



ESSYLLT LOUARN*, AURÉLIE CHAPUT**, MICHEL HÉNINGER**,
JOËL LEMAIRE*, HÉLÈNE MESTDAGH*

*Laboratoire de Chimie Physique (UMR 8000, UPS/CNRS)

UFR Sciences

**AlyXan

Sur leurs traces



© DR

Pendant longtemps, les hommes se sont peu préoccupés de leur milieu naturel. Le constat est alarmant: nombre de cours d'eau, lacs et nappes souterraines sont aujourd'hui pollués. La détection des polluants, même à l'état de traces, est donc devenue un enjeu sanitaire et environnemental.

La présence de traces de polluants organiques dans les eaux naturelles ou traitées pose des problèmes sanitaires et environnementaux. Ces polluants organiques ont des origines très diverses. Parmi ceux qui deviennent de plus en plus préoccupants, on peut citer les pesticides, les sous-produits de traitement de l'eau (en particulier les dérivés halogénés*), les médicaments et leurs produits de dégradation ... Les objectifs et les réglementations sur la qualité des eaux visent des composés de plus en plus variés, à des concentrations de plus en plus basses, allant jusqu'à une molécule sur un million (ppm) ou une molécule sur un milliard (ppb). Les techniques pour détecter et doser des substances diverses à des concentrations faibles ne sont pas encore disponibles. Avec les méthodes les plus couramment utilisées, les composés organiques dissous dans l'échantillon aqueux sont concentrés sur une cartouche adsorbante plongée dans la solution, puis analysés par chromatographie* en général couplée à la spectrométrie de masse. Ces méthodes sont sensibles mais ne peuvent pas être utilisées sur site et en temps réel. L'équipe du Laboratoire de Chimie Physique (LCP) est familière avec cette problématique car elle a mis au point, il y a quelques années, un instrument transportable d'analyse de traces de polluants dans l'air. La technique valorisée et développée par la start-up AlyXan créée fin 2005, est la spectrométrie de masse, associée à une méthode spécifique d'ionisation : l'ionisation chimique contrôlée. Cette méthode qui peut être utilisée directement sur un échantillon d'air sans séparation préalable, permet une analyse quantitative en temps réel. Grâce aux spectromètres de masse compacts que nous avons mis au point, le suivi des concentrations peut être effectué sur site. Nous avons alors décidé de capitaliser sur ce succès et d'étendre cette méthode à l'analyse de solutions

aqueuses. Le système que nous avons développé permet d'introduire un échantillon à analyser dans le spectromètre de masse compact, par l'intermédiaire d'une membrane semi-perméable. La membrane joue le rôle de barrière physique entre la phase liquide à analyser et la phase vapeur raréfiée du côté de l'analyseur. Le transfert des molécules organiques à travers la membrane est plus efficace que celui des molécules d'eau, ce qui crée un effet de concentration : la proportion relative de composés organiques est plus importante dans le gaz que dans le liquide à analyser, ce qui rend ceux-ci plus facilement détectables. Nous décrivons ici l'intérêt du couplage de l'introduction par membrane avec la spectrométrie de masse pour le suivi en temps réel d'espèces présentes en quantité infime dans l'eau.

Un dispositif sélectif

La technique sur laquelle nous nous sommes appuyés est la spectrométrie de masse. Cette méthode d'analyse très puissante consiste à ioniser les molécules présentes puis à séparer les ions* en fonction de leur rapport masse sur charge à l'aide de champs électromagnétiques avant de les détecter. Après traitement du signal on obtient un spectre de masse, qui donne la répartition de l'abondance des ions en fonction de leur masse. Dans le cas de l'analyse de traces, les espèces chimiques présentes dans l'échantillon sont très diluées dans la matrice* (air, eau). Si toutes les molécules de l'échantillon sont ionisées indifféremment, le signal détecté proviendra essentiellement de la matrice et les ions intéressants caractéristiques des espèces chimiques seront indétectables car trop minoritaires. Il est donc préférable de les ioniser exclusivement. De plus, pour que le spectre de masse obtenu à partir d'un mélange complexe reste inter-

FIGURE 1

Déroulement d'une séquence d'analyse dans la cellule

Les événements se déroulent de façon séquentielle dans la cellule d'analyse :

(a) une bouffée de gaz (H_2O) est introduite et les ions précurseurs (H_3O^+) sont formés dans la cellule par le faisceau d'électrons. Les ions formés restent piégés tandis que les molécules neutres du gaz sont

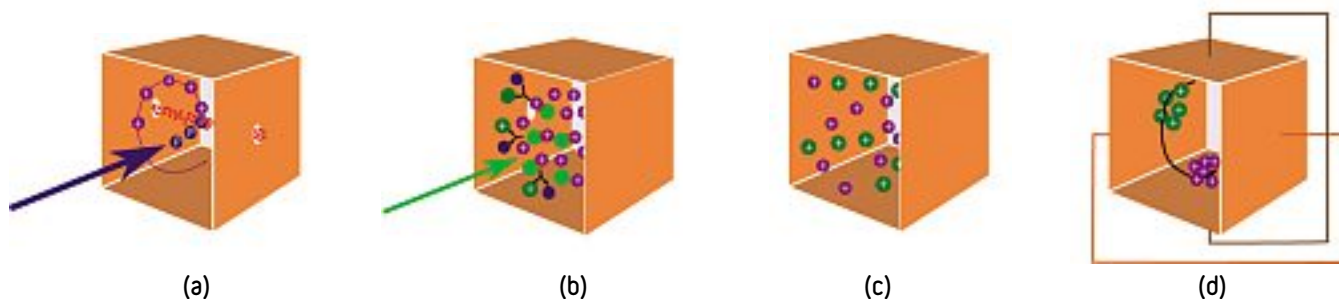
repompées.

(b) Le perméat* est introduit dans la cellule.

Il contient des molécules d'eau (en vert) et des molécules des différentes espèces chimiques à analyser (en bleu). Les ions précurseurs vont réagir avec les espèces pour les ioniser alors que les collisions avec les molécules d'eau sont sans effet visible.

(c) Les molécules neutres du perméat sont repompées et seuls les ions (précurseurs n'ayant pas réagi et espèces chimiques) restent dans le piège.

(d) Les ions sont mis en mouvement cohérent sur de grandes orbites, le courant image résultant est détecté et analysé par transformation de Fourier pour obtenir le spectre de masse.



prétable, l'ionisation de chacune des espèces doit conduire à un spectre caractéristique aussi simple que possible. La méthode que nous avons adoptée pour atteindre cet objectif est l'ionisation chimique, c'est-à-dire l'ionisation des molécules d'analyte par réaction chimique avec un ion précurseur convenablement choisi. Les ions réactants sont préparés dans la cellule d'analyse (figure 1) et interagissent avec le gaz à analyser. L'intérêt est de pouvoir choisir des réactions ion-molécule bien adaptées pour l'étude analytique des composés que l'on souhaite mettre

en évidence. Les réactions retenues sont celles qui permettent d'ioniser spécifiquement les espèces sans ioniser la matrice. Elles doivent permettre une identification précise à partir de la masse des ions produits, et ce pour la gamme la plus large possible de composants. On privilégiera donc les réactions formant un seul produit de masse bien caractéristique avec très peu ou pas de fragmentation en sélectionnant un ion précurseur unique et bien déterminé. Elles sont réalisées dans la cellule du spectromètre de masse, dans des conditions bien définies de pression et de

Remonter à la concentration des espèces chimiques dans l'eau

Comme le spectromètre de masse analyse le perméat*, c'est-à-dire le gaz obtenu du côté de la membrane opposé à l'échantillon, il faudra, pour obtenir les concentrations dans la solution, multiplier les valeurs obtenues par le coefficient d'enrichissement de la membrane. Ceci après avoir identifié les molécules puisque le coefficient d'enrichissement est propre à chaque molécule. C'est ce coefficient qui peut constituer la principale source d'incertitude sur les mesures si les conditions opératoires

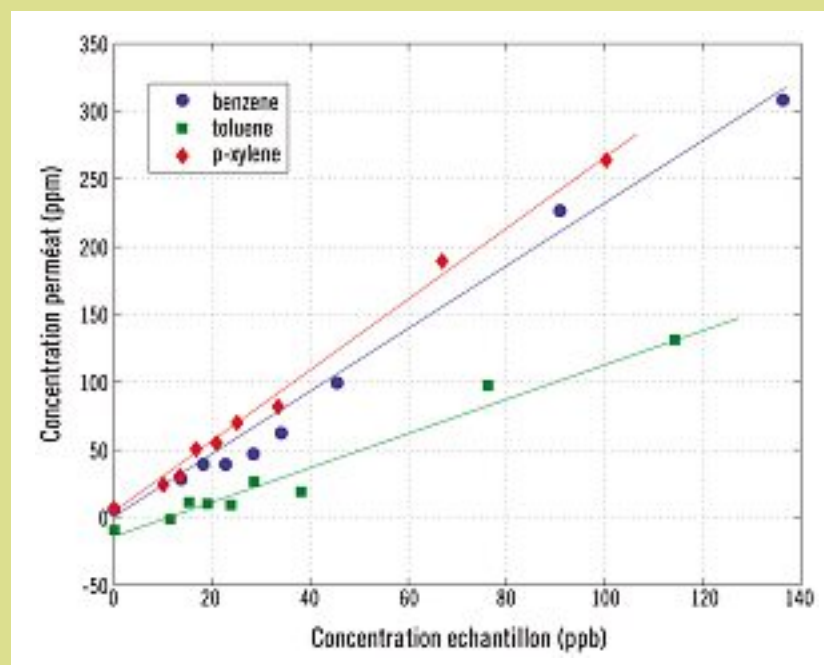
de la membrane ne sont pas bien contrôlées.

La première chose à vérifier est la linéarité de la réponse de l'ensemble du système d'analyse, c'est-à-dire l'obtention d'un coefficient d'enrichissement indépendant de la concentration de la solution aqueuse. Pour cela on prépare des solutions calibrées contenant des concentrations d'espèces chimiques bien déterminées et on observe la réponse du système, en passant entre chaque solution calibrée un « blanc » constitué d'eau pure. Les

résultats obtenus avec le méthanol ainsi que pour le benzène, le toluène et le xylène sont présentés sur la figure et montrent que la réponse est linéaire, avec des limites de détection de l'ordre de la ppm pour le méthanol et de la ppb pour les aromatiques. Le coefficient d'enrichissement β est alors la pente de la droite obtenue.

Le tableau p.43 donne les enrichissements obtenus avec une membrane PDMS pour différents composés. Pour le méthanol l'enrichissement obtenu est déjà d'un facteur 6, ce qui signifie qu'il passe beaucoup plus facilement à travers la membrane que l'eau. Dans une famille de composés organiques volatils, les « BTX » (le benzène, le toluène et le xylène) les enrichissements observés sont de plusieurs milliers. Et pour les « THM » (trihalométhanes, correspondant au méthane CH₄ dans lequel trois des atomes d'hydrogène sont remplacés par un atome d'halogène) les enrichissements atteignent plusieurs dizaines de milliers.

Ces enrichissements élevés vont permettre en utilisant l'introduction par membrane de détecter des ultratracés dans les applications analytiques. Dans le cas de l'analyse par les spectromètres de masse FTICR transportables les limites de détection pour l'analyse du gaz introduit dans le spectromètre de masse sont de l'ordre de la ppm (partie par million) On peut donc atteindre le domaine de la ppb (partie par milliard) pour l'analyse des molécules cibles présentes dans la phase liquide.



Linéarité de la réponse de la membrane

Variation de la concentration en espèces chimiques mesurée dans le perméat en fonction de la concentration présente dans la solution pour différents composés.

durée de réaction. Le nombre d'ions produits par la réaction est alors proportionnel aux concentrations des analytes dans la phase gazeuse. On analyse alors le spectre de masse obtenu, c'est-à-dire que l'on mesure la masse et l'intensité des ions produits, ainsi que l'intensité des ions précurseurs n'ayant pas réagi. Le taux d'avancement de la réaction de formation de l'ion est donc déterminé directement à partir du spectre de masse.

Une technique performante et précise ...

Les spectromètres de masse les plus utilisés dans le contexte qui est le nôtre, sont des spectromètres de masse quadripolaires, soit de type linéaire qui fonctionnent comme des filtres en masse, soit de type «piège à ions». Ils se prêtent bien à la réalisation de spectromètres de terrain mais leur résolution est limitée. Les spectromètres de masse développés au laboratoire et à AlyXan permettent justement d'accéder à une grande résolution et à une grande précision sur la mesure des masses. Ils sont basés sur la technique FTICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) qui consiste à mesurer par transformée de Fourier* les fréquences de rotation des ions dans un champ magnétique. Les ions sont en fait confinés à l'intérieur d'un «piège à ions» de volume limité (quelques cm³ pour nos instruments) par la combinaison d'un champ magnétique et d'un champ électrique. Le piège peut être utilisé à la fois comme chambre de réaction et comme analyseur en masse. Dans le plan perpendiculaire au champ magnétique, les ions ont un mouvement circulaire (mouvement cyclotron) dont la fréquence est caractéristique de leur rapport masse sur charge. Le principe de la détection consiste à mesurer les fréquences de ces courants d'ions, après avoir amplifié ce mouvement. Le signal détecté contient l'ensemble des fréquences cyclotron des ions. Après transformation de Fourier, il permet d'obtenir le spectre de masse du ou des composés présents, c'est-à-dire l'abondance de chaque ion en fonction de sa masse. Les fréquences peuvent être déterminées avec une très grande précision. On peut ainsi distinguer entre eux des ions «quasi-isobares», c'est-à-dire de masses presque égales mais de formules moléculaires différentes. On peut ainsi remonter à la formule moléculaire de chaque ion détecté.

... appliquée à un échantillon aqueux

La pervaporation est une technique récente de séparation d'un mélange liquide par le biais d'une vaporisation à travers une membrane dite semi-perméable parce qu'elle laisse passer une partie des composés. Couplée à un spectromètre de masse, c'est un moyen de concentration en ligne particu-

FIGURE 2

Schéma d'ensemble

La cellule ICR sert à la fois de réacteur et d'analyseur. Elle est placée dans une enceinte ultra vide pompée par une pompe turbomoléculaire. On va utiliser des vannes trois voies (une entrée, deux sorties) pour envoyer des impulsions de gaz dans la cellule en dirigeant le flux de gaz soit vers l'enceinte principale soit vers une pompe auxiliaire. Celles-ci peuvent être des impulsions de gaz pour former les ions précurseurs (ici H₂O ou CF₄ pour former dans la cellule des ions H₃O⁺ ou CF₃⁺) ou une impulsion du perméat issu du passage à travers la membrane.

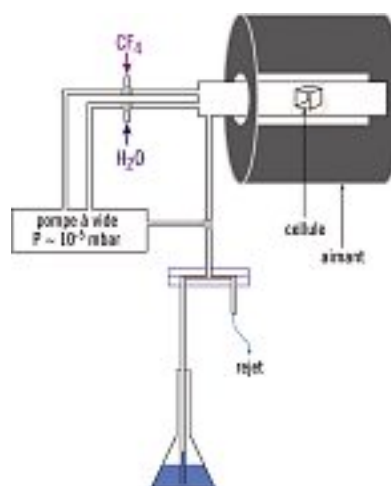
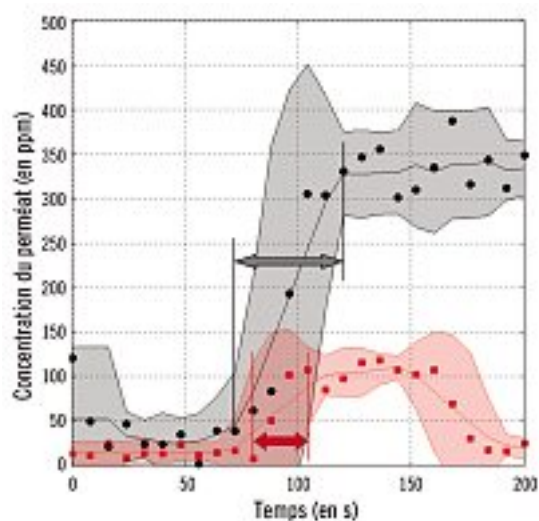


FIGURE 3

Influence de l'épaisseur de la membrane

Résultats obtenus avec deux membranes d'épaisseurs différentes (50 µm et 125 µm), tous les autres paramètres restant identiques. La sélectivité augmente avec l'épaisseur de la membrane et on observe une concentration d'analyte dans le perméat plus grande avec la membrane de 125 µm. Les doubles flèches horizontales mesurent les temps de réponse des membranes : environ 20 s pour la membrane de 50 µm, 50 s pour celle de 125 µm.



lièrement bien adapté pour le suivi en temps réel de composés présents dans l'eau à l'état de traces. Pour analyser des composés organiques très dilués en solution aqueuse, on souhaite les concentrer, donc favoriser leur passage à travers la membrane par rapport à celui de l'eau. Il faut donc que ceux-ci soient plus solubles dans la membrane que les molécules d'eau, et diffusent plus rapidement à l'intérieur de celle-ci. Pour que cette condition soit réalisée, on choisit une membrane constituée d'un matériau hydrophobe comme le PDMS (polydiméthylsiloxane ou «silicone») : les molécules d'eau étant fortement associées entre elles dans l'eau liquide, les molécules organiques vont préférentiellement se dissoudre dans la membrane plutôt que de rester dans l'eau où elles perturbent ces associations. De plus les molécules organiques diffusent plus vite que l'eau à l'intérieur de la membrane. Comme le montre le schéma d'ensemble représenté sur la **figure 2**, l'échantillonnage utilisé pour l'introduction par membrane est relativement simple : il faut faire circuler devant la membrane le liquide à analyser et ceci peut être réalisé en utilisant une pompe péristaltique* qui impose un débit de prélèvement constant de quelques millilitres par minute. Aucun prétraitement de l'échantillon n'est nécessaire si ce n'est une filtration dans le cas où l'on voudrait analyser des eaux troubles contenant une trop grande proportion de particules colloïdales. Cette technique est très bien adaptée à l'analyse en temps réel puisque l'échantillon s'écoule en continu d'un côté de la membrane et qu'elle permet d'en prélever une petite partie, celle qui traverse la membrane pour l'analyser. Avec un tel dispositif des expériences préliminaires ont été menées pour un solvant toxique, le toluène, dont on a préparé des solutions de concentrations connues. Le coefficient d'enrichissement obtenu a été de l'ordre de 2 700.

La meilleure configuration possible

Pour améliorer encore notre dispositif, nous recherchons les conditions qui augmentent le coefficient d'enrichissement (**encadré**), permettant de détecter

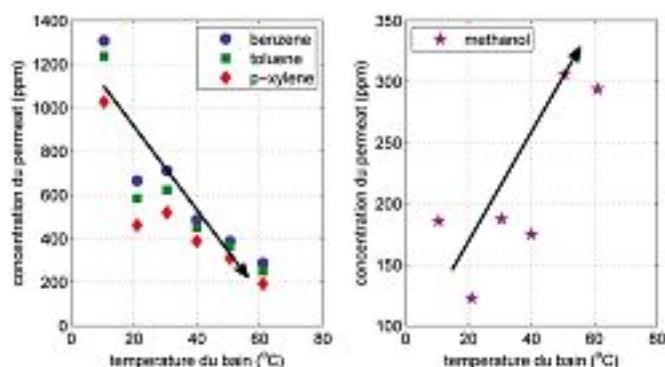
des concentrations très faibles dans la phase aqueuse. Nous recherchons également un temps de réponse rapide ainsi qu'une pression adaptée au fonctionnement du spectromètre de masse du côté qui lui est relié. Le gaz introduit dans le spectromètre de masse provient essentiellement de l'eau ayant traversé la membrane. Sa pression dépend du pompage et du débit de passage de l'eau, directement lié au rapport surface/épaisseur de la membrane. Il faut donc utiliser un montage de géométrie appropriée. Le coefficient d'enrichissement dépend de nombreux paramètres : épaisseur de la membrane, mais aussi débit de la solution devant la membrane, température, sels minéraux dissous. Pour faire des mesures quantitatives, il est essentiel de caractériser les facteurs d'enrichissement pour les molécules recherchées et de bien maîtriser les facteurs pouvant provoquer une variation de ces derniers. La concentration relative dépend de l'épaisseur de la membrane et on peut augmenter la sélectivité en augmentant celle-ci comme le montre la **figure 3**. Toutefois une membrane trop épaisse conduirait à une pression côté analyseur trop faible pour être compatible avec le fonctionnement du spectromètre de masse. Et il faut aussi tenir compte de la fragilité des membranes de très faible épaisseur. Pour la mesure en continu et en ligne des polluants dans l'eau l'utilisation des membranes semi perméables va nous permettre d'obtenir des limites de détection très faibles. Mais il faut aussi vérifier que cet avantage ne se fait pas au détriment du temps de réponse. Avec les configurations de membrane que nous avons utilisées nous avons vérifié que le temps de réponse reste très raisonnable. Pour cela on fait circuler successivement des solutions contenant une concentration calibrée de composés et d'eau pure. Les temps de réponse obtenus sont de l'ordre de la minute. Ce qui montre que notre système d'analyse est bien adapté à un suivi en temps réel dans la plupart des situations. La température peut affecter à la fois la solubilité et la diffusion des espèces chimiques dans la membrane. Et si la diffusion augmente avec la température, la solubilité peut diminuer lorsque la température augmente. Aussi des effets très différents sont observés pour différents types de composés. Ainsi la **figure 4** montre que le coefficient d'enrichissement pour le méthanol augmente lentement avec la température alors que pour les BTX on observe une forte baisse du coefficient d'enrichissement lorsque la température augmente.

L'analyse rapide des espèces volatiles présentes à l'état de trace dans une matrice liquide correspond à des besoins émergents pour le suivi des polluants dans l'eau. Le transfert par membrane semi-perméable permet de s'affranchir de laborieuses étapes de préparation et rend aisé le couplage avec des méthodes d'analyse performantes opérant sur la phase gazeuse comme la chromatographie gazeuse ou la spectrométrie de masse. Les échantillons à analyser peuvent être très complexes et les espèces utiles à identifier sont nombreuses. C'est ce qui

➔ **FIGURE 4**

Influence de la température

Variation du coefficient d'enrichissement avec la température (a) pour le méthanol et (b) pour les composés aromatiques benzène, toluène, xylène.



fait l'intérêt de la méthode que nous développons qui donne accès à la détection d'ultra traces grâce à l'enrichissement réalisé par la membrane. Cette méthode permet une identification précise des composés présents grâce à la haute résolution du spectromètre de masse FTICR transportable utilisé. ■

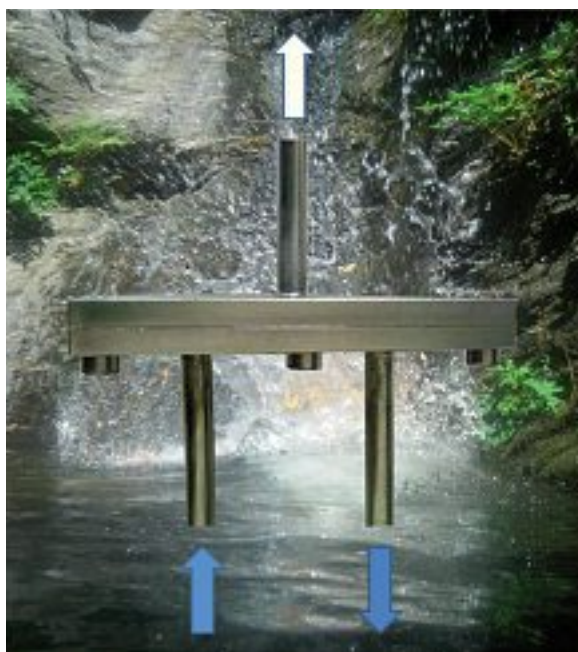
TABLEAU

Comparaison des enrichissements obtenus pour différents composés.

| | β | | |
|-----|--|-------|---|
| BTX | Méthanol CH ₃ OH | 6 | Miscible à l'eau ↓ Peu soluble ↓ Très peu soluble |
| | Benzène C ₆ H ₆ | 6500 | |
| | Toluène C ₇ H ₈ | 6500 | |
| | Xylène C ₈ H ₁₀ | 5900 | |
| THM | Chloroforme CHCl ₃ | 11500 | |
| | Bromodichlorométhane CHClBr ₂ | 12200 | |
| | Chlorodibromométhane CHClBr ₂ | 11300 | |
| | Tribromométhane CBr ₃ | 71600 | |



Dispositif de prélèvement par membrane. Celle-ci est insérée dans le support métallique.



© DR

Glossaire

Chromatographie :

La chromatographie est une méthode d'analyse qui permet de séparer les constituants présents dans un liquide ou dans un gaz. Le temps de parcours des composés entraînés dans la phase mobile va dépendre des interactions avec la phase stationnaire (fixée sur la colonne).

Dérivés halogénés :

Les dérivés halogénés sont des hydrocarbures où un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène dans la molécule. La famille des halogènes regroupe les éléments chimiques de l'avant-dernière colonne du tableau périodique des éléments. Elle comprend le fluor, le chlore, le brome, l'iode.

Ions :

Espèces chimiques portant une charge électrique positive ou négative: lorsqu'un atome ou un groupement d'atomes (molécule) perd ou gagne des électrons, ils se transforment en ions, respectivement positifs ou négatifs.

Matrice :

Le milieu dans lequel sont dispersées les molécules traces à analyser. Ce milieu (air, eau, sol, fluide biologique...) forme l'essentiel de la matière constitutive de l'échantillon.

Perméat :

Le gaz obtenu du côté de la membrane opposé à l'échantillon, et résultant de la perméation de celui-ci à travers la membrane.

Pompe péristaltique :

Pompe utilisée pour les liquides et les gaz. Le liquide est contenu dans un tube flexible, il est entraîné par un système pressant le tube à l'intérieur de la pompe. Ce processus, qui a pour nom le péristaltisme, est naturel dans divers systèmes biologiques comme celui du tube digestif.

Transformée de Fourier :

Méthode mathématique permettant de décomposer un signal complexe en la somme de signaux sinusoïdaux dont il est constitué pour obtenir la fréquence et l'amplitude de chacun d'eux.