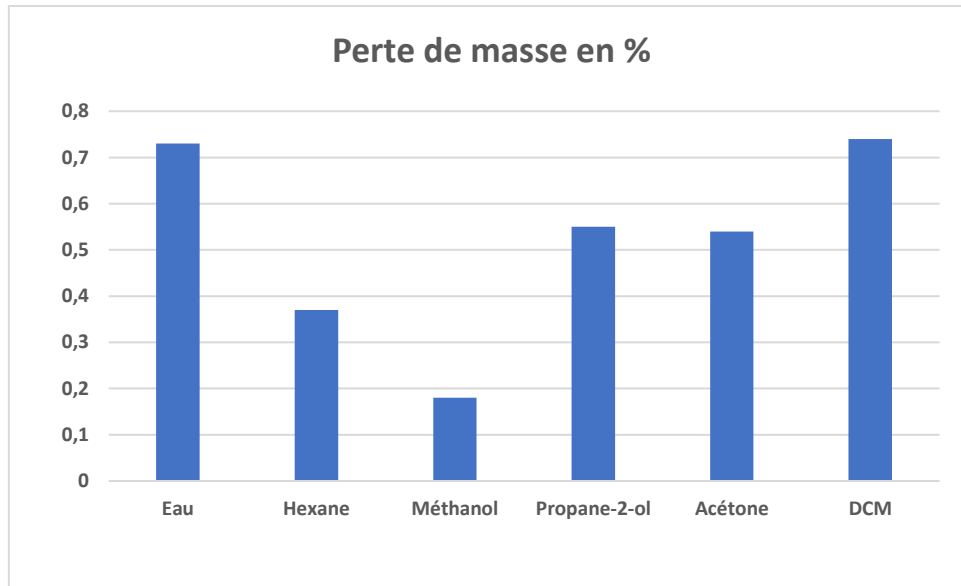


Figure 44 : Pourcentage de perte de masse des barreaux PDMS préparés dans différents solvants

Comme le montre la Figure 44, les pertes de masse du revêtement PDMS ne dépassent pas 1% pour tous les solvants testés. Ceci montre la bonne résistance du barreau vis-à-vis des différents solvants organiques. D'autre part, d'après les observations visuelles, l'agitation pendant 20 min n'a pas endommagé le barreau donc le revêtement obtenu par la méthode sol-gel présente une stabilité physique satisfaisante.

III.4.2.2. Comparaison des performances du barreau préparé avec un barreau commercial

Afin de comparer les performances du barreau PDMS préparé, l'extraction de quatre polluants organiques (HAP) à savoir : l'acénaphthène, le fluorène, le phénanthrène et l'anthracène dans une solution aqueuse a été effectuée avec un barreau PDMS commercial (20 mm × 1 mm) (équivalent à une masse de la phase PDMS de 69 mg) et le barreau PDMS préparé (62 mg) dans les mêmes conditions.

Chaque barreau a été introduit dans une solution aqueuse de 100 mL dopée à une concentration de 10 ppm avec le mélange d'HAP. Les solutions ont été agitées pendant 60 min puis les barreaux ont été récupérés et rincés avec de l'eau ultrapure puis séchés à l'aide d'un papier absorbant. Les composés ont été par la suite récupérés par désorption liquide dans un volume de 1 mL d'hexane pendant 20 min. Le décane a été utilisé en tant qu'étalon interne d'injection. Les volumes récupérés ont été analysés en GC-FID (Agilent 7890B) et les conditions analytiques utilisées sont regroupées dans le Tableau 9 suivant :

Tableau 9 : Conditions d'analyse des HAP extraits en GC-FID

Colonne	Type	DB-1MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm)
	Gaz vecteur	Dihydrogène
	Débit	1,5 mL/min
Injecteur	Température	330 °C
	Volume d'injection	1 µL
	Débit de split	100 mL/min
Four	Programmation de température	60 °C puis 10 °C/min jusqu'à 250 °C (2 min)
Détecteur	Type	FID
	Température	330 °C

Les rendements d'extraction ont été calculés pour les deux barreaux et les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 45.

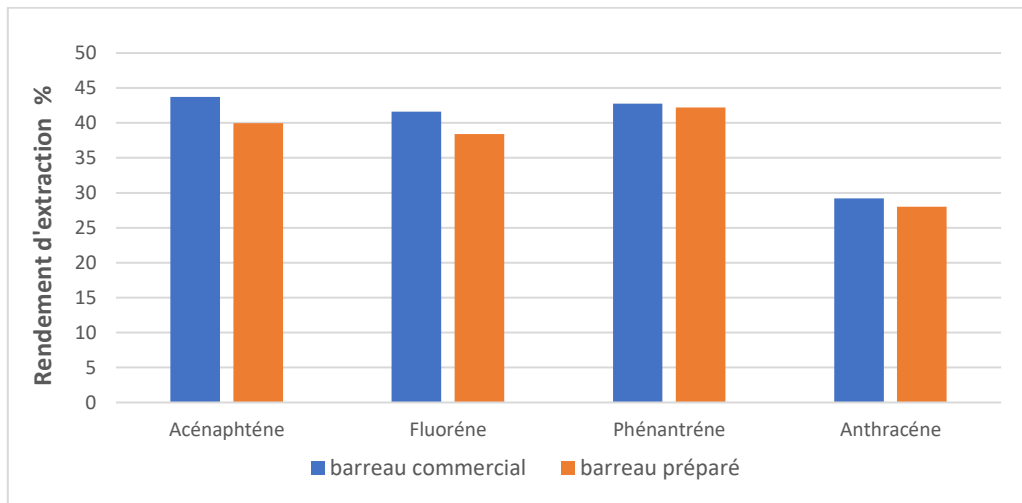


Figure 45 : Rendement d'extraction des 4 HAP dans l'eau avec un barreau PDMS commercial et un barreau PDMS préparé par la méthode sol-gel

Les rendements d'extraction obtenus avec le barreau PDMS préparé par la méthode sol-gel sont comparables quel que soit le barreau utilisé. La plus grande différence de rendement a été mesurée pour l'acénaphthène et elle reste inférieure à 5 %. Les résultats obtenus montrent que les performances du barreau PDMS préparé sont équivalentes à celles du barreau commercial étant donné que la masse de phase PDMS de ce dernier (69 mg) est légèrement supérieure à celle du barreau préparé (62 mg). Ainsi, cela permet de conclure que de la méthode sol-gel utilisée pour la préparation du revêtement est efficace.

III.4.3. Revêtement avec le PEG

Afin d'élargir la gamme de composés pouvant être extraits en termes de polarité par la méthode SBSE, le PEG a été choisi comme polymère pour réaliser le revêtement de barreaux magnétiques. Dans un premier temps, la méthode sol-gel, précédemment décrite pour la réalisation du revêtement en PDMS, a été utilisée pour effectuer le revêtement avec le PEG. Par la suite, différentes conditions ont été optimisées dans le but d'obtenir un revêtement présentant une bonne stabilité thermique mais aussi chimique (eau et solvant organique). Tout d'abord, le volume du précurseur utilisé (dans ce cas le TEOS) a été augmenté afin d'améliorer la réticulation de la phase déposée. Par la suite, la nature du polymère a également été modifiée pour améliorer le dépôt en termes de stabilité chimique et de quantité déposée. La préparation d'un copolymère PDMS/PEG a été également menée afin d'améliorer la stabilité du dépôt. Lors de la réalisation des dépôts, des observations visuelles ont été effectuées et ces dernières sont reportées dans le Tableau 10 avec les différents tests et conditions utilisées.

Tableau 10 : Différents tests et conditions des revêtements sol-gel avec le PEG

<i>Polymère</i>	<i>Volume de TEOS (μL)</i>	<i>Masse déposée (mg)</i>	<i>Conditionnement</i>	<i>Remarque</i>	<i>Stabilité dans l'eau</i>
PEG-1000	200	14,0	De 30 °C à 240 °C puis maintien pendant 3 heures à 240°C	Fissuration	/
	150	21,0		Moyennement réticulé/ Instable	/
	100	/		Non réticulé	/
	75				
	50				
Carbowax 20M	150	/		Faible réticulation	/
PDMS/Carbowax 20M (50/50)	150	73,6	Bonne réticulation/ revêtement non homogène	Dissolution de la phase déposée après 1 h	

Les essais effectués avec le PEG-100 ont révélé que les sol-gels obtenus avec des volumes de TEOS de 100, 75 et 50 μL présentaient une réticulation trop faible et donc formation d'un sol-gel très peu visqueux et difficile à maintenir sur les barreaux. Par conséquent, les revêtements obtenus étaient peu stables, contrairement à l'essai réalisé avec un volume de TEOS de 200 μL, où le sol-gel formé était très visqueux et donc fortement réticulé. Cette forte réticulation a néanmoins causé des fissures du revêtement après le conditionnement. Le volume choisi de

TEOS pour la suite des tests a donc été de 150 μL car ce dernier présentait le meilleur compromis. Pour les tests effectués avec le Carbowax 20M, ils ont montré que le revêtement obtenu n'était pas suffisamment stable et présentait une réticulation trop faible. Afin d'améliorer cela, un revêtement constitué d'un mélange de PDMS/PEG (50/50) a été préparé dans le but d'améliorer la qualité du dépôt, ce qui a conduit à l'obtention d'un revêtement physiquement plus stable et mieux réticulé. Cependant, ce nouveau revêtement a présenté une faible stabilité chimique dans l'eau. Ainsi, les essais de revêtement de barreaux avec le PEG par la méthode sol-gel n'ont pas donné de résultats satisfaisants pour cause de faible stabilité mécanique. Gerstel a commercialisé des barreaux SBSE avec un revêtement PDMS/Ethylène glycol (EG) mais celui-ci a été recouvert d'une grille métallique inerte afin d'assurer la bonne stabilité mécanique du dépôt.

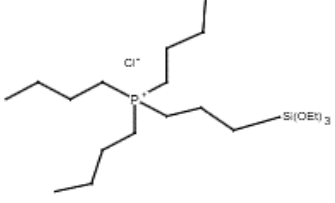
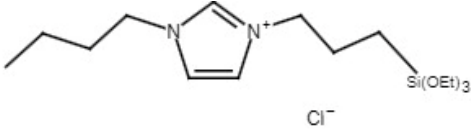
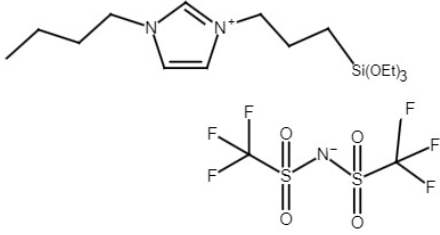
III.4.4. Revêtements avec les liquides ioniques

Suite aux tests réalisés avec le PEG qui n'ont pas donné de résultats concluants, les liquides ioniques ont été utilisés pour préparer des revêtements SBSE, permettant d'élargir la gamme de composés extraits en termes de polarité, par la méthode sol-gel.

Les liquides ioniques (LI) sont des sels liquides à température ambiante, constitués d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique. Ils présentent d'excellentes caractéristiques, notamment une pression de vapeur faible voire négligeable à température ambiante, une grande stabilité thermique, une bonne solubilité dans les solvants organiques (en fonction de leurs structure), des propriétés hydrophiles ou hydrophobes et une facilité de modification [103]. Les propriétés des liquides ioniques peuvent être contrôlées en concevant la structure de l'anion ou du cation. Cela peut affecter des caractéristiques telles que la résistance thermique et la viscosité résultant des interactions entre l'anion et le cation, les forces attractives de Van der Waals et liaisons hydrogène entre les substituants particuliers des ions [104]. Comparés à d'autres supports, les liquides ioniques devraient permettre d'améliorer le rendement d'extraction des composés polaires tout en gardant des rendements satisfaisants vis-à-vis des composés apolaires.

Dans cette étude, pour réaliser les revêtements, des liquides ioniques synthétisés antérieurement au sein du laboratoire SMS [104] ont été utilisés. Le choix s'est porté sur trois LI, un à base de phosphonium et deux à base d'imidazolium avec deux anions différents (Tableau 11)

Tableau 11 : Formule et structure chimiques des liquides ioniques utilisées.

Liquide ionique	Structure
Chlorure de tributyl(3-(triéthoxysilyl)propyl)phosphonium [P444TES] [Cl]	
Chlorure de 1-butyl-3-(3-(triéthoxysilyl)propyl)-1H-imidazol-3-ium [TESBPIM][Cl]	
bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide 1-butyl-3-(3-(triéthoxysilyl)propyl)-1H-imidazol-3-ium [TESBPIM][Cl]	

En partant des conditions utilisées pour le revêtement PEG dans la partie **III.4.3**, une solution contenant 200 mg du LI, 150 μL de TEOS, 200 μL de TFA (avec 5% H_2O) et 1 mL de DCM a été préparée. La solution a été placée sous agitation pendant 4 h et le revêtement du barreau a été appliqué une fois le gel formé. Différents tests ont été effectués tout d'abord avec le liquide ionique à base d'imidazolium puis par le liquide ionique à base de phosphonium dans le but de réaliser des revêtements avec une bonne stabilité thermique. Par la suite, afin d'améliorer la stabilité mécanique, des dépôts de mélanges PDMS/LI (50/50) ont été réalisés. Les observations visuelles et les résultats des tests de stabilité effectués sont regroupés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Différents tests de revêtement réalisés avec le [**TESBPIM**][**Cl**] et [**P444TES**][**Cl**] par la méthode sol-gel.

Polymère	Test	Masse déposée (mg)	Conditionnement	Remarque
[TESBPIM][Cl]	1	5,5	De 30 °C à 240 °C puis maintien pendant 3 heures	Faible quantité déposée
	2	30,0		Dégradation
[P444TES][Cl]	3	16,9		Fissuration
	4	44,5		Dégradation
[P444TES][Cl]/PDMS (50/50)	5	35,1		Dégradation

Les tests réalisés avec les deux liquides ioniques [TESBPIM][Cl] et [P₄₄₄ETS] [Cl] n'ont pas donné de résultats satisfaisants. En effet, les revêtements ont montré une faible stabilité pendant le conditionnement. Les dépôts réalisés n'ont pas adhéré parfaitement à la surface du barreau, certains ont montré une fissuration du dépôt (test 3) tandis que d'autres (testes 2, 4 et 5) le revêtement s'est complètement dégradé et décroché de la surface du barreau durant la réticulation (contraction du réseau tridimensionnel).

Une autre série de tests a été réalisée avec le LI [TESBPIM][NTf₂] et les résultats sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Différents tests de revêtement en utilisant le [TESBPIM][NTf₂] par la méthode sol-gel.

Polymère	Test	Masse déposée (mg)	Conditionnement	Remarque	Stabilité dans H ₂ O	Stabilité dans DCM
[TESBPIM][NTf ₂]	6	57,2	De 30 °C à 240 °C puis maintien pendant 3 heures	Changement de couleur	/	/
	7	44	De 30 °C à 200 °C puis maintien pendant 2 heures	Revêtement stable	Bonne stabilité (perte de masse ≈5%)	Dissolution complète du revêtement
	8*	31,7		Revêtement stable	Bonne stabilité (perte de masse ≈0,5%)	/
	9*	47,4		Revêtement stable	Bonne stabilité (perte de masse ≈0,4%)	/
[TESBPIM][NTf ₂] /PDMS (75/25)	10	43,4		Revêtement inhomogène	Bonne stabilité (perte de masse ≈6%)	Fissuration
[TESBPIM][NTf ₂] /PDMS (50/50)	11	71,7	Revêtement inhomogène	Bonne stabilité (perte de masse ≈5%)	50% de perte de masse/ fissuration et craquelure	

*Revêtement préparé avec un barreau commercial dont le revêtement PDMS a été éliminé

Il est à noter que pour la majorité des revêtements, la quantité déposée varie entre 43 et 48 mg ce qui témoigne d'une maîtrise satisfaisante de la technique de dépôt. Toutefois, le revêtement reste fragile à cause de la faible adhérence du dépôt avec la surface du barreau. Dans un premier temps, afin d'améliorer l'adhérence du revêtement avec le barreau, un traitement de surface supplémentaire a été réalisé. Une abrasion a été effectuée sur les barreaux des tests 6, 7, 10 et 11 à l'aide de papier de verre afin de rendre la surface plus rugueuse, favorisant ainsi une meilleure adhérence du revêtement sur le barreau.

Pour ce qui est du revêtement du barreau du test 6, une modification de la couleur a été notée passant du jaune au marron, probablement due à une dégradation thermique ce qui a conduit à une réduction de la température et du temps de conditionnement.

Pour le test 7, le revêtement obtenu a été homogène. La stabilité dans l'eau a été testée pendant 1 heure de temps sous agitation et le barreau a été pesé avant et après afin d'évaluer la perte de masse. Le barreau 7 a présenté une bonne stabilité dans l'eau mais s'est complètement dissout dans le solvant (DCM) après 10 min d'agitation. Pour ce qui est des tests de revêtements réalisés avec LI/PDMS avec différentes proportions, les dépôts n'étaient pas homogènes mais ont montré une bonne stabilité thermique après le conditionnement. Les barreaux 10 et 11 ont également montré une bonne stabilité dans l'eau avec une perte de masse inférieure à 6 %. Cependant, pour ce qui est de la stabilité dans le DCM, après 15 min de temps d'agitation des craquelures du revêtement ont été observées et une perte de masse de plus de 50 % a été notée comme présenté dans la Figure 46.

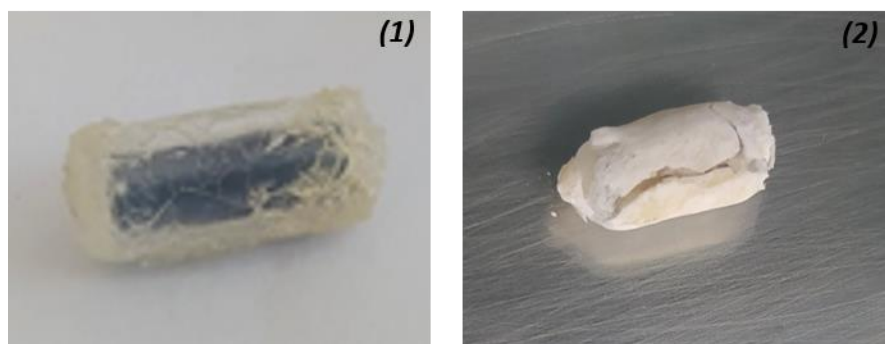


Figure 46 : Photographies des barreaux 10 (1) et 11 (2) après les tests de stabilité dans le DCM.

Les différents tests de stabilité des revêtements dans le DCM n'ont pas été concluants ce qui nous a mené à changer notre stratégie analytique. Pour pouvoir effectuer de la thermo-désorption, les barreaux PDMS commercialisés ont été plongés dans une solution de HCl (37%) pendant 4 h afin de détruire le revêtement PDMS et récupérer le barreau magnétique. Les barreaux récupérés ont été utilisés pour préparer les revêtements des tests 8 et 9. Comme montré

dans le Tableau 13, ces derniers présentent un revêtement stable thermiquement mais aussi une bonne stabilité dans l'eau avec une perte de masse inférieure à 0,5 % après 1 heure.

Afin d'évaluer le revêtement du barreau 8, des images ont été prises au microscope optique à différents endroits du barreau 8 et d'un barreau commercial en PDMS (10 mm × 0,5 mm) (Figure 47).

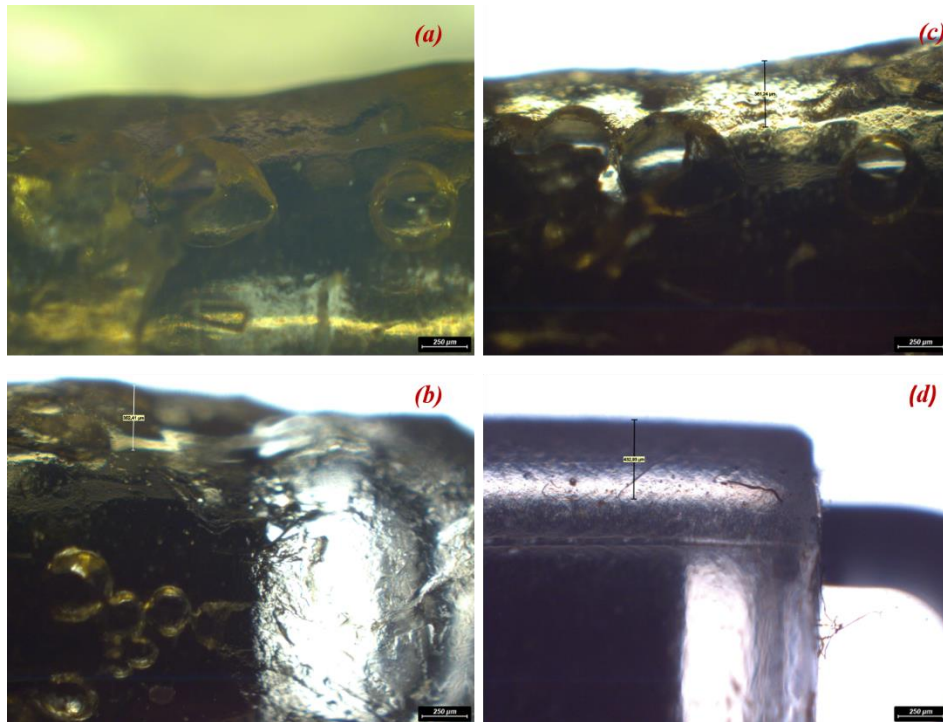


Figure 47 : Images prises au microscope optique du revêtement LI [TESBPIM][NTf₂] du test 7 (×250) à différents endroits du barreau (a), (b) et (c) et d'un barreau commercial en PDMS (×250).

Les observations par microscopie optique montrent la présence de bulles de gaz sur le revêtement effectué avec le liquide ionique [TESBPIM][NTf₂]. Toutefois, on observe également un dépôt uniforme réalisé avec une bonne adhérence sans présence de craquelures ou de fissures à la surface du barreau. L'épaisseur de film mesurée à deux endroits différents du barreau (Figure 47 (b) et (c)) est comprise entre 350 et 360 μm ce qui indique une uniformité du revêtement réalisé. En comparaison avec un barreau commercial présentant une épaisseur de film (mesurée sur la Figure 47 (d)) de 430 μm, la quantité de LI déposée reste satisfaisante.

Ainsi, le barreau du LI-[TESBPIM][NTf₂] préparé présentant un revêtement uniforme et la meilleure stabilité a été utilisé pour réaliser les tests d'extraction pour la suite de cette étude.

III.4.4.1. Test d'extraction SBSE-LI

Afin d'évaluer les performances d'extraction du barreau LI-[TESBPIM][NTf₂], des tests d'extraction SBSE ont été menés sur une eau en utilisant le barreau LI-[TESBPIM][NTf₂] et un barreau PDMS commercial. Pour cela, l'eau a été dopée avec une solution contenant un

mélange de 12 composés. Les composés du mélange ont été choisis de sorte à avoir une large gamme de polarités (LogP entre 0,65 et 7,21) pour pouvoir évaluer les performances en termes d'extraction du barreau LI-[TESBPIM][NTf₂].

Pour réaliser l'extraction, les barreaux ont été placés dans des flacons contenant un volume de 10 mL d'eau dopée avec le mélange de composés. Les flacons ont été mis sous agitation pendant 1 heure et par la suite, les barreaux ont été récupérés, séchés puis placés dans des tubes de thermo-désorption avant d'être analysés en TD-GC-HRMS Orbitrap™. Différents tests ont été menés, le premier test a été réalisé dans les conditions décrites précédemment et par la suite, 100 mg de sel (NaCl) ont été ajoutés à la solution d'extraction.

Les analyses ont été réalisées sur un système GC-HRMS Q-Orbitrap™ (Q Exactive, Thermo Scientific, Bremen, Allemagne) comprenant un passeur automatique MPS (Multi-Purpose Sampler) et d'un module de thermo-désorption TD 3.5+ Gerstel (Mulheim, Allemagne), d'un GC Trace 1310 avec un injecteur PTV, d'une source d'ionisation électronique et d'un spectromètre de masse à haute résolution hybride Q-Orbitrap. Les conditions d'analyses sont regroupées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Conditions d'analyse TD-GC-HRMS Orbitrap

	<i>Paramètres</i>	<i>Données</i>
Thermo-désorption	Programmation de température	40 °C (1 min) puis 100 °C/min jusqu'à 280 °C (5 min)
	Débit	15,5 mL/min
PTV	Programmation de température	4 °C (1 min) puis 4 °C/s jusqu'à 280 °C (15 min)
Four	Colonne	Elite-5MS (60m × 0,25 mm × 0,25µm)
	Débit (He)	2 mL/min
	Programmation de température	40°C (2min) puis 10°C/min jusqu'à 320°C (5min)
Détecteur HRMS/Orbitrap™	Type d'ionisation	EI (70eV)
	Température de la source	200 °C
	Résolution	60 000
	Gamme de masse	m/z 50-550

Afin de comparer les rendements d'extraction des deux barreaux SBSE utilisés, un rapport entre les aires obtenues avec l'extraction utilisant le barreau en PDMS commercial et celles obtenus en utilisant le barreau LI-[TESBPIM][NTf₂] a été calculé. Pour chaque composé, un ion caractéristique a été sélectionné et les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Résultats des extractions des composés analysés en TD-GC-HRMS Orbitrap™

Composés	LogP	Tr (min)	Ions	Aire LI/Aire PDMS	Aire LI+NaCl/Aire PDMS+NaCl
2,2',4,5,5'-pentachlorobiphényle	7,21	27,57	325,88007	0,9	286,1
2,2',3,4,5,5'-hexachlorobiphényle	6,70	29,57	359,84079	0,4	<i>n.e par PDMS</i>
9-Nitroanthracène	4,78	27,92	223,06278	0,3	<i>n.e par PDMS</i>
2-phénylbenzothiazole	4,26	26,50	211,04502	0,2	14,2
2-Butylthiophène	3,77	15,43	97,01064	0,4	249,3
Carbazol	3,72	25,12	167,07277	0,5	13,6
9-fluorénone	3,58	24,18	180,05696	0,2	11,1
Anthraquinone	3,39	26,47	208,05188	0,5	11,7
2-Fluorobiphényle	2,72	19,72	172,06828	0,2	13,2
Atrazine	2,61	24,00	215,09326	<i>n.e par LI</i>	<i>n.e</i>
Coumarine	1,39	20,71	146,03616	0,9	2,3
Pyridine	0,65	10,26	79,04161	0,3	3,4

n.e : non extrait

Les résultats des tests d'extraction sans ajout de sel montrent que pour tous les composés, le rapport Aire LI/Aire PDMS est inférieur à 1 ce qui montre que le rendement d'extraction des composés avec le barreau en PDMS est meilleur qu'avec le barreau en LI-[TESBPIM][NTf₂]. Cependant, pour certains composés tels que la coumarine et le 2,2',4,5,5'-pentachlorobiphényle, le rapport d'aires est proche de 1, ce qui indique que les performances d'extraction sur les 2 barreaux sont comparables. Pour ce qui est de l'atrazine, elle n'a été extraite qu'avec le barreau PDMS commercial.

Pour ce qui est du test réalisé avec l'ajout de sel, cette tendance a été inversée. L'ajout du sel a conduit à un changement de la structure du LI-[TESBPIM][NTf₂] donnant lieu à un nouveau liquide ionique ayant des propriétés différentes que le liquide ionique initial. Ceci a eu comme conséquences de considérablement améliorer les rendements d'extraction pour la totalité des

composés étudiés avec des rapports d'aire calculés supérieurs à 1. En particulier, pour les composés fortement apolaires tels que le 2-butylthiophène et le 2,2',4,5,5'-pentachlorobiphényle, pour lesquels des rapports supérieurs à 200 ont pu être obtenus. Ces résultats ont été solidement confirmés par une augmentation significative de l'aire des pics pour les composés extraits à l'aide du barreau LI, tandis que l'aire des pics des composés extraits avec le PDMS a diminué. En ce qui concerne l'atrazine, l'ajout de sel n'a pas permis d'améliorer son extraction quelle que soit la nature de la phase utilisée sur les barreaux. Pour le 2,2',3,4,5,5'-hexachlorobiphényle et le 9-nitroanthracène, le rapport n'a pas pu être déterminé car les deux composés n'ont pas été récupérés avec le barreau PDMS commercial mais seulement avec le barreau LI-[TESBPIM][NTf₂] préparé. Il a été décrit dans la littérature que pour le PDMS, l'ajout de sel diminue fortement les rendements d'extraction des composés apolaires ce qui explique les résultats obtenus avec les tests réalisés dans cette partie.

III.4.4.1.1. Polarité des composés

Une représentation des rapports entre les aires obtenues avec le barreau en LI et les aires obtenues avec les barreaux en PDMS en fonction de la polarité des composés a été établie pour les résultats du test avec ajout de sel du Tableau 15. La polarité est exprimée en Log P qui est une mesure de la solubilité différentielle des composés dans deux solvants différents (coefficient de partage octanol/eau). D'après la Tableau 15, on peut constater que globalement le rapport des aires LI+NaCl/PDMS+NaCl augmente avec une polarité décroissante des molécules. En effet, on remarque que pour des molécules polaires (LogP<2), le rapport Aire LI+NaCl / Aire PDMS+NaCl est inférieur à 5 et donc les rendements d'extraction du barreau LI sont légèrement supérieurs à ceux du barreau PDMS commercial contrairement aux molécules apolaires, où le rapport Aire LI+NaCl / Aire PDMS+NaCl est plus important pour les Log P>2. On ne note donc pas une très forte amélioration de l'extraction des composés polaires avec le barreau avec un revêtement LI qu'avec un revêtement PDMS. Néanmoins, la présence d'une quantité de NaCl a un fort impact positif pour les barreaux avec un revêtement LI pour les composés apolaires laissant entrevoir des applications pour l'extraction dans les eaux salines telles que les eaux de mer ou d'estuaire de fleuve.

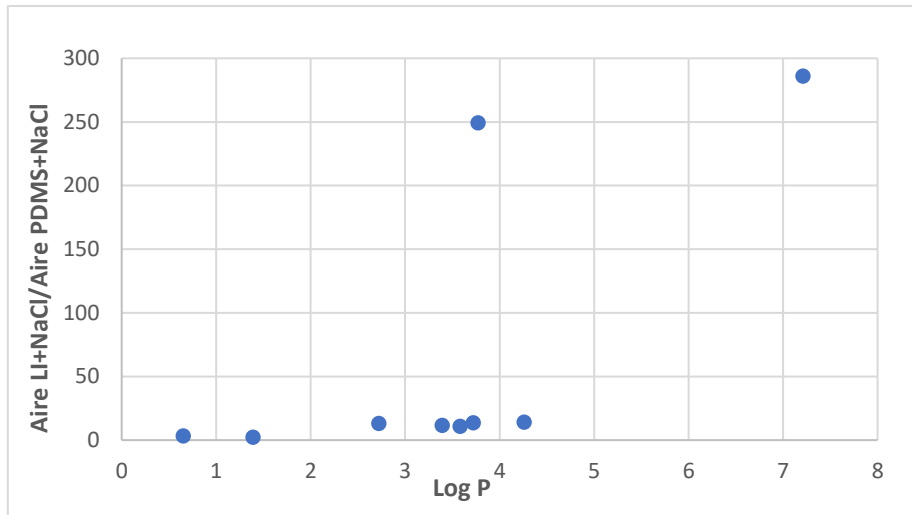


Figure 48 : Variation du rapport Aire LI/Aire PDMS des composés extraits en fonction de leur polarité.

III.5.Extraction des polluants émergents et/ou persistants des eaux naturelles

Afin d'identifier les polluants émergents présents dans des eaux naturelles, la méthode d'extraction SBSE a été appliquée, suivie d'une analyse non ciblée par GC-HRMS Orbitrap™ et/ou GC×GC-HRMS Orbitrap™. Dans le cadre de cette étude, deux campagnes d'échantillonnage ont été menées dans deux pays différents, soit deux sites en Algérie et un site en France.

III.5.1. Extraction SBSE et analyse des eaux naturelles d'Algérie

III.5.1.1. Contexte de l'étude

La première campagne d'échantillonnage a été réalisée dans le nord de l'Algérie sur deux sites : le lac de Reghaïa, se déversant dans la mer méditerranée, à l'est de la ville d'Alger et le lac de Mazafran situé dans la région de Tipaza. Le choix s'est porté sur ces sites en raison de l'intense activité agricole régnant aux alentours des deux lacs. Les prélèvements dans ces deux sites ont été effectués le 28 décembre 2022 à 11h00 alors que la température ambiante était de 20 °C et que la dernière précipitation remontait à plus d'un mois. Pour chaque site, trois points de prélèvement ont été choisis :

- Lac de Reghaïa : C'est un lac qui est situé à 29 km à l'est de la ville d'Alger et il s'étend sur une superficie d'environ 75 km². Il est alimenté par plusieurs cours d'eau (Oued Réghaïa, Oued Guesbai, Oued Boureah, Oued El Biar et Oued Berraba) qui descendent des montagnes environnantes et il se situe à 600 mètres en amont de la mer méditerranée. Sa profondeur moyenne est d'environ 3,5 mètres et peut varier en fonction des précipitations. Ce dernier assure l'irrigation de 1 200 hectares de terres agricoles environnantes. Cependant, en raison de la pollution et de l'urbanisation croissante dans la région, le lac et sa biodiversité sont menacés. Dans le but d'évaluer cette pollution, des prélèvements ont été réalisés dans trois endroits : autour du lac, à la source et à la station de pompage (Figure 49).



Figure 49 : Image satellite indiquant les points de prélèvement d'eau réalisés au tour du lac de Reghaia (Alger) et photographies des lieux de prélèvements

- Lac de Mazafran : C'est une étendue d'eau douce se situe à proximité de l'Oued Mazafran et il est principalement alimentée par les précipitations. Son eau est utilisée pour l'irrigation des terres agricoles environnantes. Trois points de prélèvement autour de l'étendue ont été sélectionnés pour réaliser les prélèvements (Figure 50).



Figure 50 : image satellite et photographies des points de prélèvement réalisés autour de l'étendue d'eau à Mazafran (Tipaza)

III.5.1.2. Extraction SBSE

Sur chaque site, un volume de 500 mL d'eau a été prélevé dans un flacon en verre à une profondeur d'environ 50 centimètres sous la surface. Trois prélèvements sur chaque site ont été analysés. Par la suite, l'eau a été filtrée en utilisant des filtres en PTFE 0,45 μm . Pour réaliser l'extraction SBSE, 10 mL de l'échantillon initial filtré ont été prélevés dans lesquels un barreau en PDMS commercial (10 mm \times 0,1mm) a été plongé et mis sous agitation pendant une heure. Un deuxième test d'extraction SBSE a été effectué pour le même prélèvement en rajoutant 70 mg de NaCl dans les 10 mL d'eau. Après l'extraction, les barreaux ont été récupérés, séchés et conservés dans des flacons de 1 mL à 4 °C avant d'être analysés en TD-GC-HRMS Orbitrap™ (Figure 51).

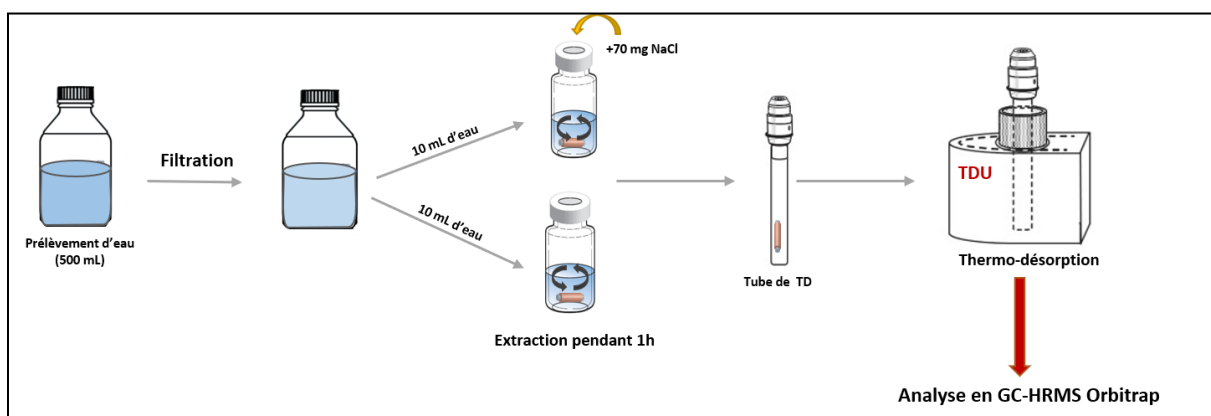


Figure 51 : Procédure d'extraction effectuée pour chaque prélèvement

III.5.1.3. Conditions d'analyse chromatographique

Les analyses ont été réalisées en thermo-désorption par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution avec un analyseur Q-Orbitrap™. Les échantillons ont été désorbés à l'aide d'un module de thermo-désorption avec un débit de 15,5 mL/min et la programmation de température suivante : 40 °C (1min) puis 100 °C/min jusqu'à 280 °C (5min). Par la suite, ils ont été piégés à 4°C dans un insert contenant du PDMS puis injectés en mode splitless sur un injecteur PTV en utilisant une programmation de température de : 4 °C/min (5min) puis 4 °C/s jusqu'à 280 °C (15min). L'hélium (99,999%) a été utilisé comme gaz vecteur avec un débit de 1 mL/min. Les séparations ont été effectuées sur une colonne ultra inerte HP-5ms (30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μm) avec la programmation de température du four suivante : 40 °C (2 min) ensuite 10 °C/min jusqu'à 320 °C (5 min) et la ligne de transfert a été maintenue à 280 °C.

L'acquisition des spectres a été réalisée par ionisation électronique à 70 eV en mode full scan sur une plage de rapport m/z de 50 à 550 et une résolution de 60 000. La température de la

source a été fixée à 200 °C et l'azote gazeux a été utilisé pour l'alimentation de la C-Trap. Avant chaque série d'acquisition, la calibration en masse est réalisée avec l'étalon FC43 (perfluorotributylamine), et l'étalonnage interne a été effectué en mode lock mass en utilisant des ions de issus de la phase stationnaire ($C_3H_9Si^+$, 73,04680 ; $C_3H_9O_2Si_2^+$, 133,01356 ; $C_5H_{15}O_3Si_3^+$, 207,03235 ; $C_7H_{21}O_4Si_4^+$, 281,05114 ; $C_9H_{27}O_5Si^+$, 355,06993).

III.5.1.4. Traitement des données

Une analyse non ciblée implique la génération d'un très grand nombre de données qui nécessite l'utilisation de logiciels spécifiques à ce type d'approche. Pour cela, de nombreux logiciels (libres ou commerciaux) sont disponibles pour le traitement automatique des données brutes obtenues après analyse.

Dans le cadre de ce travail, le logiciel Compound Discoverer 3.3 a été utilisé pour le traitement des données obtenues. C'est un logiciel de prétraitement des données, développé par Thermo Scientific, qui se base sur l'utilisation d'un « workflow » ou bloc d'étapes. Au cours de ces étapes, le logiciel effectue dans un premier temps une sélection des spectres avant l'étape de déconvolution qui permet d'isoler des composés masqués par le bruit de fond et de séparer des éventuelles co-élutions. Pour ce faire, un algorithme suit l'évolution de l'intensité des ions en présence afin de les regrouper. Ensuite, une étape d'alignement des temps de rétention est réalisée.

La dernière étape est la comparaison des spectres acquis avec ceux des bases de données NIST et des bases de données de spectres de masse acquis en GC-HRMS. Un calcul de prédiction de formules brutes est réalisé pour tous les composés obtenus et dont les profils isotopiques théoriques sont calculés et comparés avec les profils réels des spectres de masse. Les tentatives d'identification, dans ces conditions, sont par la suite classées selon un score généralement calculé en se basant sur la comparaison des spectres et des indices de rétention dans la librairie et des spectres expérimentaux obtenus. Les principaux paramètres utilisés pour réaliser l'annotation des composés sont détaillés dans ce qui suit :

- RSI (Reverse Search Index) : C'est un indice qui est pénalisé lorsqu'il existe des fragments absents sur le spectre expérimental comparé à celui de la librairie.
- RHRMF (Reverse High Resolution Mass Filter) : C'est un filtre de masse haute résolution qui mesure la concordance et la cohérence de la composition élémentaire des fragments observés dans le spectre de masse obtenu.
- ΔRI (Retention Index) : c'est la différence entre les indices de rétentions indiqué sur la base de données et ceux obtenus pour un composé.

L'annotation des pics détectés a été basée sur l'évaluation d'un ensemble de critères d'identification suivi d'une vérification manuelle sur les chromatogrammes à l'aide des EIC (Extracted Ion Chromatogram). Le logiciel NIST 1.4 Mass spectral Library & Search Software (NIST 2014/EPA/NIH) version 2.2 (version 10 juin 2014) et les base de données de spectres HRMS fournies par la société ThermoFisher a été utilisés pour comparer les spectres expérimentaux obtenus avec les spectres de la bibliothèque. Par la suite, l'échelle d'identification de G. Miller *et al.* [1] a été utilisée pour classer les composés annotés selon un niveau de confiance (Figure 52). Cette échelle utilise les critères d'identification basés sur les scores SI, RSI, RHRMF et Δ RI.

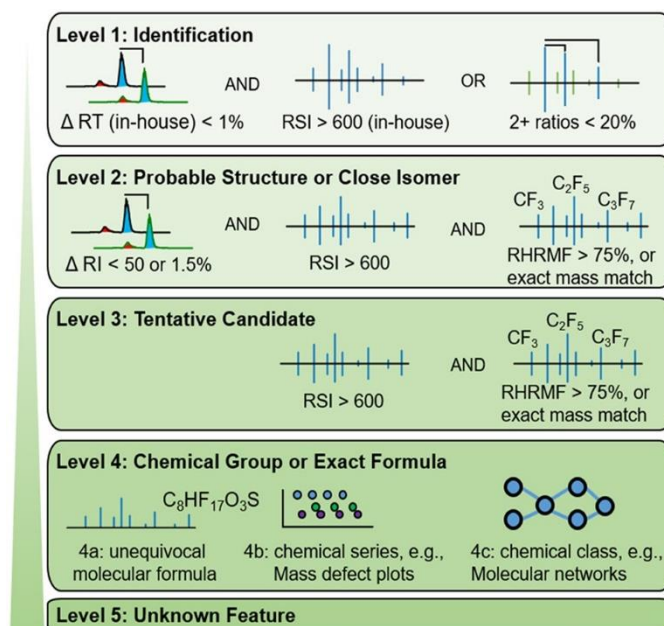


Figure 52 : Echelle d'identification pour l'annotation des composés selon cinq niveaux de confiance utilisant des critères d'identifications [1]

- Niveau 5 : Composé inconnu.
- Niveau 4 : Identification de la formule brute ou de la classe chimique du composé.
- Niveau 3 : Candidat potentiel (correspondance spectrale RSI>600, RHRMF> 75%).
- Niveau 2 : Structure probable ou isomère proche (correspondance RI < 50 et <1,5%, RSI>600 et RHRMF>75).
- Niveau 1 : Identification confirmée (utilisation d'un étalon pour la confirmation).

III.5.2. Résultats de l'analyse non ciblée

Au cours de cette campagne de prélèvement, 6 échantillons d'eaux ont été prélevés sur deux sites différents et des extractions SBSE ont été effectuées avec les barreaux PDMS avec et sans ajout de NaCl. L'analyse non ciblée par TD-GC-HRMS Orbitrap™ des différents échantillons

et le traitement des données avec logiciel Compound Discoverer, ont permis l'obtention d'un tableau de données regroupant une liste de composés détectés dans l'ensemble des échantillons analysés. Afin de procéder à l'annotation des composés selon les différents niveaux de confiance, un procédé suivant 4 principales étapes a été adopté. La première étape consiste à éliminer tous les composés silylés (pouvant provenir de la phase PDMS) et/ou les composés dont les aires de pic sont moins de 1000 fois supérieures à celles observées pour l'analyse d'un barreau PDMS uniquement conditionné. Par la suite, afin de ne garder que les composés avec des niveaux d'identification de 2 et 3, les composés ayant un score RSI et RHRMF inférieurs à 650 et 75%, respectivement ont été éliminés (Figure 53). Après application des filtres, 688 composés se sont avérés être des candidats potentiels de niveau 3. En se basant sur les indices de rétention, 23 composés parmi les 688, présentant une correspondance spectrale et un $\Delta RI \leq 50$ et $\Delta RI < 1,5\%$ ont pu être identifiés de niveau 2 ce qui laisse 665 composés identifiés au niveau 3.

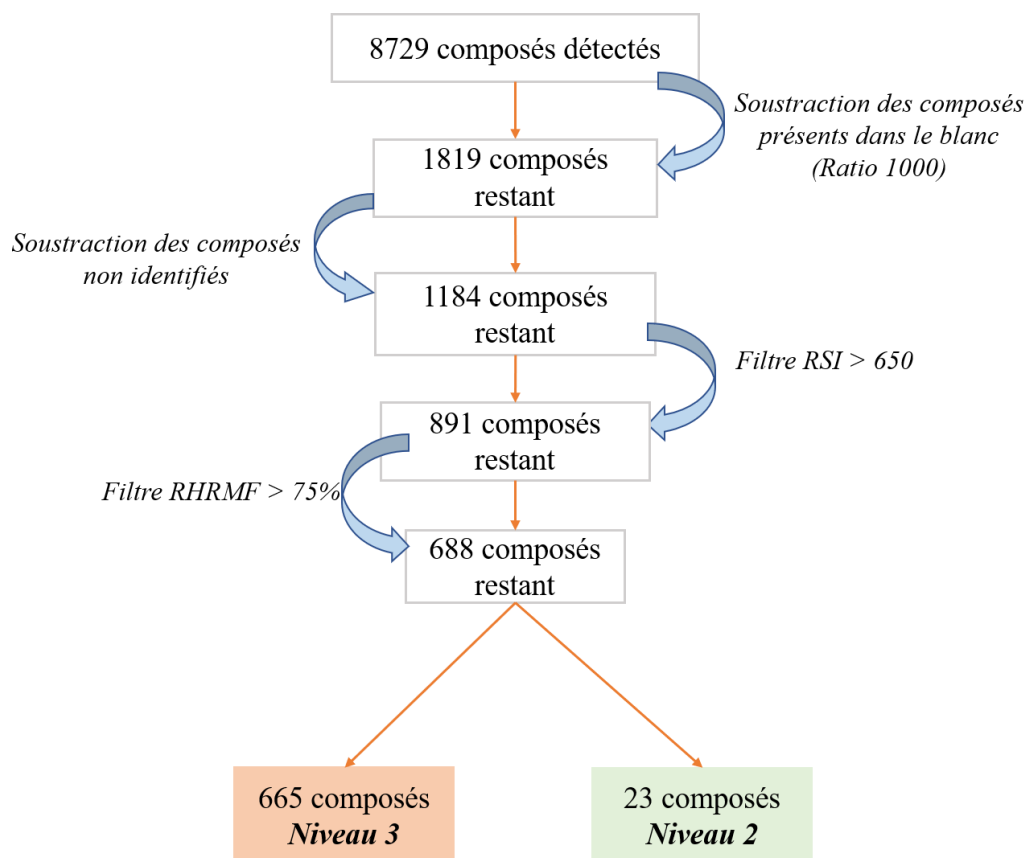


Figure 53 : Schéma des étapes de la procédure de filtration des composés détectés pour l'obtention d'une liste de 143 composés avec des niveaux 2 et 3 de confirmation selon l'échelle de Miller et al.[1].

Le Tableau 16 regroupe la liste des composés retenus de niveau 2 et 3 présentant les meilleurs scores sur les 668 avec leurs temps de rétention et les différents scores annotés par le logiciel Compound Discoverer. Ainsi, une classification des composés a été effectuée selon différents groupes de polluants et de familles chimiques.

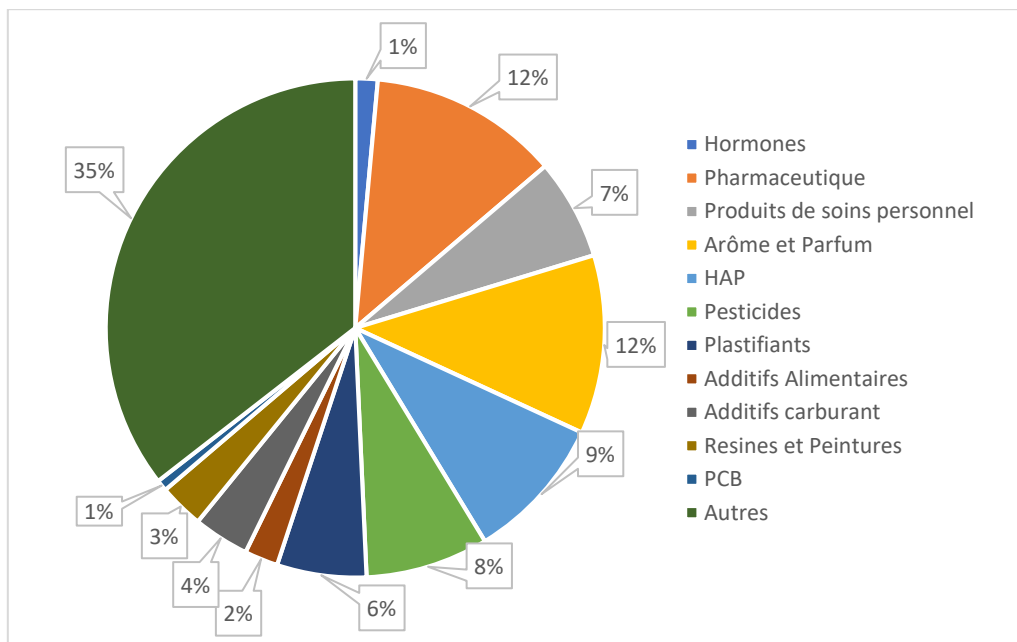


Figure 54 : Répartition des composés annotés avec des niveaux d'identification 2 et 3 en différentes catégories de polluants.

Comme montré dans la Figure 54, plus de 70% des composés ont pu être annotés et classés selon une catégorie donnée. Les catégories les plus représentées sont les produits pharmaceutiques et les arômes et parfums, chacune représentant 12% de l'ensemble des composés suivis par les HAP, les pesticides, les plastifiants et les produits de soins personnels. On retrouve également, à des pourcentages inférieurs à 5%, des additifs alimentaires, des additifs pour carburant, des monomères de fabrication de résines, des dérivés des produits de fabrication de peintures, des hormones et des congénères de PCB.

Certains composés ont pu être identifiés avec un niveau de confiance élevé notamment le Clindamycin (antibiotique), le Glipizide (antidiabétique) ou encore le Sulpiridine (antipsychotique neurologique) et le Fenantryl (analgésique). Des pesticides tels que le Tricolosan, le Bifenthrin (insecticide), le Fumecycloxy (fongicide) et l'Isoxaben (herbicide) ont également été identifiés, de même que des produits de soins personnels comme le Padimate O (un filtre solaire) utilisé dans la fabrication des produits de protection solaire, ainsi que des arômes et parfums utilisés aussi bien dans la fabrication des produits cosmétiques que dans l'industrie alimentaire tels que le D-carvone et l'acétate de Tyrosol aussi pouvant provenir des produits naturels.

Tableau 16 : Listes des composés détectés dans les eaux des lacs Mazafran et Reghaia de niveau 2 et 3 avec retenus après avec les différents scores

Composés	T_R (min)	Reference m/z	NIST Lib Hit Formula	Score RHRF	RSI	ΔRI	% ΔRI	Niveau
3-Octen-2-one	9,23	108,09341	C ₈ H ₁₄ O	100	776	0	0	2
Méthyl valérate	5,70	164,96643	C ₆ H ₁₂ O ₂	100	936	0	0	2
Phénol	8,18	66,04640	C ₆ H ₆ O	99,3	947	1	0,1	2
Benzène, propyl- (Propylbenzène)	7,86	120,09343	C ₉ H ₁₂	97,8	876	2	0,2	2
Propane, 1-isothiocyanato-3-(méthylthio)-	13,37	123,02637	C ₅ H ₉ N S ₂	94,0	759	3	0,2	2
Pimelic acid, di(phenethyl) ester	23,94	106,03690	C ₂₃ H ₂₈ O ₄	100	973	3	0,1	2
D-Carvone	12,45	82,04140	C ₁₀ H ₁₄ O	99,4	700	3	0,2	2
2'-Hydroxy-6'-methoxyacetophenone, acetate	16,51	166,09871	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	72,3	723	3	0,2	2
2-methyl-Quinoxaline,	13,30	126,01348	C ₉ H ₈ N ₂	93,3	933	4	0,3	2
Triclosan	22,43	231,11670	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	100	774	5	0,2	2
Acide 2-ethyl-Hexanoïque	10,45	123,06797	C ₈ H ₁₆ O ₂	99,5	946	6	0,5	2
4-methoxy-7H-Furo[3,2-g][1]benzopyran-7-one	21,98	216,04158	C ₁₂ H ₈ O ₄	100	828	7	0,3	2
1H-Indole, 2,3-dihydro-4-methyl-	15,61	104,04946	C ₉ H ₁₁ N	53,5	877	7	0,5	2
2-(1-Methylcyclopropyl) aniline	13,72	144,05705	C ₁₀ H ₁₃ N	78,6	833	8	0,6	2
1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-3-phenyl-	18,42	143,08554	C ₁₈ H ₂₀	100	707	9	0,5	2
3,6-dimethyl-Phenanthrene	21,67	207,11208	C ₁₆ H ₁₄	97,2	832	9	0,4	2
O-Xylène	6,57	107,08125	C ₈ H ₁₀	99,0	971	10	1,1	2
1-Cyclohexene-1-carboxylic acid, 4-(1,5-dimethyl-3-oxo-4-hexenyl)-, methyl ester, [R-(R*,R*)]-	22,16	134,07245	C ₁₆ H ₂₄ O ₃	97,3	675	12	0,6	2
1-Naphthalenol, 1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-,5[1R-(1 α ,4 β ,4a β ,8 a β)]	17,51	204,18719	C ₁₅ H ₂₆ O	93,7	715	3	0,2	2
2,5-dimethyl-1H-Pyrrole	7,26	95,07295	C ₆ H ₉ N	100	983	17	1,8	3
Plumbagine	17,26	131,04912	C ₁₁ H ₈ O ₃	100	682	20	1,2	2
3H-1,2-Dithiole	7,47	124,07584	C ₃ H ₄ S ₂	100	957	21	2,3	3
2,3',5,5'-tetrachloro-1,1'-Biphenyl	21,53	289,92169	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	94,0	855	22	1,1	2
1-Phenanthrenemethanol, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-, [1R-(1 α ,4a β ,10a α)]-	24,78	253,19522	C ₂₀ H ₃₀ O	89,9	804	25	1	2

1-butyl-Naphthalene,	17,39	185,12779	C ₁₄ H ₁₆	88,3	928	27	1,2	2
Cyclopentane, 1-methyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-	7,68	123,11690	C ₁₀ H ₁₈	100	826	28	3	3
2-Vinyl-4H-1,3-dithiine	11,27	114,06766	C ₆ H ₈ S ₂	94,3	885	36	3,1	3
1,2-Benzenediol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	18,40	207,13782	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	98,7	755	38	2,2	3
Acénaphène	15,10	125,98756	C ₁₂ H ₁₀	97,3	868	41	2,8	3
3,4-Dimethylthiophene-2-thiol	10,90	144,00613	C ₆ H ₈ S ₂	77,5	652	48	4,2	3
pentaméthylène-Benzène,	11,89	148,12454	C ₁₁ H ₁₆	96,2	827	49	4	3
Dibutyl phtalate	20,57	150,02660	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	99,0	897	38	2	3
3,4-dimethyl-Thiophène	7,72	112,03412	C ₆ H ₈ S	92,3	839	59	6,2	3
2-Hexanoylfuran	13,23	95,01284	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	100	917	64	4,9	3
2,5-dimethyl-Thiazole	8,29	113,02946	C ₅ H ₇ N S	100	752	66	6,7	3
p-Cymene	10,08	135,11240	C ₁₀ H ₁₄	98,7	791	69	6,3	3
2-(1-methylethyl)-Naphthalène	16,14	144,95419	C ₁₃ H ₁₄	84,4	683	74	4,8	3
Adipic acid, di(2-ethylphenyl) ester	26,71	233,19064	C ₂₂ H ₂₆ O ₄	73,3	687	77	2,9	3
Fenchyl acetate	10,82	136,12479	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	97,9	673	82	7,2	3
7H-Benzo[c]fluorène	23,97	215,08545	C ₁₇ H ₁₂	89,0	905	96	4,2	3
1-Naphthalenol, 5,6,7,8-tetrahydro-2,5-dimethyl-8-(1-methylethyl)-	18,17	197,09592	C ₁₅ H ₂₂ O	0,0	717	100	5,9	3
5-Acetyl-2-methylpyridine	13,28	120,04452	C ₈ H ₉ N O	99,4	926	117	9	3
1-Decanone, 1-phenyl-	19,08	120,05699	C ₁₆ H ₂₄ O	98,4	864	121	6,8	3
4,4'-Dimethylbiphenyl	18,79	181,15866	C ₁₄ H ₁₄	61,2	686	149	8,5	3
Bifenthrine	24,01	259,20563	C ₂₃ H ₂₂ Cl F ₃ O ₂	100	868	173	7,5	3
2-methyl-Thiophène	8,11	98,01855	C ₅ H ₆ S	99,7	941	195	20,1	3
Benzamide, N-(4-methoxyphenyl)-3-fluoro-	20,21	185,10905	C ₁₄ H ₁₂ F N O ₂	75,5	664	277	14,7	3
Tetrahydro-2-Furanmethanol,	11,75	72,05253	C ₅ H ₁₀ O ₂	100	815	316	26,3	3
Furmecyclo	22,99	101,02344	C ₁₄ H ₂₁ N O ₃	97,2	755	327	15	3
3,4'-Diisopropylbiphenyl	24,07	224,15112	C ₁₈ H ₂₂	86,3	888	382	16,6	3
Phénol, 3-methyl-5-(1-methylethyl)-, méthylcarbamate	12,89	150,10397	C ₁₂ H ₁₇ N O ₂	70,3	751	408	31,9	3
2,4,6-Octatriene, 2,6-dimethyl-	16,60	119,03667	C ₁₀ H ₁₆	98,0	729	433	27,7	3
1-(4-ethylphenyl)-Ethanone	18,33	191,17496	C ₁₀ H ₁₂ O	100	731	439	25,6	3

Chapitre III : Extraction et analyse des polluants émergents et/ou persistants dans des eaux naturelles

Fentanyl	23,55	147,08046	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O	100	829	490	21,9	3
1,4-Dihydronaphthalene	18,05	201,15927	C ₁₀ H ₁₀	99,2	764	523	30,9	3
Benzoic acid, 2-methylpropyl ester	20,15	105,03359	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	98,9	748	557	29,7	3
Hexestrol	18,41	135,08037	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	96,6	764	646	37,5	3
trans-2-[2'-(2"-Methyl-1"-propenyl)cyclopropyl]propan-2-ol	19,14	227,14284	C ₁₀ H ₁₈ O	83,4	669	689	38,5	3
Isoxaben	19,31	168,07657	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₄	100	773	747	41,5	3
4-Ethylbenzoic acid, oct-3-en-2-yl ester	10,14	77,02178	C ₁₇ H ₂₄ O ₂	82,2	718	819	74,6	3
2-Heptene, (E)-	16,94	98,10902	C ₇ H ₁₄	100	689	892	56,1	3
Isophthalic acid, pentyl tridec-2-ynyl ester	23,81	214,13509	C ₂₆ H ₃₈ O ₄	100	869	909	40	3
Tyrosol, acetate	26,07	227,05524	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	100	990	978	38,4	3
Toluène	19,59	241,15855	C ₇ H ₈	100	985	1065	58,3	3
l-Phenylalanine, N-(4-butylbenzoyl)-, methyl ester	18,12	137,09602	C ₂₁ H ₂₅ N O ₃	100	774	1229	72,4	3
Thiophene, 3-ethyl-	25,56	112,03414	C ₆ H ₈ S	100	675	1613	65	3
Heptanediamide, N,N'-di-benzoyloxy-	10,98	134,09650	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₆	100	944	/	/	3
Glipizide	11,08	150,10393	C ₂₁ H ₂₇ N ₅ O ₄ S	100	800	/	/	3
Sulpiride	11,97	99,07596	C ₁₅ H ₂₃ N ₃ O ₄ S	100	953	/	/	3
Clindamycin	14,38	70,05257	C ₁₈ H ₃₃ Cl N ₂ O ₅ S	100	722	/	/	3
Piconol	15,78	109,05224	C ₆ H ₇ N O	83,7	753	/	/	3
9β-Acetoxy-3,4,8-trimethyltricyclo[6.3.1.0(1,5)]dodec-3-ene	17,20	161,13235	C ₁₇ H ₂₆ O ₂	99,8	691	/	/	3
Linalyl acetate	10,20	122,10467	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	97,4	759	/	/	3
Diethyl 1-amino-1-phenylmethanephosphonate (fosfométhane)	21,82	107,06847	C ₁₁ H ₁₈ N O ₃ P	100	989	/	/	3
Padimate O	23,82	164,07063	C ₁₇ H ₂₇ N O ₂	100	851	/	/	3
Hydrastine	28,21	387,27472	C ₂₁ H ₂₁ N O ₆	93,6	796	/	/	3
1,3-Benzenediamine, 4-methoxy-	18,16	108,04448	C ₇ H ₁₀ N ₂ O	100	823	/	/	3
2-Propenamide, N,N-dimethyl-	9,36	100,07125	C ₅ H ₉ N O	99,6	966	/	/	3
Benzeneacetic acid, 2-butyl ester	5,53	67,05428	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	100	727	/	/	3
Acetamide, N-(3-methylphenyl)-	6,69	92,04956	C ₉ H ₁₁ N O	95,5	775	/	/	3
L-Glucose, 6-deoxy-3-O-methyl-	6,87	75,03959	C ₇ H ₁₄ O ₅	100	660	/	/	3
Pyrrolidine-2-carboxamide, N-ethyl-N'-(2'-formylphenyl)-	6,88	72,99814	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₂	100	728	/	/	3

Chapitre III : Extraction et analyse des polluants émergents et/ou persistants dans des eaux naturelles

1,2-Ethanediamine, N,N'-diethyl-	5,04	58,06520	C ₆ H ₁₆ N ₂	99,3	908	/	/	3
2-Methyl-1,2-propanediamine	4,91	58,06520	C ₄ H ₁₂ N ₂	99,3	911	/	/	3
Oxalic acid, hexyl isoheptyl ester	5,97	108,02068	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	92,5	936	/	/	3
Betazole	3,96	50,01518	C ₅ H ₉ N ₃	99,3	917	/	/	3
Ethanone, 2-(1-methylethoxy)-1,2-diphenyl-	21,50	149,09604	C ₁₇ H ₁₈ O ₂	98,5	704	/	/	3
Carbazole, 3,6-dimethyl-	21,18	195,10382	C ₁₄ H ₁₃ N	100	723	/	/	3
1-Propanol, 2-(2-methoxypropoxy)-	21,14	60,05257	C ₇ H ₁₆ O ₃	100	902	/	/	3
1-(1,3-benzodioxol-5-yl)-N-(1,3-benzodioxol-4-ylmethyl)-N-methylpropan-2-amine	20,66	192,09309	C ₁₉ H ₂₁ N O ₄	97,5	867	/	/	3
Galaxolide 1	20,16	243,17429	C ₁₈ H ₂₆ O	97,6	836	/	/	3
9H-Fluorene, 1,9-dimethyl-	19,88	243,13783	C ₁₅ H ₁₄	99,9	941	/	/	3
1H-2-Benzopyran-1-one, 3,4-dihydro-8-hydroxy-6-methoxy-3-methyl-	19,75	164,04665	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	92,2	829	/	/	3
4-Phenyl-2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazepin-2-one	19,71	163,05423	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	100	725	/	/	3
Benzène, hexaethyl-	19,64	231,21082	C ₁₈ H ₃₀	83,6	692	/	/	3
9-Acetyl-S-octahydrophenanthrene	19,62	228,15065	C ₁₆ H ₂₀ O	96,7	689	/	/	3
Benzeneethanol, α-propyl-	19,58	193,03596	C ₁₁ H ₁₆ O	100	879	/	/	3
1-Isobutyladamantane	19,33	196,08803	C ₁₄ H ₂₄	100	973	/	/	3
9-[4-[1,3-Diphenyl-2-imidazolidinyl]-2,3-O-[1-methylethylidene]-β-d-	27,91	169,06778	C ₂₈ H ₃₀ N ₈ O ₄	100	711	/	/	3
Benzène, 1-tert-butyl-4-cyclopropylmethyl-	25,65	189,15933	C ₁₄ H ₂₀	94,5	920	/	/	3
Phthalic acid, 3,4-dimethylphenyl methyl ester	21,54	193,06465	C ₁₇ H ₁₆ O ₄	100	868	/	/	3
Bifenthrin	24,81	166,07767	C ₂₃ H ₂₂ Cl F ₃ O ₂	100	849	/	/	3
1,8-Naphthyridine, 2,4,7-trimethyl-	24,07	185,10728	C ₁₁ H ₁₂ N ₂	100	907	/	/	3
11H-Benzo[a]fluorene	24,05	207,17412	C ₁₇ H ₁₂	100	911	/	/	3
1,8-Naphthyridine, 2,4,7-trimethyl-	25,81	172,09927	C ₁₁ H ₁₂ N ₂	100	911	/	/	3
Terephthalic acid, ethyl non-5-yn-3-yl ester	23,79	192,18704	C ₁₉ H ₂₄ O ₄	100	892	/	/	3
acetamide, N-[1,6-dihydro-4-hydroxy-2-[3-(4-methylphenoxy)propyl]-6-oxo-5-pyrimidinyl]-	21,55	168,06805	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₄	99,2	676	/	/	3
Terephthalic acid, butyl tridec-2-yn-1-yl ester	23,59	85,05225	C ₂₅ H ₃₆ O ₄	100	829	/	/	3
Thioallophanic acid, N-(p-toluoyl)-, S-propyl ester	23,39	119,05234	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	50,9	790	/	/	3
p-Heptylacetophenone	23,36	218,16658	C ₁₅ H ₂₂ O	85,9	707	/	/	3

Chapitre III : Extraction et analyse des polluants émergents et/ou persistants dans des eaux naturelles

2-t-Butyl-1-methyl-3-phenyl-imidazolidin-4-one	23,08	72,04439	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O	100	881	/	/	3
Androstan-17-one, 3-hydroxy-, (3 α ,5 β)-	25,98	228,18719	C ₁₉ H ₃₀ O ₂	100	707	/	/	3
2,7-dimethyl-Anthracène	21,97	191,08531	C ₁₆ H ₁₄	97,0	745	/	/	3
3-Cyclohexen-1-one, 2,5,5-trimethyl-	21,76	226,16763	C ₉ H ₁₄ O	100	845	/	/	3
2-methyl-Thiophène	5,03	98,01857	C ₅ H ₆ S	99,8	889	/	/	3
1-Hexanamine, N-(phenylmethylene)-	12,90	160,11192	C ₁₃ H ₁₉ N	95,4	656	/	/	3
5-Chloro-guaiacol	12,85	142,98952	C ₇ H ₇ Cl O ₂	72,6	912	/	/	3
Benzoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester	12,80	92,02573	C ₉ H ₁₀ O ₃	97,8	870	/	/	3
Thiazolidin-4-one, 5-(4-fluorobenzylidene)-3-methyl-2-thioxo-	12,70	109,04789	C ₁₁ H ₈ F N O S ₂	100	653	/	/	3
4-Allyl-1,6-heptadiene-4-ol	12,36	112,12025	C ₁₀ H ₁₆ O	99,2	868	/	/	3
1-Octanone, 1-(4-hydroxyphenyl)-	11,81	136,12479	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	98,8	751	/	/	3
2,3-Dihydro-7-methoxy-4-methyl-1H-1,5-benzodiazepin-2-one	11,39	150,06755	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	100	754	/	/	3
1H-Isoindole, 2,3-dihydro-	11,15	119,07304	C ₈ H ₉ N	100	802	/	/	3
Benzenamine, 4-methoxy-2-methyl-	10,43	122,06011	C ₈ H ₁₁ N O	100	913	/	/	3
1-Pentanone, 1-(4-methylphenyl)-	11,39	148,12454	C ₁₂ H ₁₆ O	98,9	903	/	/	3
1,3-Benzenediol, o-(4-ethylbenzoyl)-o'-(3-methylbenzoyl)-	13,51	120,05260	C ₂₃ H ₂₀ O ₄	97,7	913	/	/	3
Diphenan	18,07	106,04137	C ₁₄ H ₁₃ N O ₂	64,3	699	/	/	3
Jasmodione-2	17,96	207,13779	C ₁₃ H ₂₂ O ₃	95,9	726	/	/	3
2(3H)-Benzothiazolone	17,93	96,00282	C ₇ H ₅ N O S	98,7	834	/	/	3
3-Buten-2-one, 4-(2,2-dimethyl-6-methylenecyclohexyl)-	28,28	137,12808	C ₁₃ H ₂₀ O	100	757	/	/	3
Ethiofencarb	16,64	123,06796	C ₁₁ H ₁₅ N O ₂ S	97,2	752	/	/	3
2-Hydroxy-5-methoxybenzaldehyde, pentyl ether	16,08	186,10384	C ₁₃ H ₁₈ O ₃	100	792	/	/	3
2,2,3,3-Tetramethylcyclopropanecarboxylic acid, 4-methylphenyl ester	16,08	126,09971	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	100	766	/	/	3
Hexazinone	15,72	172,14110	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₂	100	772	/	/	3
1,3-Benzenedithiol	15,56	143,98642	C ₆ H ₆ S ₂	100	848	/	/	3
Phenyl iso-butyl methylcarbiny acetate	14,89	160,05171	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	100	886	/	/	3
2-Isoamylpyrazine	14,83	107,06041	C ₉ H ₁₄ N ₂	93,2	810	/	/	3
Morpholine, 4-[[[(dimethylamino)thioxomethyl]thio]-	7,44	107,06040	C ₇ H ₁₄ N ₂ O S ₂	100	797	/	/	3
1-Isopropyl-pyrimidin-2(1H)-one	16,30	123,05526	C ₇ H ₁₀ N ₂ O	89,6	838	/	/	3

III.5.2.1. Effet de l'ajout de sel

Afin de déterminer l'effet de l'ajout de sel sur l'extraction des composés, la totalité des composés détectés a été pris en considération, à savoir 1819 composés. Pour chaque site, une comparaison entre le nombre de composés détectés avec et sans ajout de sel a été effectuée et les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 55.

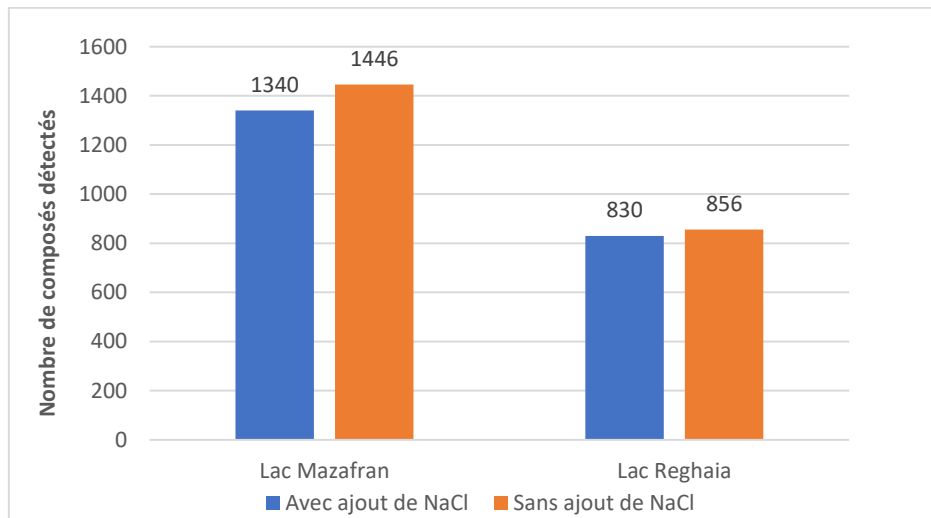


Figure 55 : Histogrammes représentant le nombre de composés détectés dans chaque site avec et sans ajout de NaCl.

Cette figure montre que pour tous les échantillons, prélevés dans les deux sites, l'ajout de sel n'a pas amélioré le nombre de composés extraits et détectés. Toutefois, l'écart est très faible, en particulier pour le lac de Reghaia où la différence est inférieure à 30. Comme montré précédemment dans les tests réalisés, de plus c'est un phénomène bien connu, l'ajout de sel et donc l'augmentation de la force ionique n'améliore pas l'extraction des composés apolaires. Différentes hypothèses ont été avancées pour expliquer cette diminution. Certains auteurs l'attribuent à l'augmentation de la viscosité qui ralentit la cinétique d'extraction et d'autres ont expliqué ce fait par l'occupation de la zone superficielle de la phase PDMS par les ions, qui limite l'espace disponible pour l'interaction avec les composés [42].

Il est à noter également que le nombre de composés détectés dans le lac Mazafran est environ 40% plus élevé par rapport au nombre de composés détectés dans le lac de Reghaia. Contrairement au lac de Reghaia, qui est continuellement alimenté par différentes rivières en amont avant de se déverser dans la mer Méditerranée, l'eau du lac de Mazafran est surtout alimentée par les précipitations. Cette particularité peut favoriser l'accumulation de divers polluants, ce qui peut expliquer la différence de composition des polluants identifiés entre les deux lacs.

III.5.3. Extraction SBSE et analyses des eaux naturelles de France

La deuxième campagne d'échantillonnage a été réalisée dans la ville de Rouen en Normandie (France). Pour cela, le site d'échantillonnage choisi a été la rivière du Robec. C'est une petite rivière de 9 km qui traverse cinq communes du département de la Seine Maritime. Elle prend sa source à Fontaine-sous-Préaux concentrant les eaux de ruissellement provenant du plateau et se déverse dans la Seine. Le Robec traverse des territoires agricoles, des forêts et milieux semi-naturels et le centre-ville de Rouen et est donc exposé à différents types de pollutions potentielles.

Le prélèvement a été réalisé au centre-ville de Rouen le 06 avril 2023 à 13h30 (Figure 56). La température ambiante était de 10 °C avec un volume de précipitation estimé à 1 mm en cette journée. La méthodologie d'extraction suivie est la même que celle précédemment décrite pour les eaux naturelles d'Algérie dans la partie III.5.1.2 du chapitre 3. La rivière étant peu profonde a cette endroit (environ 5 cm), les prélèvements ont été effectués à un seul endroit après rinçage de la bouteille 3 fois avec l'eau de la rivière.

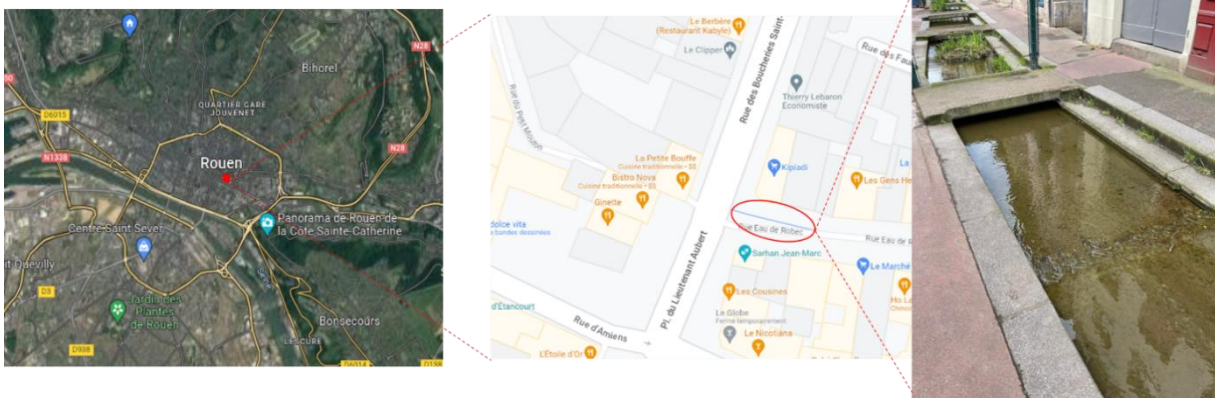


Figure 56 : Image satellite, plan et photographie du lieu de prélèvement sur la rivière du Robec au centre-ville de Rouen.

Pour réaliser les extractions, le barreau en liquide ionique LI-[TESBPIM][NTf₂] précédemment préparé a été utilisé avec l'ajout de 70 mg de NaCl. Des barreaux commerciaux en PDMS avec et sans ajout de NaCl, ont également été utilisés afin de comparer les performances d'extraction des deux types de barreaux. Les analyses ont ensuite été réalisées par TD-CG-HRMS Orbitrap™ et le schéma de traitement des données précédemment décrit a été appliqué. Pour les extractions utilisant les barreaux PDMS commerciaux, 3 répliques ont été réalisés avec et sans ajout de sel.

III.5.3.1. Comparaison du nombre de composés extraits pour chaque barreau

Après extraction et analyse de chaque échantillon, les résultats obtenus ont été retraités par le logiciel Compound Discoverer 3.3. Un tableau de données regroupant la liste des composés détectés avec des scores permettant de les classer selon le niveau d'identification a été obtenu. Au total, après élimination des composés, majoritairement silylés présents dans un blanc effectué avec un barreau PDMS conditionné, 1072 composés ont été détectés. Pour comparer le nombre de composés détectés après extraction sur les deux barreaux et dans les différentes conditions d'extraction (PDMS, PDMS+NaCl et LI-[TESBPIM][NTf₂]+NaCl), une liste de 1072 composés a été prise en considération. La Figure 57 présente ainsi le nombre de composés détectés après chaque méthode d'extraction à savoir, en utilisant le barreau PDMS, PDMS+NaCl et LI-[TESBPIM][NTf₂]+NaCl, ainsi que les composés extraits en commun par les 3 méthodes.

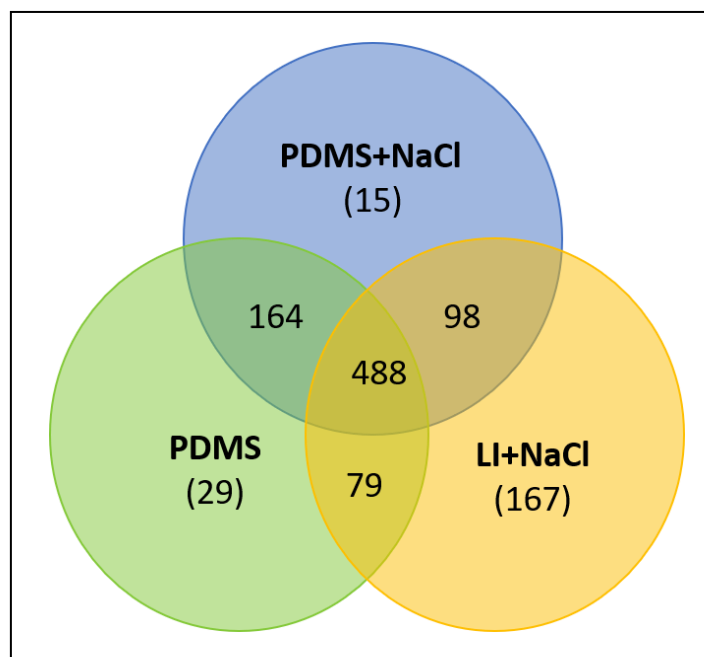


Figure 57 : Diagramme de Venn des composés extraits par chaque méthode ainsi que les composés en communs pour la rivière du Robec.

La Figure 57 montre que le nombre de composés extraits avec le barreau LI-[TESBPIM][NTf₂] avec ajout de NaCl est largement supérieur au nombre de composés extraits par le barreau commercial en PDMS avec ou sans ajout de NaCl. Au total, 832 composés ont été extraits avec le barreau LI-[TESBPIM][NTf₂] dont 167 uniquement extraits par ce dernier, 98 en commun avec le barreau PDMS+NaCl et 79 en commun avec le barreau PDMS sans ajout de sel. Seulement 29 composés ont pu être extraits uniquement avec le barreau PDMS seul sur un total de 760, avec 164 composés en commun avec le barreau PDMS avec ajout de NaCl. Cependant,

765 composés ont pu être extraits par le barreau PDMS+NaCl mais seulement avec 15 composés spécifiques. Au total, le nombre de composés extraits par le barreau PDMS avec ajout de sel est légèrement supérieur à celui extraits par le PDMS seul. Ces observations permettent de supposer que l'échantillon d'eau étudié présente un profil de molécules assez polaires, étant donné que l'ajout de sel a permis d'augmenter les rendements d'extraction de ce type de composés.

Pour la majorité des composés extraits en commun (barreaux PDMS avec et sans ajout de sel et barreau LI-[TESBPIM][NTf₂]), il s'est avéré que les aires obtenues avec ce dernier sont significativement supérieures à celles obtenues avec les barreaux PDMS commerciaux avec et sans ajout de sel. La Figure 58 présente le rapport entre les aires des composés extraits par le liquide ionique avec ajout de sel et les aires obtenues pour les composés extraits par les barreaux PDMS commerciaux avec et sans ajouts de sel.

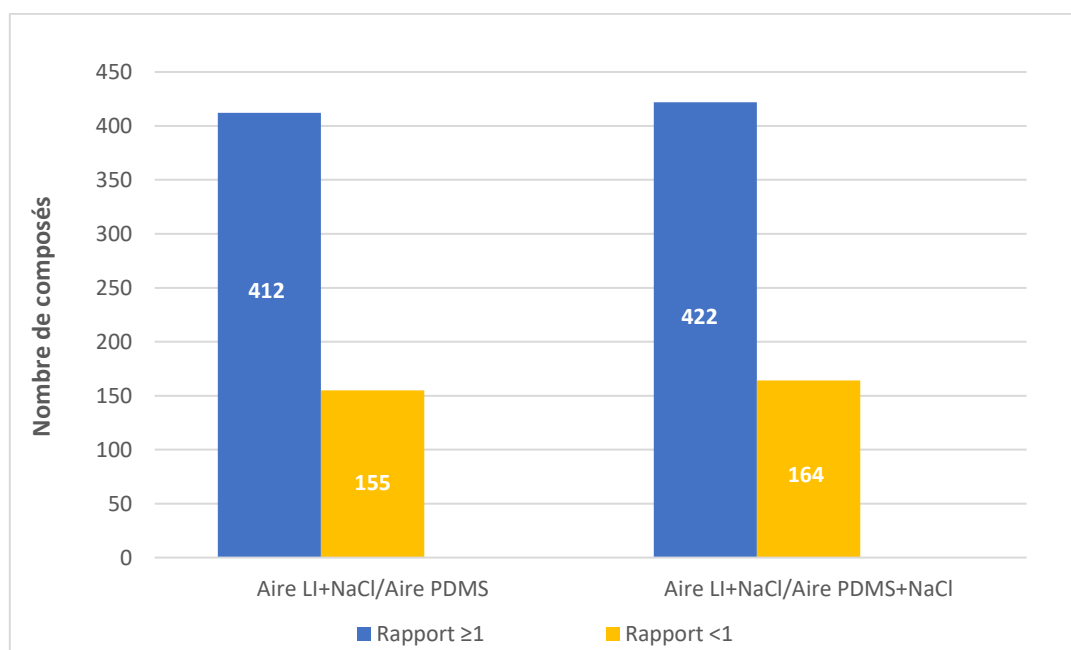


Figure 58 : Histogrammes représentant le nombre de composés extraits en fonction du rapport des aires obtenues entre Aire LI+NaCl/Aire PDMS et Aire LI+NaCl/Aire PDMS+NaCl

La Figure 58 montre que le nombre de composés présentant un rapport inférieur à 1 pour les ratios Aire LI+NaCl/Aire PDMS et Aire LI+NaCl/Aire PDMS+NaCl est de 155 et 164, respectivement. En revanche, le nombre de composés ayant un rapport supérieur ou égal 1 est deux fois plus grand. Ceci montre que les aires obtenues pour les composés extraits par le barreau LI-[TESBPIM][NTf₂] sont considérablement supérieures à celles obtenues avec le PDMS avec et sans ajout de NaCl. Néanmoins, pour plus de 300 composés le rapport entre les

aires n'a pas pu être calculé car les composés n'ont pas pu être extraits par l'un des deux barreaux.

Ainsi, l'extraction avec le barreau préparé à base de liquide ionique avec ajout de NaCl a permis d'améliorer nettement les rendements d'extraction de plus de la moitié des composés extraits.

III.5.3.2. Classement des composés selon l'échelle d'identification

Afin de pouvoir classer les différents composés selon les différents niveaux d'identification, le schéma précédemment décrit dans la partie III.5.2 a été également appliqué pour cette campagne de prélèvements. Dans cette étude, nous nous sommes uniquement intéressés aux composés de niveaux d'identification 2 et 3 et les résultats obtenus sont résumés dans la Figure 59.

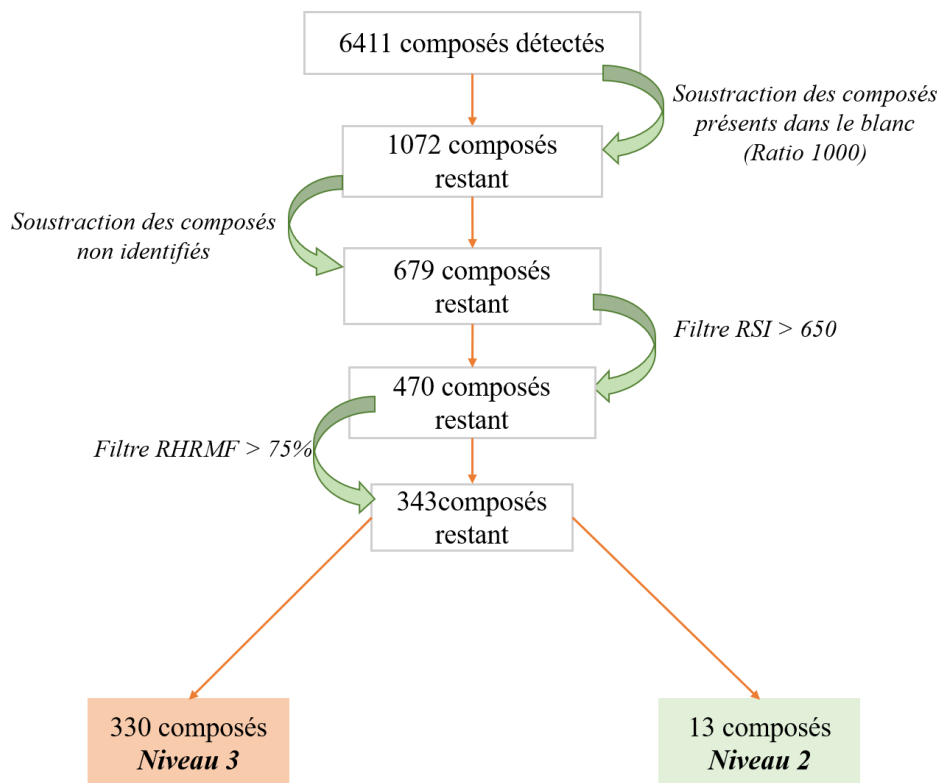


Figure 59 : Schéma des étapes de la procédure de filtration des composés détectés pour les eaux de la rivière du Robec et classement des composés selon l'échelle de Miller et al. [1].

Le premier filtre appliqué a permis l'élimination de 4709 composés présents dans le blanc avec une aire 1000 fois inférieure à celle dans l'échantillon. Par la suite, tous les composés qui n'ont pas pu être identifiés par le logiciel (aucune annotation) ont également été éliminés. L'application des filtres suivants : les valeurs de RSI > 650 et de RHRMF > 75, ont permis de réduire la liste de composés à 343 composés potentiels de niveaux 2 et 3. Au total, après

identification des composés de niveau 2 grâce aux indices de rétention, il s'est avéré que 330 composés ont été identifiés de niveau 3, contre 13 composés présentant un ΔRI inférieur à 50 et <1,5% et donc classés de niveau 2.

Le Tableau 17 regroupe essentiellement la liste des composés identifiés de niveau 2 ou 3 présentant les meilleurs scores. Certains composés identifiés de niveau 2 ont été identifiés comme étant des molécules appartenant à certaines familles de polluants émergents. Des polluants tels que les PCB (PCB 90 : 2,2',3,4,5-Pentachlorobiphenyl et PCB 138 : 2,2',3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl), les plastifiants (Diéthyl phtalate), additif alimentaire (Maltol), produits de soins personnels (filtre UV : 2-Ethylhexyl trans-4-méthoxycinnamate) et les pesticides (4,5-diméthylisothiazole), ont pu être détectés dans les échantillons analysés.

Pour les composés de niveau 3, d'autres polluants émergents ont également pu être identifiés comme par exemple : le Bupivacaine, le MDPBP (3',4'-Methylenedioxy- α -pyrrolidinobutyrophenone), l'Isoethaine, le Levementnol et bien d'autres composés pharmaceutiques, le Diamidafos (pesticide), le Phénanthrène (HAP), le 1,3-Benzènedicarboxylic acid, bis(2-éthylhexyl) ester (plastifiant) ainsi que d'autres composés tels que des arômes et parfums.

Tableau 17 : Listes des composés détectés dans l'eau de rivière Robec de niveau 2, 3 et 4 retenus après filtration avec les différents scores annotés par le logiciel Compound Discoverer.

Composés	Tr (min)	Reference m/z	NIST Lib Hit Formula	Score RHRF	SI	RSI	ARI	% ARI	Niveau
1H-Pyrrole, 2-ethyl-	8,04	96,07626	C ₆ H ₉ N	99,5	754	791	4	0,4	2
Dimethyl trisulfide	8,44	125,96265	C ₂ H ₆ S ₃	91,2	713	748	4	0,4	2
Benzo[b]thiophene	12,06	134,01843	C ₈ H ₆ S	100	539	956	4	0,3	2
Propylbenzène,	8,13	120,09343	C ₉ H ₁₂	91,5	554	786	5	0,5	2
Diméthyle sulfone	7,59	95,01156	C ₂ H ₆ O ₂ S	98,6	827	838	7	0,8	2
Diethyl Phtalate	17,30	149,02328	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	87,5	590	677	11	0,7	2
2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	24,58	161,05962	C ₁₈ H ₂₆ O ₃	94,3	607	757	13	0,6	2
2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-	9,82	125,09177	C ₈ H ₁₂ O	100	891	935	15	1,4	2
2(5H)-Furanone, 5-(1-methylethyl)-	13,98	84,02065	C ₇ H ₁₀ O ₂	100	641	787	15	1,1	2
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,4,5-Pentachloro-	22,89	122,01508	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	84,1	794	822	16	0,7	2
Carbazole	20,25	166,065	C ₁₂ H ₉ N	93,4	894	913	17	0,9	2
4-ethyl-2-methoxy Phénol	13,08	150,06755	C ₉ H ₁₂ O ₂	100	537	771	19	1,5	2
Butanoïque acide, 2-propenyl ester	6,70	101,02342	C ₇ H ₁₂ O ₂	100	584	839	19	2,2	3
2-Pyridinamine, 6-methyl-	9,80	108,0683	C ₆ H ₈ N ₂	99,0	781	781	20	1,9	3
Maltol	11,11	126,03121	C ₆ H ₆ O ₃	93,7	920	933	27	2,4	3
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,4,4',5'-hexachloro-	24,98	122,01508	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	82,1	747	778	28	1,2	2
Diméthyle Sulfoxyde	6,64	62,98973	C ₂ H ₆ O S	100	915	976	36	4,6	3
Isothiazole, 4,5-dimethyl-	7,96	112,02165	C ₅ H ₇ N S	100	728	751	36	3,8	3
1H-Pyrrole, 2,3,5-trimethyl-	8,30	109,0886	C ₇ H ₁₁ N	95,6	647	707	37	3,9	3
3-Methoxyacetophenone	14,31	136,04779	C ₉ H ₁₀ O ₂	79,2	655	737	50	3,7	3
Benzofuran, 2-methyl-	11,59	152,15582	C ₉ H ₈ O	81,7	539	737	56	4,8	3
1,4-Cyclohex-2-enedione	8,56	110,03632	C ₆ H ₆ O ₂	92,1	739	759	59	6,1	3
Levomenthol	13,14	399,00555	C ₁₀ H ₂₀ O	100	564	853	92	7,3	3
o-Methoxybenzoic acid, 2-chlorophenyl ester	21,89	64,99672	C ₁₄ H ₁₁ Cl O ₃	93,0	721	911	92	4,5	3
Pyridine, 4-methyl-	8,49	89,04176	C ₆ H ₇ N	76,1	582	855	106	10,9	3
2(3H)-Furanone, dihydro-5-propyl-	13,13	110,07262	C ₇ H ₁₂ O ₂	78,5	634	779	107	8,5	3

Chapitre III : Extraction et analyse des polluants émergents et/ou persistants dans des eaux naturelles

Phénol	10,73	67,04978	C ₆ H ₆ O	99,7	937	979	140	12,6	3
Furan, 2-ethyl-5-methyl-	8,74	110,07263	C ₇ H ₁₀ O	97,1	854	902	182	18,5	3
[1,1'-Biphenyl] -4-amine	16,65	167,0728	C ₁₂ H ₁₁ N	87,4	655	705	230	15,1	3
Mandelamide	12,26	71,07297	C ₈ H ₉ N O ₂	100	664	808	332	27,6	3
1-Octene, 7-methyl-	12,45	70,06071	C ₉ H ₁₈	91,4	819	819	370	30,4	3
Pyridine	13,01	159,08047	C ₅ H ₅ N	100	661	875	488	38,8	3
dl-Menthol	20,68	94,04134	C ₁₀ H ₂₀ O	99,4	744	806	733	38,4	3
cis-3-Hexenyl cis-3-hexenoate	24,28	83,0729	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	92,2	685	734	903	39,4	3
Mepivacaine	7,91	165,03989	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O	95,4	521	772	1120	119,8	3
1-nonene	24,17	131,05234	C ₉ H ₁₈	100	659	747	1390	61	3
2-Propanone, 1-chloro-	24,09	93,9994	C ₃ H ₅ Cl O	100	631	943	1587	69,9	3
1-Naphthalenemethyl naphthalene-2-carboxylate	3,04	141,06992	C ₂₂ H ₁₆ O ₂	100	628	658	/	/	3
Diamide	3,08	197,13242	C ₆ H ₁₂ N ₄ O ₂	90,0	879	937	/	/	3
3-Buten-1-amine, N,N-dimethyl-	3,71	58,06521	C ₆ H ₁₃ N	97,1	932	948	/	/	3
Butane, 1-isocyanato-	4,96	98,06005	C ₅ H ₉ N O	100	566	734	/	/	3
2-Propanol, 1-methoxy-2-methyl-	6,30	59,04918	C ₅ H ₁₂ O ₂	100	858	917	/	/	3
2-Propanone, oxime	6,33	73,05225	C ₃ H ₇ N O	100	646	957	/	/	3
2-Ethylpiperidine	6,44	85,08413	C ₇ H ₁₅ N	99,5	775	792	/	/	3
Acetamide, N-butyl-2,2,2-trifluoro-	7,15	100,07571	C ₆ H ₁₀ F ₃ N O	99,4	807	814	/	/	3
1H-Imidazole, 1-methyl-	7,61	83,06015	C ₄ H ₆ N ₂	98,4	910	910	/	/	3
Benzenamine, 4-(octyloxy)-	7,64	108,081	C ₁₄ H ₂₃ N O	100	734	777	/	/	3
1H-Imidazole-4-ethanamine, N-methyl-	7,71	52,01825	C ₆ H ₁₁ N ₃	99,0	738	738	/	/	3
3-Cyano-3-octyl-1,4-cyclohexadiene	8,36	105,0573	C ₁₅ H ₂₃ N	100	743	908	/	/	3
Piperidine, 1-butyl-	8,42	98,09644	C ₉ H ₁₉ N	78,7	691	691	/	/	3
1,4-Dioxane, 2,3-dimethoxy-	8,78	117,09102	C ₆ H ₁₂ O ₄	96,1	733	805	/	/	3
Diamidafos	8,94	106,02874	C ₈ H ₁₃ N ₂ O ₂ P	100	629	664	/	/	3
1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol	9,76	98,10902	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	81,7	753	841	/	/	3
Dihydroxyphenylalanine	10,76	124,01559	C ₉ H ₁₁ N O ₄	100	608	739	/	/	3
1-Propanamine, N-(2-furanylmethylene)-2-methyl-	11,57	122,06019	C ₉ H ₁₃ N O	99,5	685	690	/	/	3

Tetrahydropyrrolo[2,1-c][1,4]oxazin-4-one	11,83	111,03149	C ₇ H ₁₁ N O ₂	76,9	647	885	/	/	3
Isoetharine	11,90	85,06493	C ₁₃ H ₂₁ N O ₃	100	549	872	/	/	3
2-Pyrazoline, 1-isobutyl-3-methyl-	12,09	82,06513	C ₈ H ₁₆ N ₂	100	652	659	/	/	3
Butyramide, 2-cyano-2-ethyl-	12,22	55,04175	C ₇ H ₁₂ N ₂ O	96,9	708	717	/	/	3
MDPBP	12,70	148,07555	C ₁₅ H ₁₉ N O ₃	100	593	751	/	/	3
1,5-Dimethylbarbituric acid	12,72	58,02883	C ₆ H ₈ N ₂ O ₃	100	529	873	/	/	3
Benzene, 1-chloro-4-(1-propynyl)-	12,83	150,02307	C ₉ H ₇ Cl	100	719	744	/	/	3
1-Chloromethyl-4-(1,1-dimethylethoxy)benzene	12,96	98,99961	C ₁₁ H ₁₅ Cl O	100	756	828	/	/	3
3-Buten-2-one, 4-(1-aziridinyl)-	13,04	111,06784	C ₆ H ₉ N O	100	653	831	/	/	3
Bupivacaine	13,32	146,10887	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O	93,9	760	882	/	/	3
2-Propenoic acid, 2-methyl-, 2-propenyl ester	13,47	97,06486	C ₇ H ₁₀ O ₂	100	857	857	/	/	3
1H-Pyrrolo[2,3-b]pyridine, 2-methyl-	13,98	132,06812	C ₈ H ₈ N ₂	99,3	830	851	/	/	3
7-Methyl-1,2-dihydroquinoxalin-2-one	14,17	132,05702	C ₉ H ₈ N ₂ O	100	515	707	/	/	3
N-Methoxy-N-methylbenzamide	14,27	133,02831	C ₉ H ₁₁ N O ₂	97,2	679	836	/	/	3
2-Methyl-3-nitrophenyl β-phenylpropionate	14,46	125,04715	C ₁₆ H ₁₅ N O ₄	100	692	928	/	/	3
Acetamide, N-(5-ethoxy-2-pyrimidinyl)-	15,72	111,0679	C ₈ H ₁₁ N ₃ O ₂	90,9	520	683	/	/	3
Benzenemethanamine, N,N-dimethyl-α-(dimethylamino)-	16,25	134,09656	C ₁₁ H ₁₈ N ₂	95,8	690	930	/	/	3
5-[1(R,S),2-Dihydroxyethyl]tetrazole	16,71	98,98415	C ₃ H ₆ N ₄ O ₂	97,1	806	967	/	/	3
1H-Pyrrolo[2,3-b]pyridine, 2-ethyl-	16,91	188,15569	C ₉ H ₁₀ N ₂	100	808	895	/	/	3
Phenyl 4-(chloromethyl)benzoate	17,41	153,01004	C ₁₄ H ₁₁ Cl O ₂	100	741	811	/	/	3
Acetamide, N,N-dipentyl-	17,85	59,0366	C ₁₂ H ₂₅ N O	100	604	701	/	/	3
Pyrazine, methoxy-, 4-oxide	18,48	145,02837	C ₅ H ₆ N ₂ O ₂	94,8	585	674	/	/	3
4-Butylbenzoic acid, 4-chloro-2-methylphenyl ester	18,89	162,11661	C ₁₈ H ₁₉ Cl O ₂	97,9	724	732	/	/	3
2-Methylbenzoic acid, 4-isopropylphenyl ester	19,27	120,05253	C ₁₇ H ₁₈ O ₂	96,8	599	832	/	/	3
5,6,7,8-Tetrahydroindolizine	19,56	120,08092	C ₈ H ₁₁ N	97,6	756	756	/	/	3
1,2,3,4,5,6-Hexahydro-1-[2-mercaptoethyl]-S-triazine-2,4,6-trione	19,98	87,01855	C ₅ H ₇ N ₃ O ₃ S	82,4	505	725	/	/	3

Chapitre III : Extraction et analyse des polluants émergents et/ou persistants dans des eaux naturelles

2-Chloroethyl carbonate	21,79	64,99666	C ₅ H ₈ Cl ₂ O ₃	100	661	866	/	/	3
1,3-Dimethyl-2,4(1H,3H)-quinazolinedione	21,88	190,07346	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂	88,8	538	684	/	/	3
(1R,2S)-(-)-2-Amino-1,2-diphenylethanol	22,03	106,06509	C ₁₄ H ₁₅ N O	100	750	983	/	/	3
Benzocyclobuten-1(2H)-one	22,42	90,04642	C ₈ H ₆ O	100	740	984	/	/	3
Acetanilide, N-(1-(dimethylcarbamoyl)ethyl)-	22,54	148,03926	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₂	100	740	815	/	/	3
Benzeneethanamine, 4-amino-N-methyl-N-(2-phenylethyl)-	22,73	183,09154	C ₁₇ H ₂₂ N ₂	100	582	762	/	/	3
2-Amino-4-morpholino-6-morpholinomethyl-1,3,5-triazine	23,11	195,14906	C ₁₂ H ₂₀ N ₆ O ₂	100	624	688	/	/	3
1,2,4-Oxadiazol-5-amine, 3-(4-amino-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-N-[2-(4-methoxyphenyl)ethyl]-	23,24	120,05253	C ₁₃ H ₁₄ N ₆ O ₃	100	706	816	/	/	3
Benzoic acid 1,1-dimethylethyl ester	23,58	105,03353	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	96,4	875	875	/	/	3
Ethyl 9-fluorenylideneacetate	24,15	205,06459	C ₁₇ H ₁₄ O ₂	94,4	706	716	/	/	3
Phenanthrene	24,46	178,0775	C ₁₄ H ₁₀	100	700	812	/	/	3
Sydnone, 3-neopentyl-	25,02	210,13568	C ₇ H ₁₂ N ₂ O ₂	100	606	796	/	/	3
9,10-Anthracenedicarboxaldehyde	25,48	205,06459	C ₁₆ H ₁₀ O ₂	96,4	564	773	/	/	3
Anthracene, 9,10-diethyl-9,10-dihydro-	26,55	207,11668	C ₁₈ H ₂₀	100	698	728	/	/	3
3-Butanol, 1-benzyloxy-2-methyl-	26,68	92,06211	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	100	761	789	/	/	3
1,3-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	27,88	167,03391	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	89,7	742	757	/	/	3
Decanenitrile	29,20	71,07294	C ₁₀ H ₁₉ N	100	665	691	/	/	3
1-Phenyl-1-heptyne	29,71	128,06207	C ₁₃ H ₁₆	100	654	726	/	/	3
Vitamin E	30,59	136,08833	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	100	885	885	/	/	3

III.5.3.3. Test d'analyse en TD-GC×GC-HRMS Orbitrap™

Dans la perspective d'apporter une amélioration de la séparation des composés dans les échantillons d'eau de la rivière du Robec, un premier test d'analyse en GC bidimensionnelle a été effectué. Le même protocole d'extraction décrit dans les parties précédentes a été adopté en utilisant le barreau LI-[TESBPIM][NTf₂] (volume d'extraction : 10 mL, temps d'extraction : 1 heure, masse de NaCl ajoutée : 70 mg). Par la suite le barreau a été thermo-désorbé et analysé en GC×GC-HRMS Orbitrap™.

Afin de réaliser l'analyse en GC×GC, une colonne avec une phase stationnaire apolaire HP-5ms (30 m× 0,25 mm× 0,25 µm) (Agilent Technologies) a été utilisée en première dimension et une colonne avec une phase stationnaire trifluoropropyl méthylpolysiloxane TG-200MS (1,5m× 0,15 mm× 0,15 µm) (Thermo Scientific) en seconde dimension. Un modulateur cryogénique à double jets utilisant un cryothermostat (ZX2, ZOEX Corp, Houston, USA) avec une boucle d'injection (1,3m× 0,10 mm× 0,10 µm) placée entre les deux colonnes a été utilisé. Le jet froid est maintenu en continu à -80 °C pour retenir les composés tandis que le jet chaud est maintenu à 400 °C pendant 250 ms. Le temps de modulation a été fixé à 4 s.

L'hélium a été utilisé comme gaz vecteur avec un débit constant de 250 kPa. Les conditions de thermo-désorption et d'injection utilisant le PTV sont les mêmes que celles décrites dans la partie **III.5.1.3**. La température initiale des deux fours a été maintenue à 40 °C pendant 2 min puis une rampe de 10 °C/min a été appliquée jusqu'à atteindre 300 °C. Cette température a été maintenue durant 5 min. Les analyses en spectrométrie de masse ont été effectuées par ionisation électronique à 70 eV avec température de la source fixée à 200 °C. L'acquisition de MS en mode balayage avec une plage de m/z de 50 à 550, une résolution de 15 000 correspondant à une fréquence d'acquisition de 25 Hz et un temps d'injection maximal de 100 ms ont été appliqués. Le logiciel GC image 2.7r (GC image) a été utilisé pour la reconstruction et la visualisation du chromatogramme en 2D.

La Figure 60 représente le chromatogramme 2D obtenu pour l'analyse de l'eau de la rivière du Robec après extraction SBSE avec le barreau LI-[TESBPIM][NTf₂].

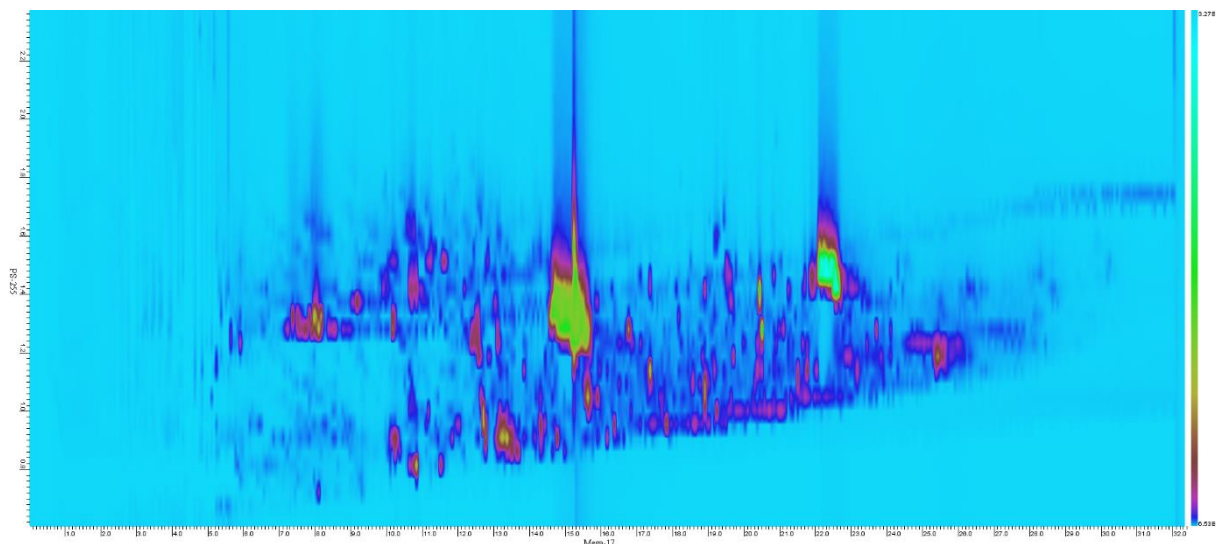


Figure 60 : Zoom du chromatogramme 2D pour l'analyse de l'eau de la rivière du Robec par TD-GC×GC-HRMS Orbitrap™.

Le chromatogramme (Figure 60) représente un zoom sur l'espace de rétention montrant un bon début de séparation des différents pics. Cependant, une optimisation des conditions d'analyse et du temps de modulation seront nécessaires afin d'améliorer la séparation en seconde dimension, ainsi que l'occupation de l'espace. Ceci ouvre des perspectives permettant la poursuite de l'étude des composés extraits par SBSE utilisant le barreau en liquide ionique préparé afin d'optimiser davantage ses performances d'extraction.

III.6. Conclusion

Ce chapitre, a été consacré à l'étude de faisabilité et à l'optimisation de différents dépôts de polymères sur barreau SBSE et à l'amélioration des conditions d'extraction, grâce à l'ajout de sel, de polluants émergents dans des eaux naturelles.

Dans un premier temps, l'optimisation du procédé sol-gel a permis la réalisation d'un revêtement en PDMS présentant une bonne stabilité mécanique et chimique. La comparaison entre les rendements d'extraction du barreau en PDMS préparé avec un barreau commercial sur un mélange de quatre HAP a permis d'obtenir des rendements d'extraction comparables et avec des écarts ne dépassant pas 4% entre les deux barreaux. Ces résultats nous ont permis de valider la méthode de préparation de revêtement avec le procédé sol-gel. Cependant, les tests de revêtement utilisant le PEG ou bien le PEG/PDMS n'ont pas donné de résultats concluants.

Par la suite, des revêtements à base de trois liquides ioniques originaux synthétisés au laboratoire SMS ont pu être réalisés. Les premiers tests effectués ont montré une faible stabilité thermique du revêtement réalisé ce qui a mené à un ajustement de la température de conditionnement. Néanmoins, pour deux des liquides ioniques choisis, à savoir le [TESBPIM][Cl] et [P₄₄₄ETS] [Cl], les dépôts réalisés n'ont pas parfaitement adhéré à la surface du barreau. Des fissures ainsi qu'une dégradation complète dans le revêtement ont été observées. Un troisième liquide ionique a été testé, le [TESBPIM][NTf₂] et des revêtements présentant une bonne stabilité thermique ont pu être obtenus. Les barreaux préparés ont montré une faible stabilité envers les solvants organiques cependant ils se sont révélés être stables dans l'eau, avec une perte de masse inférieure à 5%.

Les rendements d'extraction obtenu avec le barreau LI-[TESBPIM][NTf₂] ont été évalués et comparés avec ceux obtenus avec un barreau commercial en PDMS sur un mélange de 12 composés présentant des LogP compris entre 0,67 et 7,21. Les différents tests effectués sans ajout de NaCl ont montré un meilleur rendement d'extraction avec les barreaux en PDMS commerciaux. En revanche, après ajout de NaCl, une inversion de tendance a été observée et le rendement d'extraction a nettement été amélioré pour le barreau LI-[TESBPIM][NTf₂], notamment avec les composés très apolaires suggérant un possible échange du contre-ion. De plus les résultats permettent d'envisager des applications très intéressantes dans les eaux salines.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, l'extraction SBSE et l'analyse non ciblée des eaux naturelles provenant de lacs et de rivières situés en Algérie et en France, respectivement, ont été

menées dans le but de rechercher des polluants émergents. Les analyses ont été réalisées par TD-GC-HRMS OrbitrapTM et le traitement de données avec le logiciel de déconvolution Compound Discoverer. Les différents prélèvements effectués dans les deux lacs Mazafran et Reghaia en Algérie ont permis de mettre en évidence la présence de plus de 1819 composés. Cependant, la classification des composés selon une échelle d'identification a permis de ne retenir que 688 composés, les plus pertinents, parmi lesquels 665 composés ont été identifiés comme étant de niveau 3 et 23 identifiés de niveau 2. Certains composés ont pu être annotés et classés selon différentes classes de polluants. Les deux catégories majoritaires retrouvées sont celles des produits pharmaceutiques et arômes et parfum, suivies par les HAP, les pesticides ainsi que les plastifiants. Cependant, le nombre de composés détectés dans le lac de Mazafran s'est avéré être quasiment deux fois plus élevé que dans le lac de Réghaia. Ce profil pouvant significativement être affecté par les conditions météorologiques, il serait intéressant d'évaluer la pollution dans ces deux zones selon les différentes saisons.

Concernant les tests d'extractions et d'analyse des eaux de la rivière du Robec située en France, le but principal consistait en l'évaluation des rendements d'extractions du barreau LI-[TESBPIM][NTf₂] sur des échantillons réels. Au total, le nombre de composés extraits avec ce barreau est largement supérieur au nombre de composés extraits avec les barreaux commerciaux. Environ 167 composés ont été extraits uniquement avec le barreau en liquide ionique. De plus, la comparaison entre les aires des pics des composés extraits en commun avec le barreau préparé et les barreaux commerciaux a montré que les résultats sont deux fois meilleurs avec le barreau liquide ionique.

Ainsi le barreau LI-[TESBPIM][NTf₂] préparé par la méthode sol-gel a montré une bonne stabilité chimique avec un nombre de réutilisation de plus de 6 fois en plus de l'amélioration des rendements d'extractions par rapport au barreaux PDMS commerciaux.

Plus de 1072 composés ont pu être détectés dans la rivière du Robec. La filtration et la classification de ces derniers selon l'échelle d'identification adoptée a permis de mettre en évidence 330 composés de niveau 3 et 13 composés de niveau 2. Ainsi, certains polluants appartenant à la famille des produits pharmaceutiques, de PCB, de pesticides ou encore des produits de soins personnels ont pu être retrouvés.

L'analyse des composés extraits par le barreau LI-[TESBPIM][NTf₂] préparé a été effectuée en GC×GC-HRMS OrbitrapTM en utilisant un modulateur cryogénique. Les résultats obtenus sont encourageants et ouvrent de nouvelles perspectives même si les conditions d'analyse doivent encore être optimisées afin d'améliorer la séparation.

Références

- [1] J. P. Koelmel *et al.*, « An actionable annotation scoring framework for gas chromatography-high-resolution mass spectrometry », *Exposome*, vol. 2, n° 1, p. osac007, mars 2022, doi: 10.1093/exposome/osac007.
- [2] M. Petrovic, « Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 22, n° 10, p. 685-696, nov. 2003, doi: 10.1016/S0165-9936(03)01105-1.
- [3] H. Janna, « Occurrence and removal of emerging contaminants in wastewaters », Brunel University Institute for the Environment PhD Theses, London, 2011.
- [4] E. Stumm-Zollinger et G. M. Fair, « Biodegradation of Steroid Hormones », *J. Water Pollut. Control Fed.*, vol. 37, n° 11, p. 1506-10, 1965.
- [5] D. A. Cancilla, J. Martinez, et G. C. van Aggelen, « Detection of Aircraft Deicing/Antiicing Fluid Additives in a Perched Water Monitoring Well at an International Airport », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, n° 23, p. 3834-3835, déc. 1998, doi: 10.1021/es980489k.
- [6] M. Stumpf, T. A. Ternes, R.-D. Wilken, Silvana Vianna Rodrigues, et W. Baumann, « Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil », *Sci. Total Environ.*, vol. 225, n° 1-2, p. 135-141, janv. 1999, doi: 10.1016/S0048-9697(98)00339-8.
- [7] S. Wiegel *et al.*, « Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries », *Chemosphere*, vol. 57, n° 2, p. 107-126, oct. 2004, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.05.017.
- [8] Th. Heberer, K. Schmidt-Bäumler, et H.-J. Stan, « Occurrence and Distribution of Organic Contaminants in the Aquatic System in Berlin. Part I: Drug Residues and other Polar Contaminants in Berlin Surface and Groundwater », *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, vol. 26, n° 5, p. 272-278, sept. 1998, doi: 10.1002/(SICI)1521-401X(199809)26:5<272::AID-AHEH272>3.0.CO;2-O.
- [9] E. W. Peterson, R. K. Davis, et H. A. Orndorff, « 17 β -Estradiol as an Indicator of Animal Waste Contamination in Mantled Karst Aquifers », *J. Environ. Qual.*, vol. 29, n° 3, p. 826-834, mai 2000, doi: 10.2134/jeq2000.00472425002900030019x.
- [10] M. Kuster, M. J. López de Alda, M. D. Hernando, M. Petrovic, J. Martín-Alonso, et D. Barceló, « Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain) », *J. Hydrol.*, vol. 358, n° 1-2, p. 112-123, août 2008, doi: 10.1016/j.jhydrol.2008.05.030.
- [11] G. Pojana, A. Fantinati, et A. Marcomini, « Occurrence of environmentally relevant pharmaceuticals in Italian drinking water treatment plants », *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 91, n° 6, p. 537-552, mai 2011, doi: 10.1080/03067310903531504.
- [12] R. Y. Hiranmai et M. Kamaraj, « Occurrence, fate, and toxicity of emerging contaminants in a diverse ecosystem », *Phys. Sci. Rev.*, vol. 0, n° 0, p. 000010151520210054, oct. 2021, doi: 10.1515/psr-2021-0054.
- [13] K. Wille, H. F. De Brabander, L. Vanhaecke, E. De Wulf, P. Van Caeter, et C. R. Janssen, « Coupled chromatographic and mass-spectrometric techniques for the analysis of emerging pollutants in the aquatic environment », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 35, p. 87-108, mai 2012, doi: 10.1016/j.trac.2011.12.003.
- [14] A. Nikolaou, S. Meric, et D. Fatta, « Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 387, n° 4, p. 1225-1234, févr. 2007, doi: 10.1007/s00216-006-1035-8.

- [15] S. K. Marttinen, R. H. Kettunen, et J. A. Rintala, « Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates », *Sci. Total Environ.*, vol. 301, n° 1-3, p. 1-12, janv. 2003, doi: 10.1016/S0048-9697(02)00302-9.
- [16] G. Xu *et al.*, « Insights into the Occurrence, Fate, and Impacts of Halogenated Flame Retardants in Municipal Wastewater Treatment Plants », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 55, n° 8, p. 4205-4226, avr. 2021, doi: 10.1021/acs.est.0c05681.
- [17] C. Vogelsang, M. Grung, T. G. Jantsch, K. E. Tollefsen, et H. Liltved, « Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway », *Water Res.*, vol. 40, n° 19, p. 3559-3570, nov. 2006, doi: 10.1016/j.watres.2006.07.022.
- [18] C. Dargnat, M.-J. Teil, M. Chevreuil, et M. Blanchard, « Phthalate removal throughout wastewater treatment plant », *Sci. Total Environ.*, vol. 407, n° 4, p. 1235-1244, févr. 2009, doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.10.027.
- [19] O. A. H. Jones, N. Voulvoulis, et J. N. Lester, « Human Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Processes », *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, n° 4, p. 401-427, juill. 2005, doi: 10.1080/10643380590956966.
- [20] S. Weiss et T. Reemtsma, « Determination of Benzotriazole Corrosion Inhibitors from Aqueous Environmental Samples by Liquid Chromatography-Electrospray Ionization-Tandem Mass Spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 77, n° 22, p. 7415-7420, nov. 2005, doi: 10.1021/ac051203e.
- [21] P. Matthiessen, D. Arnold, A. C. Johnson, T. J. Pepper, T. G. Pottinger, et K. G. T. Pulman, « Contamination of headwater streams in the United Kingdom by oestrogenic hormones from livestock farms », *Sci. Total Environ.*, vol. 367, n° 2-3, p. 616-630, août 2006, doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.02.007.
- [22] A. Dominguez-Chicas et M. D. Scrimshaw, « Hazard and risk assessment for indirect potable reuse schemes: An approach for use in developing Water Safety Plans », *Water Res.*, vol. 44, n° 20, p. 6115-6123, déc. 2010, doi: 10.1016/j.watres.2010.07.007.
- [23] M. S. Beldean-Galea, J. Vial, D. Thiébaud, et M.-V. Coman, « Analysis of multiclass organic pollutant in municipal landfill leachate by dispersive liquid-liquid microextraction and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with mass spectrometry », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, n° 9, p. 9535-9546, mars 2020, doi: 10.1007/s11356-019-07064-z.
- [24] J. Schwarzbauer, S. Heim, S. Brinker, et R. Littke, « Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage and leakage water from a waste deposit landfill », *Water Res.*, vol. 36, n° 9, p. 2275-2287, mai 2002, doi: 10.1016/S0043-1354(01)00452-3.
- [25] G. Teijon, L. Candela, K. Tamoh, A. Molina-Díaz, et A. R. Fernández-Alba, « Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain) », *Sci. Total Environ.*, vol. 408, n° 17, p. 3584-3595, août 2010, doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.04.041.
- [26] M. S. Díaz-Cruz et D. Barceló, « Trace organic chemicals contamination in ground water recharge », *Chemosphere*, vol. 72, n° 3, p. 333-342, juin 2008, doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.02.031.
- [27] L. Wolf, M. Eiswirth, et H. Hötzl, « Assessing sewer-groundwater interaction at the city scale based on individual sewer defects and marker species distributions », *Environ. Geol.*, vol. 49, n° 6, p. 849-857, mars 2006, doi: 10.1007/s00254-006-0180-x.
- [28] M. Carballa *et al.*, « Behaviour of pharmaceuticals and personal care products in a sewage treatment plant of northwest Spain », *Water Sci. Technol.*, vol. 52, n° 8, p. 29-35, oct. 2005, doi: 10.2166/wst.2005.0218.

- [29] T. Reemtsma, U. Mieke, U. Duennbier, et M. Jekel, « Polar pollutants in municipal wastewater and the water cycle: Occurrence and removal of benzotriazoles », *Water Res.*, vol. 44, n° 2, p. 596-604, janv. 2010, doi: 10.1016/j.watres.2009.07.016.
- [30] V. Matamoros, E. Jover, et J. M. Bayona, « Part-per-Trillion Determination of Pharmaceuticals, Pesticides, and Related Organic Contaminants in River Water by Solid-Phase Extraction Followed by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 82, n° 2, p. 699-706, janv. 2010, doi: 10.1021/ac902340e.
- [31] F. Riva, E. Zuccato, E. Davoli, E. Fattore, et S. Castiglioni, « Risk assessment of a mixture of emerging contaminants in surface water in a highly urbanized area in Italy », *J. Hazard. Mater.*, vol. 361, p. 103-110, janv. 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.07.099.
- [32] N. M. Vieno, T. Tuhkanen, et L. Kronberg, « Seasonal Variation in the Occurrence of Pharmaceuticals in Effluents from a Sewage Treatment Plant and in the Recipient Water », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 21, p. 8220-8226, nov. 2005, doi: 10.1021/es051124k.
- [33] S. Jobling, M. Nolan, C. R. Tyler, G. Brighty, et J. P. Sumpter, « Widespread Sexual Disruption in Wild Fish », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, n° 17, p. 2498-2506, sept. 1998, doi: 10.1021/es9710870.
- [34] X. Wang *et al.*, « Characterization, treatment and releases of PBDEs and PAHs in a typical municipal sewage treatment plant situated beside an urban river, East China », *J. Environ. Sci.*, vol. 25, n° 7, p. 1281-1290, juill. 2013, doi: 10.1016/S1001-0742(12)60201-0.
- [35] B. Li *et al.*, « Occurrence and fate of PBDEs and novel brominated flame retardants in a wastewater treatment plant in Harbin, China », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, n° 19, p. 19246-19256, oct. 2016, doi: 10.1007/s11356-016-7142-y.
- [36] C. I. C. Silvestre, J. L. M. Santos, J. L. F. C. Lima, et E. A. G. Zagatto, « Liquid-liquid extraction in flow analysis: A critical review », *Anal. Chim. Acta*, vol. 652, n° 1-2, p. 54-65, oct. 2009, doi: 10.1016/j.aca.2009.05.042.
- [37] L. Humbert, « Extraction en phase solide (SPE) : théorie et applications », *Ann. Toxicol. Anal.*, vol. 22, n° 2, p. 61-68, 2010, doi: 10.1051/ata/2010010.
- [38] K. H. Langford et K. V. Thomas, « Inputs of chemicals from recreational activities into the Norwegian coastal zone », *J. Environ. Monit.*, vol. 10, n° 7, p. 894, 2008, doi: 10.1039/b806198j.
- [39] Y. Kameda, K. Kimura, et M. Miyazaki, « Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes », *Environ. Pollut.*, vol. 159, n° 6, p. 1570-1576, juin 2011, doi: 10.1016/j.envpol.2011.02.055.
- [40] C. L. Arthur et Janusz. Pawliszyn, « Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers », *Anal. Chem.*, vol. 62, n° 19, p. 2145-2148, oct. 1990, doi: 10.1021/ac00218a019.
- [41] J. Regueiro, E. Becerril, C. Garcia-Jares, et M. Llompert, « Trace analysis of parabens, triclosan and related chlorophenols in water by headspace solid-phase microextraction with in situ derivatization and gas chromatography-tandem mass spectrometry », *J. Chromatogr. A*, vol. 1216, n° 23, p. 4693-4702, juin 2009, doi: 10.1016/j.chroma.2009.04.025.
- [42] E. Baltussen, P. Sandra, F. David, et C. Cramers, « Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles », *J. Microcolumn Sep.*, vol. 11, n° 10, p. 737-747, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1520-667X(1999)11:10<737::AID-MCS7>3.0.CO;2-4.
- [43] A. Prieto *et al.*, « Stir-bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions », *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, n° 16, p. 2642-2666, avr. 2010, doi: 10.1016/j.chroma.2009.12.051.

- [44] E. Baltussen, C. Cramers, et P. Sandra, « Sorptive sample preparation – a review », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 373, n° 1-2, p. 3-22, mai 2002, doi: 10.1007/s00216-002-1266-2.
- [45] D. R. Klein, D. F. Flannelly, et M. M. Schultz, « Quantitative determination of triclocarban in wastewater effluent by stir bar sorptive extraction and liquid desorption–liquid chromatography–tandem mass spectrometry », *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, n° 11, p. 1742-1747, mars 2010, doi: 10.1016/j.chroma.2010.01.028.
- [46] L. P. Melo, A. M. Nogueira, F. M. Lanças, et M. E. C. Queiroz, « Polydimethylsiloxane/polypyrrole stir bar sorptive extraction and liquid chromatography (SBSE/LC-UV) analysis of antidepressants in plasma samples », *Anal. Chim. Acta*, vol. 633, n° 1, p. 57-64, févr. 2009, doi: 10.1016/j.aca.2008.11.042.
- [47] L. Brossa, R. M. Marc, F. Borrull, et E. Pocurull, « Determination of Endocrine Disruptors in Environmental Water Samples by Stir Bar Sorptive Extraction-Liquid Desorption - Large Volume Injection-Gas Chromatography », *Chromatographia*, vol. 61, n° 1-2, p. 61-65, janv. 2005, doi: 10.1365/s10337-004-0447-x.
- [48] J. B. Quintana, R. Rodil, S. Muniategui-Lorenzo, P. López-Mahía, et D. Prada-Rodríguez, « Multiresidue analysis of acidic and polar organic contaminants in water samples by stir-bar sorptive extraction–liquid desorption–gas chromatography–mass spectrometry », *J. Chromatogr. A*, vol. 1174, n° 1-2, p. 27-39, déc. 2007, doi: 10.1016/j.chroma.2007.07.088.
- [49] M. Kawaguchi *et al.*, « Simultaneous analysis of benzophenone sunscreen compounds in water sample by stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry », *J. Chromatogr. A*, vol. 1200, n° 2, p. 260-263, juill. 2008, doi: 10.1016/j.chroma.2008.05.084.
- [50] C. Bicchi *et al.*, « Dual-phase twistlers: A new approach to headspace sorptive extraction and stir bar sorptive extraction », *J. Chromatogr. A*, vol. 1094, n° 1-2, p. 9-16, nov. 2005, doi: 10.1016/j.chroma.2005.07.099.
- [51] N. Ochiai, K. Sasamoto, F. David, et P. Sandra, « Solvent-assisted stir bar sorptive extraction by using swollen polydimethylsiloxane for enhanced recovery of polar solutes in aqueous samples: Application to aroma compounds in beer and pesticides in wine », *J. Chromatogr. A*, vol. 1455, p. 45-56, juill. 2016, doi: 10.1016/j.chroma.2016.05.085.
- [52] N. Maslamani, E. Manandhar, D. K. Geremia, et B. A. Logue, « ICE Concentration Linked with Extractive Stirrer (ICECLES) », *Anal. Chim. Acta*, vol. 941, p. 41-48, oct. 2016, doi: 10.1016/j.aca.2016.09.003.
- [53] N. Ochiai, K. Sasamoto, T. Ieda, F. David, et P. Sandra, « Multi-stir bar sorptive extraction for analysis of odor compounds in aqueous samples », *J. Chromatogr. A*, vol. 1315, p. 70-79, nov. 2013, doi: 10.1016/j.chroma.2013.09.070.
- [54] M. He, Y. Wang, Q. Zhang, L. Zang, B. Chen, et B. Hu, « Stir bar sorptive extraction and its application », *J. Chromatogr. A*, vol. 1637, p. 461810, janv. 2021, doi: 10.1016/j.chroma.2020.461810.
- [55] Z. Zhang, M. A. Mwadini, et Z. Chen, « Polytetrafluoroethylene-jacketed stirrer modified with graphene oxide and polydopamine for the efficient extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons: Sample Preparation », *J. Sep. Sci.*, vol. 39, n° 20, p. 4011-4018, oct. 2016, doi: 10.1002/jssc.201600716.
- [56] A. Taghvimi et H. Hamishehkar, « Developed nano carbon-based coating for simultaneous extraction of potent central nervous system stimulants from urine media by stir bar sorptive extraction method coupled to high performance liquid chromatography », *J. Chromatogr. B*, vol. 1125, p. 121701, sept. 2019, doi: 10.1016/j.jchromb.2019.06.028.
- [57] W. Fan, M. He, L. You, X. Zhu, B. Chen, et B. Hu, « Water-compatible graphene oxide/molecularly imprinted polymer coated stir bar sorptive extraction of propranolol from urine samples followed by high performance liquid chromatography-ultraviolet

- detection », *J. Chromatogr. A*, vol. 1443, p. 1-9, avr. 2016, doi: 10.1016/j.chroma.2016.03.017.
- [58] Z. Ayazi et R. Jaafarzadeh, « Graphene Oxide/Polyamide Nanocomposite as a Novel Stir Bar Coating for Sorptive Extraction of Organophosphorous Pesticides in Fruit Juice and Vegetable Samples », *Chromatographia*, vol. 80, n° 9, p. 1411-1422, sept. 2017, doi: 10.1007/s10337-017-3364-5.
- [59] J. Peng, D. Liu, T. Shi, H. Tian, X. Hui, et H. He, « Molecularly imprinted polymers based stir bar sorptive extraction for determination of cefaclor and cefalexin in environmental water », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 409, n° 17, p. 4157-4166, juill. 2017, doi: 10.1007/s00216-017-0365-z.
- [60] R. Ahmadvani et N. Rastkari, « Development of a carbon nanotube-coated stir bar for determination of organophosphorus pesticides in water: New Coated Stir Bar for Determination of Organophosphorus Pesticides », *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, vol. 11, n° 6, p. 893-900, nov. 2016, doi: 10.1002/apj.2023.
- [61] N. Zou *et al.*, « Coupling of multi-walled carbon nanotubes/polydimethylsiloxane coated stir bar sorptive extraction with pulse glow discharge-ion mobility spectrometry for analysis of triazine herbicides in water and soil samples », *J. Chromatogr. A*, vol. 1457, p. 14-21, juill. 2016, doi: 10.1016/j.chroma.2016.06.043.
- [62] N. Ekbatani Amlashi et M. R. Hadjmohammadi, « Sol-gel coating of poly(ethylene glycol)-grafted multiwalled carbon nanotubes for stir bar sorptive extraction and its application to the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water: Sample Preparation », *J. Sep. Sci.*, vol. 39, n° 17, p. 3445-3456, sept. 2016, doi: 10.1002/jssc.201600416.
- [63] M. S. Talebianpoor, S. Khodadoust, A. Mousavi, R. Mahmoudi, J. Nikbakht, et J. Mohammadi, « Preconcentration of carbamate insecticides in water samples by using modified stir bar with ZnS nanoparticles loaded on activated carbon and their HPLC determination: Response surface methodology », *Microchem. J.*, vol. 130, p. 64-70, janv. 2017, doi: 10.1016/j.microc.2016.08.002.
- [64] Y. Lei, B. Chen, L. You, M. He, et B. Hu, « Polydimethylsiloxane/MIL-100(Fe) coated stir bar sorptive extraction-high performance liquid chromatography for the determination of triazines in environmental water samples », *Talanta*, vol. 175, p. 158-167, déc. 2017, doi: 10.1016/j.talanta.2017.05.040.
- [65] M. Torabizadeh, Z. Talebpour, N. Adib, et H. Y. Aboul-Enein, « Preparation of a novel sorptive stir bar based on vinylpyrrolidone-ethylene glycol dimethacrylate monolithic polymer for the simultaneous extraction of diazepam and nordazepam from human plasma: Sample Preparation », *J. Sep. Sci.*, vol. 39, n° 7, p. 1316-1325, avr. 2016, doi: 10.1002/jssc.201501273.
- [66] C. Zhong, M. He, H. Liao, B. Chen, C. Wang, et B. Hu, « Polydimethylsiloxane/covalent triazine frameworks coated stir bar sorptive extraction coupled with high performance liquid chromatography-ultraviolet detection for the determination of phenols in environmental water samples », *J. Chromatogr. A*, vol. 1441, p. 8-15, avr. 2016, doi: 10.1016/j.chroma.2016.02.073.
- [67] W. Fan, M. Gao, M. He, B. Chen, et B. Hu, « Cyromazine imprinted polymers for selective stir bar sorptive extraction of melamine in animal feed and milk samples », *The Analyst*, vol. 140, n° 12, p. 4057-4067, 2015, doi: 10.1039/C5AN00325C.
- [68] J. Cheng, R. Zhong, J. Lin, J. Zhu, W. Wan, et X. Chen, « Linear Graphene Nanocomposite Synthesis and an Analytical Application for the Amino Acid Detection of *Camellia nitidissima* Chi Seeds », *Materials*, vol. 10, n° 4, p. 443, avr. 2017, doi: 10.3390/ma10040443.

- [69] H. Liu, D. Ousmane, N. Gan, D. Wu, et T. Li, « Novel Stir Bar Array Sorptive Extraction Coupled With Gas Chromatography–Mass Spectrometry for Simultaneous Determination of Three β 2-Agonist Residues in Pork », *Chromatographia*, vol. 80, n° 3, p. 473-482, mars 2017, doi: 10.1007/s10337-017-3242-1.
- [70] M. Sajid, C. Basheer, M. Daud, et A. Alsharaa, « Evaluation of layered double hydroxide/graphene hybrid as a sorbent in membrane-protected stir-bar supported micro-solid-phase extraction for determination of organochlorine pesticides in urine samples », *J. Chromatogr. A*, vol. 1489, p. 1-8, mars 2017, doi: 10.1016/j.chroma.2017.01.089.
- [71] B. Fresco-Cala et S. Cárdenas, « Facile preparation of carbon nanotube-based molecularly imprinted monolithic stirred unit », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 412, n° 24, p. 6341-6349, sept. 2020, doi: 10.1007/s00216-020-02570-3.
- [72] J. Li, Y. Wang, Q. Su, S. Wu, et L. Wu, « Hollow fiber stir bar sorptive extraction for determination of phthalic acid esters in environmental and biological matrices », *J. Sep. Sci.*, vol. 40, n° 4, p. 893-900, févr. 2017, doi: 10.1002/jssc.201600842.
- [73] C. Shen, T. Wu, et X. Zang, « Hollow Fiber Stir Bar Sorptive Extraction Combined with GC–MS for the Determination of Phthalate Esters from Children’s Food », *Chromatographia*, vol. 82, n° 3, p. 683-693, mars 2019, doi: 10.1007/s10337-018-3679-x.
- [74] Z. Xiao, M. He, B. Chen, et B. Hu, « Polydimethylsiloxane/metal-organic frameworks coated stir bar sorptive extraction coupled to gas chromatography-flame photometric detection for the determination of organophosphorus pesticides in environmental water samples », *Talanta*, vol. 156-157, p. 126-133, août 2016, doi: 10.1016/j.talanta.2016.05.001.
- [75] S. Lin, N. Gan, L. Qiao, J. Zhang, Y. Cao, et Y. Chen, « Magnetic metal-organic frameworks coated stir bar sorptive extraction coupled with GC–MS for determination of polychlorinated biphenyls in fish samples », *Talanta*, vol. 144, p. 1139-1145, nov. 2015, doi: 10.1016/j.talanta.2015.07.084.
- [76] S. Lin, N. Gan, J. Zhang, L. Qiao, Y. Chen, et Y. Cao, « Aptamer-functionalized stir bar sorptive extraction coupled with gas chromatography–mass spectrometry for selective enrichment and determination of polychlorinated biphenyls in fish samples », *Talanta*, vol. 149, p. 266-274, mars 2016, doi: 10.1016/j.talanta.2015.11.062.
- [77] A. Mollahosseini, M. Alamshahi, et M. Rastegari, « Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in non-alcoholic beer by mechanical stir bar sorptive extraction-gas chromatography », *J. Food Sci. Technol.*, vol. 57, n° 10, p. 3792-3800, oct. 2020, doi: 10.1007/s13197-020-04411-8.
- [78] M. Nemati, M. A. Farajzadeh, A. Mohebbi, F. Khodadadeian, et M. R. Afshar Mogaddam, « Development of a stir bar sorptive extraction method coupled to solidification of floating droplets dispersive liquid–liquid microextraction based on deep eutectic solvents for the extraction of acidic pesticides from tomato samples », *J. Sep. Sci.*, vol. 43, n° 6, p. 1119-1127, mars 2020, doi: 10.1002/jssc.201901000.
- [79] Z. Ayazi, R. Jaafarzadeh, et A. A. Matin, « Montmorillonite/polyaniline/polyamide nanocomposite as a novel stir bar coating for sorptive extraction of organophosphorous pesticides in fruit juices and vegetables applying response surface methodology », *Anal. Methods*, vol. 9, n° 31, p. 4547-4557, 2017, doi: 10.1039/C7AY00579B.
- [80] Z. Ayazi, M. Pourvali, et A. A. Matin, « Preparation of a novel stir bar coating based on montmorillonite doped polypyrrole/nylon-6 nanocomposite for sorptive extraction of organophosphorous pesticides in aqueous samples », *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 98, n° 2, p. 138-155, janv. 2018, doi: 10.1080/03067319.2018.1438421.
- [81] J. L. Benedé, A. Chisvert, C. Moyano, D. L. Giokas, et A. Salvador, « Expanding the application of stir bar sorptive-dispersive microextraction approach to solid matrices:

- Determination of ultraviolet filters in coastal sand samples », *J. Chromatogr. A*, vol. 1564, p. 25-33, août 2018, doi: 10.1016/j.chroma.2018.06.003.
- [82] A. Tanimu, S. M. S. Jillani, A. A. Alluhaidan, S. A. Ganiyu, et K. Alhooshani, « 4-phenyl-1,2,3-triazole functionalized mesoporous silica SBA-15 as sorbent in an efficient stir bar-supported micro-solid-phase extraction strategy for highly to moderately polar phenols », *Talanta*, vol. 194, p. 377-384, mars 2019, doi: 10.1016/j.talanta.2018.10.012.
- [83] Y.-W. Huang, H. K. Lee, H.-K. Shih, et J.-F. Jen, « A sublimate sorbent for stir-bar sorptive extraction of aqueous endocrine disruptor pesticides for gas chromatography-electron capture detection », *J. Chromatogr. A*, vol. 1564, p. 51-58, août 2018, doi: 10.1016/j.chroma.2018.06.018.
- [84] J. Zeng *et al.*, « Magnetic stir bars with hyperbranched aptamer as coating for selective, effective headspace extraction of trace polychlorinated biphenyls in soils », *J. Chromatogr. A*, vol. 1614, p. 460715, mars 2020, doi: 10.1016/j.chroma.2019.460715.
- [85] K. H. Kingdon, « A Method for the Neutralization of Electron Space Charge by Positive Ionization at Very Low Gas Pressures », *Phys. Rev.*, vol. 21, n° 4, p. 408-418, avr. 1923, doi: 10.1103/PhysRev.21.408.
- [86] R. H. Perry, R. G. Cooks, et R. J. Noll, « Orbitrap mass spectrometry: Instrumentation, ion motion and applications », *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 27, n° 6, p. 661-699, nov. 2008, doi: 10.1002/mas.20186.
- [87] E. S. Hecht, M. Scigelova, S. Eliuk, et A. Makarov, « Fundamentals and Advances of Orbitrap Mass Spectrometry », in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers, Éd., 1^{re} éd. Wiley, 2019, p. 1-40. doi: 10.1002/9780470027318.a9309.pub2.
- [88] A. Makarov *et al.*, « Performance Evaluation of a Hybrid Linear Ion Trap/Orbitrap Mass Spectrometer », *Anal. Chem.*, vol. 78, n° 7, p. 2113-2120, avr. 2006, doi: 10.1021/ac0518811.
- [89] M. Hardman et A. A. Makarov, « Interfacing the Orbitrap Mass Analyzer to an Electrospray Ion Source », *Anal. Chem.*, vol. 75, n° 7, p. 1699-1705, avr. 2003, doi: 10.1021/ac0258047.
- [90] A. Makarov, « Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping: A High-Performance Technique of Mass Analysis », *Anal. Chem.*, vol. 72, n° 6, p. 1156-1162, mars 2000, doi: 10.1021/ac991131p.
- [91] A. G. Marshall et F. R. Verdun, *Fourier transforms in NMR, optical, and mass spectrometry: a user's handbook*. Amsterdam: Elsevier science publishers, 1990.
- [92] E. Denisov, E. Damoc, O. Lange, et A. Makarov, « Orbitrap mass spectrometry with resolving powers above 1,000,000 », *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 325-327, p. 80-85, juill. 2012, doi: 10.1016/j.ijms.2012.06.009.
- [93] J. V. Olsen *et al.*, « Parts per Million Mass Accuracy on an Orbitrap Mass Spectrometer via Lock Mass Injection into a C-trap », *Mol. Cell. Proteomics*, vol. 4, n° 12, p. 2010-2021, déc. 2005, doi: 10.1074/mcp.T500030-MCP200.
- [94] A. Michalski *et al.*, « Mass Spectrometry-based Proteomics Using Q Exactive, a High-performance Benchtop Quadrupole Orbitrap Mass Spectrometer », *Mol. Cell. Proteomics*, vol. 10, n° 9, p. M111.011015, sept. 2011, doi: 10.1074/mcp.M111.011015.
- [95] I. Domínguez, F. J. Arrebola, J. L. Martínez Vidal, et A. Garrido Frenich, « Assessment of wastewater pollution by gas chromatography and high resolution Orbitrap mass spectrometry », *J. Chromatogr. A*, vol. 1619, p. 460964, mai 2020, doi: 10.1016/j.chroma.2020.460964.
- [96] L. Ding *et al.*, « Non-targeted screening of volatile organic compounds in a museum in China Using GC-Orbitrap mass spectrometry », *Sci. Total Environ.*, vol. 835, p. 155277, août 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.155277.

- [97] E. A. Detenchuk *et al.*, « Transformation of resveratrol under disinfection conditions », *Chemosphere*, vol. 260, p. 127557, déc. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127557.
- [98] M. M. Gómez-Ramos, S. Ucles, C. Ferrer, A. R. Fernández-Alba, et M. D. Hernando, « Exploration of environmental contaminants in honeybees using GC-TOF-MS and GC-Orbitrap-MS », *Sci. Total Environ.*, vol. 647, p. 232-244, janv. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.009.
- [99] D. M. Mazur, E. A. Detenchuk, A. A. Sosnova, V. B. Artaev, et A. T. Lebedev, « GC-HRMS with Complementary Ionization Techniques for Target and Non-target Screening for Chemical Exposure: Expanding the Insights of the Air Pollution Markers in Moscow Snow », *Sci. Total Environ.*, vol. 761, p. 144506, mars 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144506.
- [100] S. Belarbi, M. Vivier, W. Zaghouni, A. D. Sloovere, V. Agasse-Peulon, et P. Cardinael, « Comparison of new approach of GC-HRMS (Q-Orbitrap) to GC-MS/MS (triple-quadrupole) in analyzing the pesticide residues and contaminants in complex food matrices », *Food Chem.*, vol. 359, p. 129932, oct. 2021, doi: 10.1016/j.foodchem.2021.129932.
- [101] C. Simonnet-Laprade *et al.*, « Evidence of complementarity between targeted and non-targeted analysis based on liquid and gas-phase chromatography coupled to mass spectrometry for screening halogenated persistent organic pollutants in environmental matrices », *Chemosphere*, vol. 293, p. 133615, avr. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133615.
- [102] G. Delahousse, « Synthèse de dérivés de calix (6) arene- élaboration de phases stationnaires par le procédé sol-gel pour la chromatographie en phase gazeuse », Rouen Normandie, Rouen.
- [103] T. D. Ho, C. Zhang, L. W. Hantao, et J. L. Anderson, « Ionic Liquids in Analytical Chemistry: Fundamentals, Advances, and Perspectives », *Anal. Chem.*, vol. 86, n° 1, p. 262-285, janv. 2014, doi: 10.1021/ac4035554.
- [104] J. Feng, H. M. Loussala, S. Han, X. Ji, C. Li, et M. Sun, « Recent advances of ionic liquids in sample preparation », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 125, p. 115833, avr. 2020, doi: 10.1016/j.trac.2020.115833.
- [105] A. Curat, « Elaboration de phases stationnaires à haute stabilité thermique à base de liquide ionique pour la chromatographie en phase gazeuse », Rouen Normandie, Mont Saint Aignan, 201.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les milieux aquatiques naturels sont soumis à une pression anthropique croissante qui entraîne une présence notable de polluants émergents et/ou persistants issus de l'activité humaine, industrielle et agricole. Dans ce contexte, une surveillance environnementale continue et sur site s'avère nécessaire afin de faire progresser la compréhension des origines et des conséquences de la présence de ces polluants. Ces mesures visent à pouvoir réagir le plus vite possible pour mettre en place des stratégies adéquates pour préserver ces milieux fragiles. Afin de répondre à ce besoin, ces travaux de thèse se sont donc portés dans une première étape à développer un système analytique miniaturisé permettant l'extraction et l'analyse de ces polluants présents dans les eaux naturelles. Les deux aspects abordés dans cette thèse ont été la préparation de μ -colonnes REP et leur évaluation en 2^{ème} dimension d'un système GC \times μ GC et la préparation de revêtements originaux pour l'extraction SBSE.

Dans un premier temps, l'optimisation des performances des μ -colonnes REP-70 en GC unidimensionnelle puis en seconde dimension d'un système GC \times μ GC a été réalisée. D'abord, le dépôt de phases stationnaires de différentes polarités (PDMS, PEG et liquide ionique) a pu être effectué par la méthode statique en utilisant le procédé sol-gel pour les phases les plus polaires. Le dépôt de film de 47 nm d'épaisseur a permis d'obtenir des efficacités allant jusqu'à 62 000 plateaux théoriques pour une phase stationnaire PDMS. Une augmentation de l'efficacité d'environ 15 % a pu être apportée grâce à l'utilisation d'un programme de pression de vide appliqué lors de l'étape d'évaporation. Une séparation d'un mélange de 11 composés volatils a également pu être réalisée en moins de 36 s sur la μ -colonne présentant la meilleure efficacité.

Par la suite, l'utilisation des μ -colonnes en seconde dimension d'un système GC \times μ GC avec un modulateur microfluidique a permis de réaliser des séparations de mélanges complexes tel qu'un mélange d'alcane et de composés aromatiques « white spirit » commercial et une essence SP-95^E. Les tests réalisés sur trois jeux de colonnes, en mode normal et en mode inverse, ont permis d'obtenir une bonne séparation pour les deux mélanges. Cependant des temps de rétention relativement longs ont été observés en seconde dimension ce qui a engendré un phénomène de wrap-around et un élargissement des pics.

Pour pallier ce problème, l'utilisation de μ -colonnes (REP-22) plus courtes a permis de réduire les vitesses en seconde dimension mais aussi le temps de modulation. D'une part, cela a permis d'éviter le sous-échantillonnage de la première colonne et d'autre part, de se rapprocher du débit optimum et donc d'obtenir des résolutions satisfaisantes. Ainsi, les perspectives de ce

travail seraient en premier lieu de pouvoir réaliser un couplage du système GC× μ GC à la spectrométrie de masse en utilisant un modulateur microfluidique. Par la suite, afin d'obtenir un système μ GC× μ GC, d'utiliser des μ -colonnes de 5 mètres de long avec une géométrie en serpentín circulaire et un section transversale carrée en première dimension tout en gardant les μ -colonnes REP-22 en seconde dimension car ce type de colonne est en cours de préparation au laboratoire.

Dans un second temps, afin d'améliorer les rendements d'extraction et le nombre des polluants émergents et/ou persistants à partir des eaux naturelles, les travaux de thèse se sont focalisés sur le développement d'un nouveau revêtement à base de liquide ionique pour les barreaux SBSE. Après la réalisation avec succès de dépôt de PDMS par le procédé sol-gel, la méthode a été utilisée pour réaliser des revêtements à base de liquide ionique. Les différents tests réalisés ont donné des résultats peu satisfaisants avec les liquides ioniques [P₄₄₄ETS] [Cl] et le [TESBPIM][Cl]. Des fissures et une dégradation des dépôts ont été observées. En revanche, des dépôts assez uniformes et présentant une bonne stabilité thermique ont pu être obtenus avec le [TESBPIM][NTf₂]. Les barreaux préparés ont montré une faible stabilité envers les solvants organiques mais une très bonne dans l'eau (perte de masse inférieure à 5 % après 1 h). Une comparaison des rendements d'extraction du barreau LI-[TESBPIM][NTf₂] avec un barreau commercial en PDMS sur un mélange de 12 composés présentant des log P entre 0,67 et 7,21a été effectuée. Cela a montré dans un premier temps des meilleurs résultats avec le barreau en PDMS commercial. En revanche, l'ajout de NaCl a nettement amélioré les résultats obtenus avec le barreau LI-[TESBPIM][NTf₂] envers les composés apolaires. L'ajout de sel a très probablement changé la structure du liquide ionique par échange de l'anion utilisé donnant ainsi un nouveau liquide ionique présentant des propriétés différentes du liquide ionique de base. Des analyses élémentaires pourraient confirmer cette hypothèse et l'échange avec d'autres anions pourraient être envisagé pour moduler la sélectivité des revêtements.

Afin de faire un état des lieux des différents polluants présents dans les eaux naturelles, il est important de d'abord les identifier. La dernière partie de ces travaux de thèse s'est donc portée sur l'extraction SBSE et l'analyse non ciblée des polluants émergents et/ou persistants dans des eaux naturelles, provenant de lacs au nord de l'Algérie et d'une rivière dans la région de Normandie en France par TD-GC-HRMS OrbitrapTM. Les analyses effectuées sur les prélèvements réalisés en Algérie ont permis de mettre en évidence la présence de 1819 composés. Le traitement de données et la classification des composés annotés selon les scores RSI, RHRMF et Δ RI en se basant sur l'échelle d'identification proposée par Miller a permis de

retenir 665 composés identifiés comme étant de niveau 3 et 23 de niveau 2. Majoritairement, les produits identifiés appartiennent à la catégorie des arômes et parfums et des produits pharmaceutiques. D'autres polluants tels que des pesticides, des HAP et des plastifiants ont également été identifiés.

L'utilisation du barreau LI-[TESBPIM][NTf₂] avec ajout de NaCl pour l'extraction des polluants d'une eau de rivière en Normandie, a permis d'augmenter le nombre de composés détectés par rapport au nombre de composés détectés en utilisant un barreau en PDMS commercial avec ajout de sel. Environ 167 composés ont été extraits uniquement par le barreau LI-[TESBPIM][NTf₂]. De plus, la comparaison entre les aires des pics extraits par les deux barreaux a montré une nette augmentation des aires avec le barreau préparé. Dans l'ensemble, plus de 1072 composés ont pu être détectés dans la rivière du Robec. La classification des composés selon l'échelle d'indentification adoptée a permis de d'identifier 13 composés comme étant de niveau 2. Certains des composés ont été identifiés comme polluants appartenant à la famille des PCBs, pesticides, produits de soin personnel et majoritairement des produits pharmaceutiques. Des premiers tests visant à améliorer la séparation et résoudre les co-élutions ont été menés en GC×GC-HRMS OrbitrapTM en utilisant un modulateur cryogénique et les résultats obtenus ouvrent de nouvelles perspectives pour la suite de cette étude.

Ces travaux de thèse offrent d'une part une estimation de la qualité des eaux naturelles dans deux lacs en Algérie et une rivière en France quant au niveau de leurs contaminations par les polluants émergents et/ou persistants. D'autre part, ils constituent les premiers pas d'une démarche visant à la conception d'un système miniaturisé qui permettra la réalisation des extractions suivies d'analyses ciblées des polluants principaux et sur site dans le but de surveiller la pollution dans des environnements aquatiques.

Résumé

La pollution des eaux est une problématique majeure qui affecte tant les écosystèmes aquatiques que sur la santé humaine. Par conséquent, la prévention et la surveillance des pollutions constituent donc un enjeu prioritaire afin d'éviter la dissémination de ces polluants. Dans ce contexte, il est essentiel de recourir à la miniaturisation des systèmes et à des méthodes analytiques afin de surveiller en temps réel l'évolution de la pollution sur le terrain. Dans le cadre de ces travaux de thèse, tout d'abord, la préparation et l'évaluation de μ -colonnes de types multicanaux en GC a été réalisée. Des dépôts avec différentes phases stationnaires ont été effectués et des tests en GC unidimensionnel puis un système bidimensionnel « GC \times μ GC » avec un modulateur microfluidique ont été réalisés avec succès. Par la suite, une méthode d'extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE) suivi d'une thermo-désorption (TD) et d'une analyse non ciblée par spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) a été développée. Afin de pallier les contraintes de la SBSE classique, de nouvelles phases ont été déposées sur les barreaux magnétiques visant ainsi à améliorer les rendements d'extraction des composés les plus polaires. Enfin, des extractions SBSE des polluants ont été effectuées sur des eaux naturelles provenant d'Algérie et de France suivies d'analyses non ciblées par TD-GC-HRMS OrbitrapTM. Des informations sur la qualité des eaux de surfaces en Algérie mais aussi en France quant au niveau de leur contamination ont pu être données et les différents polluants identifiés ont été ensuite classés selon des niveaux de confiance basés sur une échelle d'identification récentes.

Mots clés : μ -colonne GC, SBSE, GC \times μ GC, polluants émergents, GC-HRMS OrbitrapTM

Abstract

Water pollution is a major problem that affects both aquatic ecosystems and human health. Therefore, the prevention and the control of the dissemination of contaminants in the environment has become a priority. To achieve that, the use of miniaturized analytical systems to control pollution in real-time on-site appears necessary. The evaluation of μ -columns with radially elongated pillars was performed using different stationary phases. Then the performances of the prepared μ -columns were evaluated on conventional GC and in a comprehensive two-dimensional system « GC \times μ GC » with a microfluidic modulator as a second columns. Afterwards, a stir bar sportive extraction (SBSE) method and a non-targeted analysis one using GC coupled to a high-resolution mass spectrometry (HRMS) were developed. In order to overcome the limitations of SBSE and improve the extraction yields, new SBSE phases were used for the coating of the stir bar. Finally, SBSE extractions of contaminants were performed on naturel waters collected from Algeria and France followed by a non-target analysis using TD-GC-HRMS OrbitrapTM. Information on the quality of surface waters and the level of pollution were collected for both countries and the annotation of the identified compounds were then classified according to levels of confidence.

Key words: GC microchips, SBSE, GC \times μ GC, GC-HRMS OrbitrapTM, emerging pollutants