



THESE

présentée en vue
d'obtenir le grade de

DOCTEUR

en

Discipline : Sciences de la terre et de l'univers

par

Cécilia MERLEN

DOCTORAT DELIVRE PAR L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Développement et validation métrologique de méthodes de mesures pour la surveillance des composés volatils odorants dans l'air ambiant

Soutenue le 08 Décembre 2017 devant le jury d'examen :

Rapporteur	Mme Anne-Claude ROMAIN, Professeure, Université de Liège - Belgique
Rapporteur	M. Jean-Michel GUILLOT, Professeur, IMT Mines Alès
Examineur	Mme Véronique DELMAS, Directrice, Atmo Normandie
Examineur	M. Jean-Marc STOLL, Professeur, Institut UMTEC (Suisse)
Encadrante	Mme Marie VERRIELE-DUNCIANU, Docteur, IMT Lille Douai
Co-Encadrante	Mme Sabine CRUNAIRE, Docteur, IMT Lille Douai
Co-Encadrant	M. Pascal KALUZNY, Directeur, TERA Environnement
Directrice de thèse	Mme Nadine LOCOGE, Professeure, IMT Lille Douai
Membre invité	M. Vincent RICARD, Directeur de laboratoire, TERA Environnement

Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE) de l'IMT Lille Douai
Société TERA Environnement (Contrat CIFRE)
Ecole Doctorale SMRE 104 (Lille I, Lille II, Artois, ULCO, UVHC, Centrale Lille, Chimie Lille, IMT Lille Douai)

REMERCIEMENTS

Mon parcours scolaire reflète très bien ma soif de connaissance et mon éternel engouement pour cette thématique passionnante qu'est la qualité de l'air. Mais qui l'eut cru ? Surement pas moi, que j'écrirais un jour, les derniers mots de mon manuscrit de thèse.

Les travaux présentés dans ce mémoire sont le fruit de nombreuses collaborations tant humaines que techniques. C'est donc maintenant le moment de vous remercier.

Je remercie dans un premier temps, les rapporteurs qui ont accepté d'examiner ce travail avec une grande attention. Je remercie également les examinateurs pour leur travail et échanges sur ce manuscrit.

Ce travail n'aurait pas été possible sans l'appui financier de la société TERA Environnement à travers Messieurs Pascal Kaluzny et Vincent Ricard qui ont reconnu mon travail et m'ont fait confiance durant ces trois ans. Merci pour ces réunions régulières d'avancement, pour les relectures des publications et rapports mais également pour le financement du brevet découlant de cette thèse.

J'en viens maintenant à remercier l'ensemble du département SAGE, qui a voulu m'accueillir encore une fois ! Je remercie dans un premier temps, Monsieur Patrice Coddeville qui a su me faire confiance durant toutes ces années (4 ans et demi exactement). Merci à vous, de nous faire travailler dans des conditions remarquables et de nous donner les moyens d'accroître nos connaissances au delà des limites du laboratoire. Tous les doctorants de France n'ont pas cette chance !

Un grand merci également aux ingénieurs et techniciens du département SAGE, qui m'ont toujours apporté leurs aides tant au niveau technique, que matériel. Un grand merci, en particulier à Vincent et Thierry qui se sont toujours rendus disponibles même quand ils étaient overbookés, qui ont choisi d'aller sur le terrain en ma compagnie non pas sous les tropiques mais près de source de composés malodorants...quel dépaysement ☺. Je leur serai à jamais reconnaissante pour tout ce qu'ils m'ont apporté durant ces trois ans.

Je remercie enfin toutes les personnes que j'ai eu la chance de croiser dans le labo et qui habitent encore mon esprit. Vous m'avez tous pour la plupart connue, en tant que stagiaire timide en DUT. Je ressors, maintenant avec ce doctorat, plus grande d'amis, de souvenirs et de connaissances. Merci pour ces pauses cafés (plutôt thés pour ma part), ces pauses déjeuner toujours plus enrichissantes les unes que les autres (surtout grâce au CNEWS avec leur rubrique : c'est arrivé un jour...) et aux lundis,

mardis, mercredis et jeudis qui ne ressemblaient en rien aux vendredis. Merci aux doctorants, post-doctorants qui ont su mettre une bonne ambiance dans le labo et dans le bureau ☺. Je vous souhaite à tous, une bonne chance dans la suite de vos aventures.

Pour finir, je souhaite exprimer toute ma gratitude envers mon équipe d'encadrement : Un trio de choc ! Nadine, merci d'avoir dirigé cette thèse. Je serai toujours impressionnée par ce petit bout de femme débordante d'énergie... Mais, comment fait-elle ? Merci pour ta patience, pour tes encouragements (il m'en fallait pour affronter ces composés soufrés !), tes connaissances et surtout ta rigueur scientifique que tu as su me transmettre.

Sabine et Marie, je ne sais quoi dire ! Un simple merci ne serait pas suffisant mais c'est tout de même ce simple mot que je vous adresse. Au delà du partage de connaissance, je vous remercie pour les échanges constants (à travers les murs des bureaux), pour vos rires communicatifs et vos constantes bonnes humeurs. Merci également pour votre rigueur, votre encadrement et votre aide jusqu'aux dernières relectures. Ce fût un réel plaisir de réaliser cette thèse avec vous deux.

J'en viens maintenant à remercier, mes ami(e)s proches :

- *Mes ami(e)s de la musique qui ont toujours permis de m'évader quelques heures toutes les semaines.*
- *Mes ami(e)s qui sont devenus une très grande famille, merci d'avoir toujours cru en moi, de m'avoir soutenu jusqu'à la fin.*

Et enfin, merci à ma famille qui m'apporte son soutien et son amour depuis toutes ces années. Ma famille a qui, la qualité de l'air n'était que des mots mais qui ont écouté avec beaucoup de patience tous mes discours et mes plaintes.

J'adresse les derniers mots de ces remerciements à la personne qui me supporte tous les jours. Merci, pour ton soutien indéfectible et ton enthousiasme contagieux à l'égard de mes travaux et dans la vie de tous les jours. Si j'en suis arrivée là, c'est grâce à toi !

*La réussite ne se trouve pas dans la meilleure des places, la plus haute ou la plus payante,
mais dans le maximum qu'on peut tirer de soi-même*

Renaud Tremblay

A ma famille,

AVANT-PROPOS

Le travail présenté dans ce manuscrit de thèse est basé sur des travaux de laboratoire conséquents qui ont permis d'apporter des réponses aux problématiques posées sur l'échantillonnage et l'analyse des composés odorants et notamment des composés soufrés dans l'air.

Au vu du peu de travaux concernant cette thématique de recherche, notre choix s'est porté sur la diffusion des résultats sous forme de publications. Ainsi, pour retranscrire ces travaux, ce manuscrit de thèse a été rédigé sous la forme d'une thèse articles en présentant 3 publications dans leurs versions intégrales en anglais.

Nous souhaitons donc sensibiliser les lecteurs sur le fait que certaines parties comme les introductions des publications peuvent paraître redondantes avec le premier chapitre du manuscrit. Cependant, elles apportent des éléments nécessaires à la discussion des résultats présentés dans chacune de ces publications.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	15
CHAPITRE I - ETAT DES CONNAISSANCES SUR L'EVALUATION DES NUISANCES OLFACTIVES ET LA MESURE DES COMPOSES ODORANTS DANS L'AIR AMBIANT	21
I. ODEUR, NUISANCES OLFACTIVES, ET COMPOSES ODORANTS	23
I.1. Odeur	24
I.2. Nuisances olfactives	25
I.3. Composés odorants	25
I.3.1. Définitions	25
I.3.2. Principales sources de composés odorants dans l'air ambiant	26
I.3.3. Seuils olfactifs et toxicité des composés odorants	29
II. LES DIFFERENTES APPROCHES D'EVALUATION DES NUISANCES OLFACTIVES	31
II.1. Caractérisation sensorielle des nuisances olfactives dans l'air ambiant	32
II.1.1. Evaluation du niveau de gêne	32
II.1.2. Qualification de l'odeur au niveau de la source et du milieu récepteur	33
II.1.3. Modélisation des nuisances olfactives	39
II.2. Caractérisation senso-instrumentale et physico-chimique des composés responsables de la nuisance	40
II.2.1. Méthodes basées sur l'utilisation de capteur ou systèmes multi-capteurs	42
II.2.2. Méthodes d'analyses on-line	44
II.2.3. Méthodes d'analyses off-line	46
II.3. Combinaison et confrontation des différentes approches de mesures afin de caractériser l'odeur et les composés odorants dans l'air	51
II.3.1. Détermination des nuisances olfactives autour de site d'émission	51
II.3.2. Combinaison des différentes approches de mesures afin de caractériser l'odeur et les composés odorants à proximité d'une source d'émission	53

II.3.3.	Confrontation des différentes approches de mesures afin de caractériser l'odeur et les composés odorants à proximité d'une source d'émission _____	54
III.	MESURE DES COMPOSES VOLATILS SOUFRES DANS L'AIR AMBIANT _____	58
III.1.	Evaluation des teneurs en composés soufrés dans l'air ambiant _____	58
III.1.1.	Mesures instrumentales des composés soufrés sans préconcentration _____	58
III.1.2.	Mesures instrumentales des composés soufrés avec préconcentration de l'échantillon _____	59
III.2.	Echantillonnage et analyse des composés soufrés dans l'air ambiant _____	62
III.2.1.	Réactivité des composés soufrés dans l'air _____	63
III.2.2.	Interférents potentiels à la mesure des composés soufrés _____	64
III.2.3.	Réactivité sur les matériaux _____	66
III.2.4.	Echantillonnage et analyse des composés soufrés par prélèvement sans-préconcentration _____	67
III.2.5.	Echantillonnage et analyse des composés soufrés par adsorption sur support solide _____	69
IV.	Problématique, objectif et démarche de thèse _____	73
CHAPITRE II - DEVELOPPEMENT DE METHODES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSES OFF-LINE POUR LA MESURE DES COMPOSES SOUFRES DANS L'AIR AMBIANT _____		79
I.	QUANTITATIVE OR ONLY QUALITATIVE MEASUREMENTS OF SULFUR COMPOUNDS IN AMBIENT AIR AT PPB LEVEL? UNCERTAINTIES ASSESSMENT FOR ACTIVE SAMPLING WITH TENAX TA® _____	82
I.1.	Introduction _____	83
I.2.	Materials and methods _____	86
I.2.1.	Chemicals _____	86
I.2.2.	RSCs sample preparation _____	86
I.3.	Results and discussion _____	88
I.3.1.	Determination of the sampling parameters _____	88
I.3.2.	Analytical performances _____	92
I.3.3.	Storage Stability _____	95

I.3.4.	Influence of dilution matrix on adsorption of RSCs _____	96
I.3.5.	Uncertainty of measurement of sulfur compounds by active sampling on Tenax TA® cartridge _____	98
I.4.	Conclusion _____	103
II.	A PRECONCENTRATION METHOD BASED ON A NEW SORBENT FOR THE MEASUREMENT OF SELECTED REDUCED SULFUR COMPOUNDS AT PPB LEVEL IN AMBIENT AIR _____	105
II.1.	Introduction _____	106
II.2.	Materials and methods _____	107
II.2.1.	Preparation of gaseous sulfur samples and sampling tubes _____	107
II.2.2.	Analytical instrumentation _____	108
II.2.3.	Drying devices _____	109
II.3.	Results and discussion _____	110
II.3.1.	Comparison of the efficiency of the selected drying systems _____	110
II.3.2.	Determination of the optimized sampling parameters _____	112
II.3.3.	Analytical performances _____	114
II.3.4.	RSCs storage of <i>S-Sorbent Tube</i> ₄₅₀ _____	116
II.3.5.	Uncertainties assessment for active sampling of sulfur compounds with <i>S-Sorbent Tube</i> ₄₅₀ _____	117
II.3.6.	Comparison of the performances of two different sampling methods: Tenax TA® tube and <i>S-Sorbent Tube</i> ₄₅₀ _____	119
II.4.	Conclusion _____	120
	CHAPITRE III - DEVELOPPEMENT DE METHODES ON-LINE POUR LA MESURE EN TEMPS REEL DES COMPOSES SOUFRES DANS L'AIR AMBIANT _____	123
I.	A FULLY ON-LINE AUTOMATED TRAP GC/FID/FPD METHOD FOR THE QUANTIFICATION OF REDUCED SULFUR COMPOUNDS (RSCs) IN AMBIENT AIR: DEVELOPMENT AND USE ON-FIELD ____	126
I.1.	Introduction _____	127
I.2.	Materials and methods _____	128
I.3.	Results and Discussion _____	131

I.3.1.	Optimization of sampling and analytical parameters _____	131
I.3.2.	Analytical performances _____	133
I.3.3.	Uncertainties of measurements _____	135
I.3.4.	Field study _____	137
I.4.	Conclusion _____	145
II.	MESURE DES COMPOSES SOUFRES PAR METHODE CHROMATOGRAPHIQUE COMPACTE __	146
II.1.	Dispositif analytique _____	149
II.2.	Développement et optimisation de la méthode compact-GC _____	151
II.2.1.	Optimisation de la méthode d'analyse _____	152
II.2.2.	Optimisation des paramètres d'échantillonnage _____	154
II.3	Détermination des performances du système _____	156
II.4.	Influence de la matrice de dilution de l'échantillon _____	160
II.4.1.	Influence de la présence d'oxygène dans la matrice de dilution _____	160
II.4.2.	Influence de l'humidité sur la réponse des composés soufrés _____	161
II.5.	Amélioration des performances du GC compact avec l'utilisation d'un nouvel adsorbant _____	162
II.6.	Conclusion _____	163
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES _____	165
	ANNEXES _____	171
	BIBLIOGRAPHIE _____	181

INTRODUCTION

Des cinq sens, l'odorat est sans doute le plus subtil et le plus complexe mais il n'en demeure pas moins le plus méconnu. L'étude de l'odorat ou plus généralement l'étude des sens chimiques, longtemps considérés comme des sens mineurs, a été négligée comparativement à celle de la vue et de l'ouïe. Or depuis une vingtaine d'années, les odeurs prennent une place de plus en plus importante dans notre quotidien comme en témoigne l'essor des secteurs de la parfumerie, des cosmétiques ou des arômes. Les travaux de Buck et Axel (1991) ont identifié les gènes codant notre système olfactif et marquent un tournant dans l'acquisition des connaissances relatives à l'odorat (Buck and Axel. 1991). Depuis, les résultats scientifiques dans des domaines aussi variés que la chimie, les neurosciences, la biochimie, l'anthropologie, la linguistique sont notables.

Les odeurs dans l'environnement sont également de nos jours, au cœur des priorités environnementales et sanitaires. En effet, les nuisances olfactives dont les origines sont diverses (gestion et traitement des déchets, secteur agricole, industrie agro-alimentaire, ...) s'avèrent de moins en moins acceptables et deviennent de véritables enjeux pour la population, pour les activités générant ces nuisances ainsi que pour les pouvoirs publics. L'industrialisation non contrôlée a conduit à la confrontation croissante des populations aux nuisances olfactives. Perçues comme une véritable agression, 13 à 20 % de la population européenne serait incommodée par les nuisances environnementales (Nastasi. 2017) ce qui placerait de ce fait les nuisances olfactives comme le deuxième motif de plaintes après les nuisances sonores (ADEME. 2005).

Aujourd'hui, il n'existe pas de texte réglementaire ni de définition au niveau international ou communautaire relatifs aux nuisances olfactives. En revanche, au niveau national, la prise en compte de la problématique « odeurs » n'a cessé de se développer. La loi sur l'air (Loi LAURE. 1996) reconnaît comme pollution à part entière « toute substance susceptible de provoquer des nuisances olfactives excessives », et donne « le droit à chacun de respirer un air qui ne nuise pas à sa santé » en stipulant qu'une installation ne doit pas « générer de nuisances olfactives excessives ». Toutefois, aucune valeur générale en termes de niveau d'acceptabilité de l'odeur n'est définie. Seule la réglementation des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) (loi du 19 juillet 1976) prévoit, pour certaines installations, des études d'impacts et des seuils d'émissions stricts (débit d'odeur) de rejets gazeux odorants au niveau des sources. En supplément, il est demandé aux installations, de prévoir des mesures afin de supprimer, limiter ou compenser les inconvénients liés à l'exploitation et de réduire les nuisances olfactives envers le voisinage (Konz-Coste, Lagache et al. 2016).

Bien que certains composés inorganiques comme le sulfure d'hydrogène et l'ammoniac soient considérés comme odorants, la majorité des composés responsables des nuisances olfactives font partie de la famille des composés organiques volatils (COV). Cette famille comprend des molécules de natures chimiques très différentes. Nous citerons par exemple, les composés oxygénés, les composés aromatiques ou encore les composés azotés et soufrés qui possèdent des notes odorantes caractéristiques.

Face à une nuisance olfactive, plusieurs approches (sensorielle, instrumentale, senso-instrumentale) peuvent être adoptées pour caractériser une situation complexe (Sashikala and Ong. 2015). La mise en œuvre de ces approches de caractérisation reflète une volonté marquée d'une part de réduire les émissions globales, de façon à réduire l'impact des activités humaines sur l'atmosphère et d'autre part de protéger au mieux les populations. Les outils de surveillance des nuisances olfactives sont essentiellement basés sur des observations humaines (jurys de nez) permettant d'aboutir à un niveau, une fréquence de gêne, une concentration d'odeur, une intensité odorante ou encore une description plus ou moins consensuelle des odeurs perçues. A travers ces paramètres, cette démarche sensorielle donne lieu à la caractérisation de l'odeur ainsi qu'à l'estimation de la nuisance sans cependant identifier les substances chimiques à son origine. Or, l'identification des composés responsables de la nuisance est nécessaire afin d'y remédier par des stratégies de réduction des émissions mais aussi parfois par une politique de résilience pour une meilleure acceptation de la gêne par la population.

D'autres méthodes dites senso-instrumentales et instrumentales tendent à se développer afin de qualifier et quantifier les composés d'intérêts. Les mesures senso-instrumentales basées sur l'utilisation de capteurs spécifiques sont jugées trop restrictives en termes de composés étudiés et pas assez sensibles au regard des teneurs retrouvées dans l'environnement et estimées à quelques ppb. Les réseaux de capteurs, appelés aussi nez électroniques donnent quant à eux accès à une signature, ou mesure globale d'un mélange odorant sans permettre de conclure sur l'identification des espèces à l'origine de la nuisance (Nicolas, Romain et al. 2008).

Seules les méthodes instrumentales donnent lieu à des mesures spécifiques et spéciées d'un mélange odorant complexe aboutissant à l'évaluation de l'exposition des riverains à ces composés odorants. Elles sont néanmoins, difficiles à déployer sur le terrain (Marc, Tobiszewski et al. 2015).

Chacune des trois approches présentées brièvement ci-dessus apportent des informations différentes et il est courant de mettre en place une stratégie multi-approches. Toutefois, la littérature met en évidence un réel manque de techniques analytiques fiables permettant de

qualifier les composés d'intérêts dans l'air (Wastine, Léger et al. 2017) et plus spécifiquement les composés soufrés souvent mal perçus par la population du fait de leur odeur caractéristique de type « chou, légumes pourris ou gaz ». De plus pour cette dernière famille, d'importantes difficultés métrologiques liées à leur grande réactivité mais aussi à leur échantillonnage demeurent.

Le travail qu'il est proposé de réaliser au cours de cette thèse CIFRE permettra de répondre en partie à la problématique de la mesure des composés organiques volatils odorants soufrés afin de disposer d'outils analytiques et de méthodes fiables pour la quantification des teneurs en composés soufrés de faible poids moléculaire. Ces outils devront permettre le suivi temporel des concentrations d'une part, et la caractérisation spatiale de celles-ci d'autre part. Ces deux approches permettront d'accéder à des informations complémentaires et d'aboutir *in fine* à une caractérisation spatio-temporelle des niveaux en COV soufrés. Ces développements analytiques comprennent une importante quantité de travaux de laboratoire incluant la mise au point, l'optimisation et l'évaluation des performances des méthodes de mesure proposées.

Ainsi, le premier chapitre de ce manuscrit présente le contexte général de ce travail sur les odeurs, les nuisances olfactives, les composés organiques volatils odorants, leurs sources ainsi que leurs impacts sur la santé humaine. Il s'attachera également à présenter des aspects plus techniques concernant l'évaluation olfactive, l'échantillonnage et l'analyse des COV odorants. Pour finir, ce chapitre rassemble les données disponibles sur les concentrations ambiantes en COV soufrés autour de sites d'émission, et expose un état de l'art des méthodes existantes pour leur mesure. Ainsi, à l'issue de cette synthèse bibliographique sont formulés l'objectif et la démarche de la thèse. Les solutions techniques retenues, qui vont faire l'objet de ce travail de thèse, pour la caractérisation spatio-temporelle des COV soufrés dans l'air ambiant sont exposées en fin de chapitre.

Le second chapitre présente une méthode de mesures off-line autorisant le suivi spatial des teneurs en composés soufrés. Cette méthode repose sur une analyse par chromatographie en phase gazeuse d'un prélèvement actif effectué sur un support solide. Deux adsorbants sont proposés : le Tenax TA® recommandé par la littérature, et un nouvel adsorbant à base de silice développé au sein de l'IMT Lille Douai. Cet adsorbant fait l'objet d'un dépôt de brevet et sera donc nommé dans ce chapitre par sa future dénomination commerciale. La validation métrologique de la méthode aboutit à un calcul d'incertitude et conduit ainsi à lister les paramètres critiques à prendre en compte lors du déploiement sur le terrain de ce type de mesure. Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une part d'une publication parue dans la revue *Microchemical Journal* s'intitulant « Quantitative or only qualitative measurements of sulfur compounds in ambient air at ppb level? Uncertainties assessment for active sampling with Tenax TA® » ; et d'autre part d'un

article à soumettre au journal *Analytica Chimica Acta* qui sera intitulé « A preconcentration method based on a new sorbent for the measurement of selected Reduced Sulfur Compounds at ppb level in ambient air ».

Le dernier chapitre de ce manuscrit présente deux solutions techniques pour la mesure temporelle des composés soufrés dans l'air. Ces solutions reposent sur des systèmes chromatographiques on-line. Dans un premier temps, la validation complète d'un dispositif de laboratoire transportable sur le terrain a été réalisée à partir de matrice étalon, puis sur le terrain durant une campagne de mesures sur une zone industrielle regroupant des activités potentiellement émettrices de composés soufrés. L'ensemble de ces résultats ont été valorisé sous forme d'un article scientifique à soumettre dans la revue *Atmospheric Environment* et intitulée « A fully on-line automated trap GC/FID/FPD method for the quantification of reduced sulfur compounds (RSCs) in ambient air : development and use on-field ». Dans un deuxième temps, un système chromatographique compact plus adapté au déploiement pour la mesure sur site est proposé. La qualification complète telle que celle mise en œuvre pour les méthodes précédente n'a pu aboutir et ce chapitre expose alors toutes les difficultés liées à la mise en œuvre de tels dispositifs compacts.

Enfin, la conclusion générale de ce manuscrit de thèse permettra de faire une synthèse des travaux et d'aborder des perspectives à ce travail de recherche.

CHAPITRE I

**ETAT DES CONNAISSANCES SUR
L'ÉVALUATION DES NUISANCES
OLFACTIVES ET LA MESURE DES
COMPOSES ODORANTS DANS L'AIR
AMBIANT**

Les odeurs dans l’environnement sont souvent perçues négativement et sont sources de nuisances. Généralement ces odeurs sont décrites par le plus grand nombre via un vocabulaire utilisé à mauvais escient pouvant engendrer des incompréhensions voire des conflits entre la population exposée et les entités responsables de la nuisance. De plus, l’identification des substances odorantes à l’origine des nuisances est complexe de par la présence de nombreux composés dans l’air ambiant, odorants ou non, et des faibles teneurs de celles-ci dans l’air. L’évaluation des nuisances olfactives est donc un défi actuel, au cœur des problématiques de qualité de l’air.

La première partie de ce chapitre I définit la problématique relativement récente des nuisances olfactives dans l’environnement. Elle présente les principales sources d’émissions des composés odorants et leurs caractéristiques chimiques et olfactives.

La deuxième partie est consacrée aux méthodes de caractérisation des nuisances olfactives : de la source jusqu’au milieu récepteur. En effet, bien que de plus en plus étudiée, la qualité olfactive de l’air est bien souvent mal évaluée, tant les stratégies de mesure sont diverses et encore mal définies ou appréhendées. Sont confrontées ici les différentes approches et leur complémentarité.

Ce travail de thèse poursuivant uniquement des objectifs liés à la métrologie des composés soufrés, la troisième partie de ce chapitre, révèle dans un premier temps, les niveaux de concentrations des composés soufrés observés dans les milieux émetteur et récepteur, puis expose les propriétés réactives de ces composés. Dans un deuxième temps, cette partie permet une analyse comparative des techniques permettant la mesure des composés soufrés dans l’air ambiant. Les problématiques liées à leur échantillonnage et leur analyse y sont particulièrement documentées pour permettre de définir au mieux les potentiels biais de quantification de ces composés d’intérêt.

I. ODEUR, NUISANCES OLFACTIVES, ET COMPOSES ODORANTS

Hippocrate définissait l’odeur comme une atteinte à la santé de l’homme et une souillure de l’humanité (Roussel and Schmitt. 2004). Cette considération, loin des définitions actuelles de l’odeur, est longtemps restée dans l’esprit des populations : au XIX^{ème} siècle, on caractérisait encore l’odeur comme un miasme c’est-à-dire une émanation malsaine considérée comme la source de maladies contagieuses. Aujourd’hui, les Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l’Air (AASQA), les services de l’Etat (DREAL, DRIEE, ...) ou encore les collectivités reçoivent de nombreuses plaintes émanant de particuliers et relatives aux nuisances olfactives ; ces dernières représentant la 2^{ème}

cause de plaintes derrière les nuisances sonores (ADEME. 2005). Les pollutions olfactives sont souvent associées à tort à un risque sanitaire majeur : elles génèrent un stress important, une gêne et, un mal-être lui-même facteur de symptômes physiques (Aatamila, Verkasalo et al. 2011).

Durant cette dernière décennie, la thématique des nuisances olfactives dans l’environnement est devenue une problématique grandissante avec l’augmentation des plaintes des riverains dirigées vers des sources industrielles toujours plus proches de leur lieu d’habitation ou de travail. Par ailleurs, la prise en compte et le traitement de ces plaintes sont délicats, tant il est difficile d’une part de définir les contours de la nuisance, et d’autre part, pour une grande partie d’entre nous, de communiquer ses perceptions olfactives de manière universelle.

Beaucoup de termes sont, de nos jours, utilisés à mauvais escient. Mais que représentent pour nous les termes : odeur, odorant, ou encore nuisance olfactive ?

I.1. Odeur

L’odeur peut être définie comme une perception, une interprétation par le cerveau de stimuli engendrés par une ou des molécule(s) volatiles qualifiée(s) de molécule(s) odorante(s) ou d’odorant(s) captés via la muqueuse olfactive. Celle-ci, située au niveau des fosses nasales, est constituée essentiellement de neurones récepteurs olfactifs (cils), baignant dans le mucus, qui permettent la transmission via le bulbe olfactif de l’information sous la forme d’un signal électrochimique dont l’intensité varie en fonction du stimulus. À partir de cette information complexe, le cerveau établit d’abord une image odeur (sensation olfactive), puis la compare au répertoire d’images odeurs déjà acquises et la connecte aux centres des émotions, de la mémoire et du langage (Forest, Midroit et al. 2017).

Il est donc important de distinguer les composés odorants de la perception olfactive (Jaubert. 2005). Les composés odorants sont des molécules suffisamment volatiles pour pouvoir être transportées jusqu’au système olfactif, suffisamment hydrosolubles pour être dissoutes dans le mucus, et porteuses le plus souvent de groupement osmophores¹ permettant de stimuler les neurones récepteurs. Dans l’environnement, les molécules odorantes sont rarement présentes de façon isolées et les odeurs environnementales résultent le plus souvent de mélanges de composés. La perception olfactive fait, quant à elle, référence à la représentation mixte de l’image renvoyée par les

¹ Molécules renfermant certains groupes caractéristiques comme des groupements hydroxyles, carbonyles, nitriles

récepteurs olfactifs et du vécu de la personne qui la perçoit et l’interprète. Dans le cadre de nuisances environnementales, la perception est souvent « guidée » par le contexte social, culturel et politique du territoire où elle s’inscrit.

I.2. Nuisances olfactives

Une nuisance est définie dans le dictionnaire Larousse comme « tout facteur qui constitue un préjudice, une gêne pour la santé, le bien-être ou l’environnement ». Cette gêne, de plus ou moins grande intensité selon les individus, peut être également une source de difficulté, de perturbation sur le plan social, économique, psychologique, etc.

La nuisance olfactive est l’expression d’un état d’intolérance individuelle ou collective vis-à-vis d’odeurs en fonction (Nicolas, Romain et al. 2008) :

- de la qualité de l’odeur elle-même et du message ou des craintes qu’elle véhicule : une odeur évoquant par exemple le gaz d’échappement, peut s’avérer menaçante et évoquera une image négative liée à la pollution atmosphérique, signe de dangerosité et de toxicité ;
- du contexte social et culturel donné ;
- du moment, de la durée ou encore de la fréquence de la perception. Par exemple, une odeur de torréfaction de café est généralement jugée comme agréable par les populations de passage. Cependant, les personnes vivant près d’un site émetteur ex. : une usine produisant du café) se plaignent de ces odeurs qui arrivent en fonction des vents à n’importe quel moment de la journée : durant la nuit, pendant le repas...

I.3. Composés odorants

I.3.1. Définitions

La plupart des composés odorants font partis de la famille des composés organiques volatils (COV). Ne sont pas considérés comme COV, le sulfure d’hydrogène (H_2S) et l’ammoniac (NH_3), molécules odorantes intégrant la famille des composés inorganiques.

Les COV sont définis, d’après l’article 2 de la Directive européenne 1999/13/CE, comme des substances organiques, contenant du carbone et de l’hydrogène, lequel pouvant être substitué par d’autres éléments chimiques : azote, oxygène, soufre ou halogènes (chlore, fluor) (Directive CE. 1999). Les COV se caractérisent par une tension de vapeur supérieure ou égale à 0,01 kPa (0,1 mbar) à 293 K (20°C). Sont exclus de cette définition les oxydes de carbone, les carbonates et le méthane. Concernant ce dernier : du point de vue chimique il appartient à la famille des COV, cependant, du

fait de sa concentration relativement élevée dans l’atmosphère, de ses sources naturelles ou semi-naturelles, de sa faible toxicité ainsi que de sa contribution à l’effet de serre, il est d’usage de le comptabiliser séparément des autres composés classés dans la famille des Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM).

Les COV, à l’état de traces dans l’atmosphère terrestre relativement aux autres constituants, couvrent une très large gamme de composés de différentes natures chimiques : les alcanes, les composés aromatiques (benzène, toluène...), les composés oxygénés comme les aldéhydes, les cétones, ou encore les acides, les composés soufrés (mercaptans, sulfures, ...), les composés azotés (amines, dérivés indoliques, ...).

Parmi cette grande diversité de composés, de nombreux ont un pouvoir odorant : les composés soufrés, les composés azotés, les composés oxygénés, les terpènes, auxquels s’ajoutent des composés bi-fonctionnalisés ou constitués d’un hétérocycle comme par exemple l’indole ou le thiophène (ADEME. 2005). La présence d’un groupe fonctionnel confère souvent donc un caractère odorant spécifique. Le cas du groupement S-H est bien connu à cet égard : les thiols ont par exemple une odeur facilement reconnaissable. Prenons par exemple, le cas du butane (C_4H_{10}) : une modification structurale telle que l’ajout d’une fonction soufrée induit des propriétés olfactives très différentes. En effet, le butane est une molécule inodore alors que le butanethiol ($C_4H_{10}S$) a une odeur caractéristique de putois au seuil de quelques ppt. Toutefois, certains changements structurels n’apportent que peu de modifications sur le caractère odorant comme c’est le cas de la 2-acétyl-thiazole (C_7H_5NOS) et de la 2-acétyl-thiazoline (C_7H_7NOS), perceptible tous deux grâce à leurs odeurs de pop-corn. Ou encore, des molécules possédant une structure différente, peuvent avoir une odeur proche par exemple le benzaldéhyde et le cyanure d’hydrogène exhalant une odeur d’amande.

1.3.2. Principales sources de composés odorants dans l’air ambiant

La bibliographie recense de nombreuses campagnes de mesures réalisées aux alentours de sites potentiellement émetteurs qui ont permis d’identifier et de quantifier des espèces odorantes dites primaires. On distingue les sources anthropiques d’une part, c’est-à-dire des sources caractérisées par des émissions provenant des activités humaines et d’autre part, des sources biogéniques caractérisées par des émissions liées à la biosphère.

Une fois émis, ces composés réagissent potentiellement avec les oxydants de l’atmosphère : les radicaux OH le jour et NO_3 principalement la nuit pour former des composés dits secondaires. Les composés soufrés, azotés et oxygénés sont particulièrement susceptibles de former le dioxyde de soufre (SO_2), l’acide sulfurique (H_2SO_4), le protoxyde d’azote (N_2O), le dioxyde d’azote (NO_2) ou

encore d’autres composés soufrés, azotés et oxygénés tout aussi odorants (Atkinson. 2000; Song, Shon et al. 2009; Lee, Jeon et al. 2013; Meusinger, Bluhme et al. 2017). Une partie en lien avec la réactivité des composés soufrés est détaillée dans ce manuscrit (partie III.3.).

a. Les sources anthropiques

Parmi les sources anthropiques de composés odorants, on recense d’abord toutes les activités liées à la gestion des déchets : ordures ménagères (Fang, Zhang et al. 2013; Wu and Wang. 2015; Gomez, Lohmann et al. 2016; Mustafa, Liu et al. 2017), traitement des eaux usées (Barczak and Kulig. 2017), compostage et équarrissage (Anet, Lemasle et al. 2013). Les filières déchets induisent l’émission de composés odorants tout au long du processus de traitement (fermentation des matières premières, produits finaux). Gómez et al. (2016) dénombrent dans leur étude menée aux alentours d’un centre de traitement des déchets une grande diversité des composés émis : ils soulignent la présence d’une cinquantaine de composés comme des dérivés aminés, soufrés ou encore des composés oxygénés comme les alcools (Gomez, Lohmann et al. 2016).

Les activités associées à l’agriculture et à l’élevage sont également des sources de composés odorants (dérivés soufrés, azotés, oxygénés) comme ont pu le mettre en évidence Feilberg et al. (2010) ou encore Rumsey et al. (2014) lors de mesures réalisées autour d’élevages porcins (Feilberg, Liu et al. 2010; Rumsey, Aneja et al. 2014; Jo, Kim et al. 2015).

Il convient d’ajouter à cette liste les sources liées aux industries chimiques, les activités liées à l’énergie, à l’agroalimentaire (conditionnement produit, cuisson), les industries du bois et du papier, les industries liées à la fabrication ou la mise en œuvre de peintures, les industries sidérurgiques et cokières (Guillot and Le Cloirec. 2008; ASPA. 2012; Zheng, Ma et al. 2015; Scotto and Fernandez. 2017). La Table I - 1 résume les composés pouvant être émis par les différentes sources anthropiques détaillées ci-dessus.

Table I - 1: Composés responsables de nuisances olfactives et leurs sources (ADEME. 2005)

Secteur industriel	Principaux composés odorants émis
Combustion (gaz, charbon, pétrole)	NO _x , SO _x , H ₂ S, mercaptans, aldéhydes, hydrocarbures, acides organiques
Industrie chimique	NH ₃ , SO _x , H ₂ S, mercaptans, aldéhydes, hydrocarbures, acides organiques
Industrie du papier et de la viscosité	SO _x , H ₂ S, mercaptans, sulfures organiques
Elevage	NH ₃ , composés azotés, H ₂ S, mercaptans, aldéhydes, cétones, alcools, acides organiques
Gestion des déchets : ordures ménagères	composés azotés, H ₂ S, mercaptans, sulfures organiques, alcools, acides organiques
Gestion des déchets : Traitement des eaux usées	NH ₃ , composés azotés, H ₂ S, mercaptans, sulfures organiques, aldéhydes, acides organiques
Gestion des déchets : compostage	H ₂ S, sulfures organiques, mercaptans, aldéhydes, acides organiques, cétones, terpènes
Gestion des déchets : industries de déchets d’animaux	composés azotés, H ₂ S, mercaptans, sulfures organiques, aldéhydes, acides organiques

b. Les sources biogéniques

En France ou encore dans les départements d’outre-mer (DOM), les zones côtières sont confrontées depuis quelques années, à des pollutions olfactives très importantes. En effet, la Bretagne ou la Martinique par exemple sont des zones touchées par le développement et la décomposition d’algues vertes ou d’algues sargasses sur leurs plages. Celles-ci génèrent alors des émanations d’ammoniac et d’un autre gaz très toxique à haute concentration, le sulfure d’hydrogène. Mais aussi des émissions de composés soufrés tels que les sulfures (sulfure de diméthyle) et les mercaptans (méthylmercaptan) (INERIS. 2011). L’ANSES² a relevé la présence d’une trentaine de composés odorants pouvant être émis par des algues vertes sur le littoral à des concentrations de l’ordre de la ppm, pouvant être toxiques chez l’homme (ANSES. 2011).

Des composés odorants peuvent être également émis par des sources végétales, marines ou encore volcaniques. En effet, Jang et al. (2016) relèvent les concentrations en sulfure de diméthyle à proximité de sources marines, durant plusieurs années consécutives. Ce composé est émis par les phytoplanctons durant leurs croissances sans jamais dépasser des concentrations supérieures à 1 ppb (Jang, Park et al. 2016). De même, Sintermann et Neftel (2015) mettent en évidence l’émission

² Agence nationale de sécurité sanitaire de l’alimentation, de l’environnement et du travail

de composés azotés, notamment la méthylamine, pouvant être induite par les différentes phases de croissance des plantes (floraison par exemple) (Sintemann and Neftel 2015). D’autres composés odorants comme des composés oxygénés ou encore des terpènes peuvent également être émis par les forêts (Kieloaho, Hellén et al. 2013; Rantala, Aalto et al. 2015; Yaman, Aydin et al. 2015).

I.3.3. Seuils olfactifs et toxicité des composés odorants

Le nez humain est un détecteur de molécules odorantes plus sensible que la plupart des méthodes physico-chimiques connues. L’homme a cette idée préconçue que le lien entre mauvaise odeur et toxicité ou dangerosité est réel et direct alors que certaines molécules non odorantes comme le monoxyde de carbone (CO) engendrent plusieurs milliers de victimes intoxiquées avec plus de 300 décès sur l’année 2012 (Santé Publique France. 2012). Par ailleurs, le tétrahydrothiophène (THT) ou le méthane thiol, composés soufrés malodorants, non toxiques pour l’homme, sont ajoutés aux processus de combustion (cylindre, réseau de ville) qui est inodore, afin d’alerter d’un éventuel danger lors d’une fuite.

Les familles des composés soufrés et azotés sont souvent pointés du doigt à cause de leurs odeurs spécifiques souvent incommodantes (poisson avarié, putride, œuf pourri) (Table I - 2) et des très faibles seuils olfactifs³ associés. Ceux-ci peuvent cependant être très variables d’un individu à l’autre en fonction du contexte dans lequel il évolue, de son environnement social, culturel et peuvent même varier dans le temps chez un même individu (Bonneyoy. 1997).

Ces composés sont souvent perçus bien avant qu’apparaisse un quelconque danger pour l’homme (Ramel and Nomine 2000). La Figure I - 1 illustre, pour le sulfure d’hydrogène, les différents niveaux de perception. Nous pouvons constater que la détection d’une odeur apparaît vers 1 ppb, alors que le seuil d’effet irritant n’apparaît que vers 1000 ppb. La notion de nuisance, quant à elle, n’apparaît selon ces auteurs qu’après une exposition à des concentrations supérieures à 10 ppb, teneur à relativiser tant la mesure de ce seuil peut être entourée de subjectivité.

³ Seuil de détection (AFNOR) : concentration de substance odorante qui a une probabilité de 0,5 d’être détectée dans les conditions de l’essai

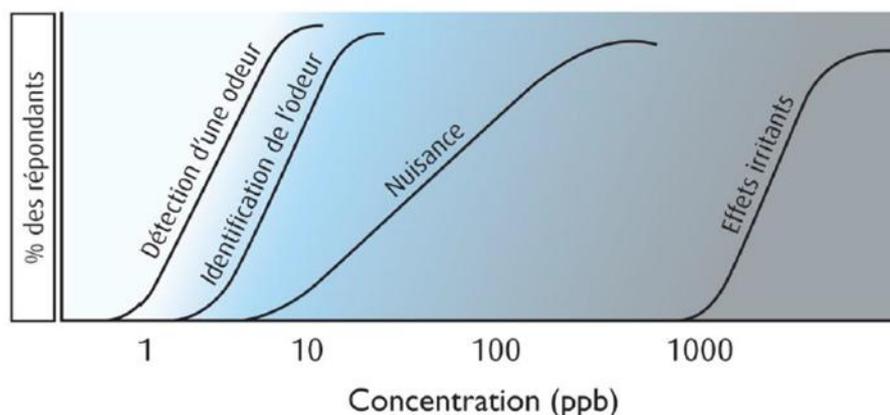


Figure I - 1: Relation entre la perception de l’odeur, la gêne et les effets irritants pour le sulfure d’hydrogène (Shustermann. 1999)

En fonction de la durée d’exposition d’un individu aux composés odorants de type soufrés ou azotés, des études rapportent des symptômes allant de la nausée ou encore la perte d’appétit à des troubles cardiaques, le développement de tumeurs ou de cancers (Greim, Bury et al. 1998 ; Schinasi, Horton et al. 2011).

Malgré la présence des composés soufrés et azotés dans l’air ambiant, très peu de valeurs limites d’exposition existent dans la littérature. En effet, l’OMS⁴ a fixé une valeur guide de concentration pour l’hydrogène sulfuré (0,21 ppm pour 24 heures) afin de protéger la population en contact avec de telles substances (OMS. 2000). L’INRS⁵ quant à elle, a défini des valeurs limites d’exposition professionnelle (8 heures) pour les composés soufrés à 0,5 ppm et pour les composés azotés entre 1 et 5 ppm (INRS. 2007 ; INRS. 2009). Alors que l’INERIS⁶ spécifie des valeurs de seuils d’effets irréversibles pour l’hydrogène sulfuré correspondant à une exposition de 60 minutes pour une concentration de 80 ppm. Cependant, nous pouvons constater que ces valeurs sont bien supérieures aux seuils olfactifs illustrés dans la Table I - 2.

⁴ Organisation Mondiale de la Santé

⁵ Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles

⁶ Institut national de l’environnement industriel et des risques

Table I - 2: Seuils olfactifs et odeurs caractéristiques de quelques composés soufrés présents dans l’atmosphère (Devos. 1990)

Famille de composés	Composés	Formules	Seuils olfactifs moyens		Odeurs caractéristiques
			ppb	µg/m ³	
Soufrés	Sulfure d’hydrogène	H ₂ S	18,4	26,0	Cœuf pourri
	Méthylmercaptan	CH ₃ SH	1,0	2,1	Choux, ail
	Ethylmercaptan	C ₂ H ₅ -SH	1,1	2,8	Choux en décomposition
	Propylmercaptan	C ₃ H ₇ -SH	1,3	4,0	Choux
	Butylmercaptan	C ₄ H ₉ -SH	1,3	5,4	Odeur de putois
	Pentylmercaptan	C ₅ H ₁₁ -SH	0,1	0,5	
	Sulfure de diméthyle	CH ₃ -S-CH ₃	2,2	5,9	Légumes en décomposition
	Disulfure de diméthyle	(CH ₃) ₂ -S ₂	2,3	8,7	Putride
Azotés	Ammoniac	NH ₃	5754,4	4078,8	Très piquante, Irritante
	Méthylamine (MA)	CH ₃ -NH ₂	18,6	24,5	Poisson en décomposition
	Ethylamine (EA)	C ₂ H ₅ -NH ₂	324,0	603,0	Piquante ammoniacale
	Diéthylamide (DEA)	(C ₂ H ₅) ₂ -NH	186,0	575,0	
	Triméthylamine (TMA)	(CH ₃) ₃ -N	2,4	5,9	Poisson avarié
	Indole	C ₈ H ₇ -N	0,03	0,15	Fécale nauséabonde
	Scatole	C ₉ H ₉ -N	0,6	3,1	Fécale nauséabonde
Aldéhydes et cétones	Méthanal	HCHO	871,0	1072,0	Acre suffocante
	Ethanal	CH ₃ CHO	186,0	339,0	Fruit pomme
	Butanal	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	8,9	27,5	Rance
Acides carboxyliques	Ethanoïque	CH ₃ COOH	145,0	363,0	Vinaigre
	Butanoïque	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	3,9	14,5	Beurre rance
	Pentanoïque	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	4,8	20,4	Sueur transpiration
Aromatiques	Phénol	φ-OH	110	427	Désinfectant
	Toluène	φ-CH ₃	1548,8	5888,4	Plastique

II. LES DIFFERENTES APPROCHES D’EVALUATION DES NUISANCES OLFACTIVES

Face à la nuisance olfactive, plusieurs approches peuvent être adoptées pour caractériser une situation complexe depuis sa source (site émetteur) jusqu’au site récepteur. Comme le souligne la définition de la nuisance exposée ci-avant, la première difficulté est liée à la perception même. En effet, la gêne occasionnée par l’émission de composés odorants n’est pas seulement liée à la présence même de ces derniers mais aussi aux messages et aux craintes que l’odeur induite véhicule et au contexte social et culturel du milieu où elle s’inscrit.

Par ailleurs, la seconde difficulté réside dans la variabilité de la source d’émission, dans la complexité du mélange émis se composant bien souvent de composés odorants et non odorants, dans les faibles niveaux de concentrations, et enfin dans la transformation possible des composés entre leur source

et le milieu où est occasionnée la gêne (en fonction potentiellement des conditions météorologiques).

La réglementation actuelle (Loi LAURE : Loi sur l’Air et l’Utilisation Rationnelle de l’Energie) intègre la problématique des odeurs et reconnaît ainsi comme pollution « toute substance susceptible de provoquer des nuisances olfactives excessives ». De plus, cette loi, stipule qu’une installation ne doit pas « générer des nuisances olfactives excessives ». Nous pouvons nous demander à quel moment la nuisance olfactive devient excessive ? La réglementation est peu explicite à ce sujet. Seules des valeurs limites en termes de niveau d’odeur ou de débit d’odeur existent pour certaines ICPE (Installations Classées pour la Protection de l’Environnement) (Loi du 19 juillet 1976) (Konz-Coste, Lagache et al. 2016) qui sont soumises, avant installation sur un site proche d’habitations, à l’obligation de réaliser une étude d’impact tournée essentiellement vers l’évaluation des nuisances olfactives. Or dans la réalité, face aux plaintes et conflits de voisinage, l’évaluation des nuisances est mise en place dans bien plus de cas, et peut se décliner en 4 volets :

- L’évaluation du niveau de gêne en termes de fréquence et d’intensité ;
- La détermination de l’étendue du panache odorant ;
- La qualification de l’odeur perçue (nature, intensité et concentration de l’odeur) au niveau de la source et du milieu récepteur ;
- L’identification et la quantification des composés responsables de la nuisance à la source et la caractérisation de leur dynamique temporelle au niveau du site récepteur.

En fonction du contexte, du budget alloué, des compétences disponibles sur le terrain, la démarche adoptée recouvre un à l’ensemble de ces 4 volets.

II.1. Caractérisation sensorielle des nuisances olfactives dans l’air ambiant

II.1.1. Evaluation du niveau de gêne

Les émissions de composés odorants dans l’air peuvent aboutir à un conflit entre riverains et organisme responsable (industries). Dans ce type de contexte, la première solution envisagée pour désamorcer le conflit est de solliciter la population afin de s’exprimer autour des nuisances perçues. Pour ce faire, la personne exposée, non initiée à toute méthode d’évaluation, décrit à un moment donné, sa perception de l’odeur avec des qualificatifs de type : gênant, irritant, fort, désagréable, agréable. Ces observations peuvent permettre d’évaluer *in fine* un indice de nuisance odorante compris entre 0 et 100. L’indice de gêne est nul quand aucune gêne n’est ressentie et inversement (Gouronnec and Tomasso 2000). Elles peuvent être complétées par des enquêtes d’opinion

(sondages, recueil de plaintes) (Koster. 1991; Jaubert. 2010) ou signalements spontanés (Plate-forme VIGIE) (Robin and Maria 2017).

II.1.2. Qualification de l’odeur au niveau de la source et du milieu récepteur

Plus qu’une évaluation de la gêne, une quantification de l’intensité ou une description approfondie de l’odeur à la source et dans le milieu récepteur peuvent être mise en œuvre à l’aide d’un jury de nez formé (Rognon and Pourtier 2014). Ce jury est soit formé afin d’établir des profils de sources à l’aide de méthodes olfactométriques soit, initié aux suivis des odeurs par apprentissage d’un langage commun.

a. Caractérisation à la source

La caractérisation de l’odeur à la source s’effectue souvent par la détermination de la concentration et de l’intensité de l’odeur par un jury formé via une analyse dite « olfactométrique ». Le prélèvement est alors impérativement réalisé sans préconcentration préalable de l’échantillon. Plusieurs supports existent notamment des ampoules en verre, des contenants inertes vis à vis des odeurs habituellement en acier inoxydable ou en matières plastiques (Tedlar®, Téflon®, Nalophan® ...) (Rognon and Pourtier 2000).

Le jury sélectionné doit respecter les normes NF X 43-103 (Norme NF X43-103. 1996) et NF EN 13725 (Norme NF EN 13725. 2003) qui préconisent une composition de 4 à 7 membres minimum devant être représentatifs de la population générale ; c’est-à-dire tout individu ne présentant aucune preuve d’anosmie⁷ ou hyperosmie⁸. Les personnes sélectionnées doivent répondre à plusieurs critères notamment sur la répétabilité des résultats ainsi que leur sensibilité au n-butanol.

❖ La concentration d’odeur (selon NF EN 13725)

La concentration d’odeur d’un échantillon gazeux de substances odorantes est une méthode normalisée (NF EN 13725 : Qualité de l'air - Détermination de la concentration d'une odeur par olfactométrie dynamique). Celle-ci est déterminée par présentation de l’échantillon à un jury, en faisant varier la concentration de l’échantillon initial par dilution avec un gaz neutre (inodore).

⁷ Trouble de l’odorat se traduisant par la perte totale ou partielle de l’odorat

⁸ Trouble de l’odorat qui se traduit par une augmentation de la sensibilité de l’odorat.

Ce jury doit indiquer s’il détecte une odeur ou pas. Le facteur de dilution, appelé K_{50} , sera déterminé à partir du moment où 50 % du jury détecte l’odeur.

À ce niveau de dilution (K_{50}), la concentration d’odeur vaut par définition $1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$. La concentration d’odeur de l’échantillon examiné est ensuite exprimée en termes de multiple d’une unité d’odeur européenne par mètre cube [ou_E/m^3] aux conditions normalisées en olfactométrie.

Par exemple, si une odeur est diluée 100 fois pour atteindre le seuil olfactif, sa concentration sera estimée à $100 \text{ ou}_E/\text{m}^3$.

❖ L’intensité odorante

L’intensité odorante s’exprime comme une fonction puissance de la concentration de l’odorant. L’intensité peut être quantifiée à l’aide de la courbe de Stevens mais cette fonction est difficile à utiliser car le seuil de détection, le seuil de saturation et la pente de persistance (n) varient fortement en fonction de l’odorant considéré (Figure I - 2).

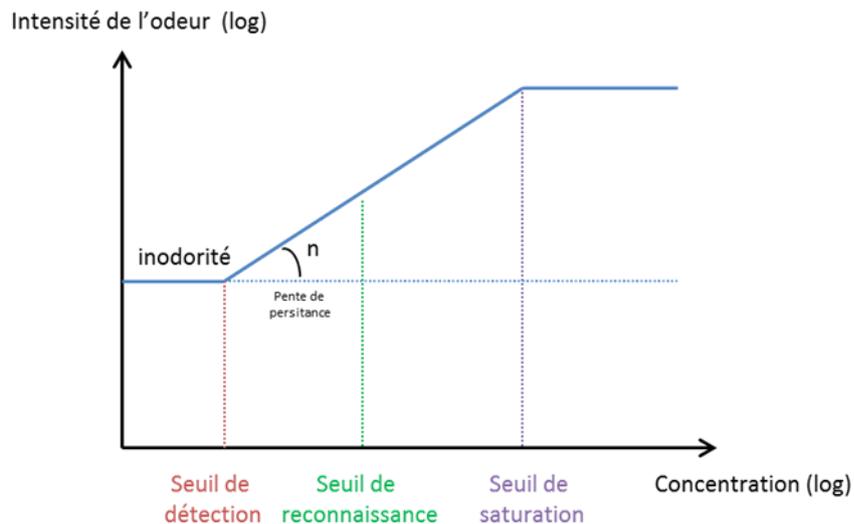


Figure I - 2: Courbe de Stevens pour la perception olfactive (Pourtier and Rognon. 2010)

L’intensité de l’odeur est déterminée de manière objective au moyen d’une méthode française normalisée NF X 43-103 nommée : Qualité de l’air - Mesurage olfactométriques - Mesurage de l’odeur d’un effluent gazeux - Méthodes supraliminaire. Cette méthode permet la mesure de l’intensité odorante à l’aide du jury qui compare l’intensité inconnue de l’échantillon à l’intensité d’une gamme de cinq étalons de concentrations connues composés du 1-butanol dilué dans de l’eau (Norme NF X43-103. 1996).

b. Caractérisation dans le milieu récepteur

Tout comme l’apprentissage des couleurs dès le plus jeune âge, la description des odeurs (sa qualité) nécessite l’utilisation d’un référentiel commun afin d’aboutir à une description consensuelle, et pouvoir considérer ces mesures comme les plus objectives possibles. En effet, en absence de ce référentiel, les individus font référence aux objets, aux évocations qu’ils connaissent sans pour autant pouvoir renseigner autrui quant à l’odeur décrite.

La qualité de l’odeur est définie par proximité avec des substances connues. Elle s’effectue au moyen d’une liste de référents choisis en rapprochant l’odeur perçue de l’odeur apprise en commun du référent. Le principe n’est pas d’identifier l’odorant responsable de l’odeur à décrire mais bien d’associer l’odeur perçue à l’odeur « la moins éloignée » issue d’un référent. Plusieurs référentiels existent, et se veulent plus ou moins « universels », c’est-à-dire ici utilisables dans un grand nombre d’environnements olfactifs (parfumerie, agro-alimentaire, environnement, ...) ou plus restreints à un domaine (par exemple l’agro-alimentaire en général ou l’environnement en général) ou un produit ou une industrie (par exemple les vins ou la pétro-chimie).

Le « Champ des Odeurs® » est un référentiel proposé par Jaubert et al. en 1983 (Jaubert, Gordon et al. 1987). Celui-ci définit un lexique de termes communs pour définir une odeur à l’aide de 45 référents répartis dans un espace multidimensionnel structuré. Après mémorisation de l’odeur de l’ensemble des référents, une odeur inconnue peut être décrite en la rapprochant de un ou plusieurs référentiels. La méthode se veut être applicable à n’importe quelle odeur issue d’espaces divers ; or son utilisation s’est renforcée dans le domaine de l’environnement. Aujourd’hui des milliers de personnes sont formés à la reconnaissance des odeurs (population exposée, Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l’Air (AASQA), bureaux d’études, entreprises, étudiants) (Rouadjia. 2009). Atmo Normandie, AASQA ayant mis en œuvre ce référentiel est considérée comme experte dans le domaine de la gestion des problématiques en lien avec des nuisances olfactives. Elle a développé suite à des échanges avec ses partenaires, les citoyens et les entreprises adhérentes, un nouveau référentiel moins lourd à mémoriser et plus centré sur les odeurs environnementales appelé le « Langage des Nez® » (Figure I – 3) (Léger. 2017). Il se compose de 24 référents odorants dont le nombre peut être augmenté pour s’adapter à certains secteurs d’activités plus spécifiques (pétrochimie, raffinerie, etc.). Un référent odorant est plus ou moins proche d’un noyau caractéristique en fonction des similitudes odorantes avec celui-ci et inversement, il s’en éloigne s’il possède d’autres similitudes avec un ou d’autres noyaux.

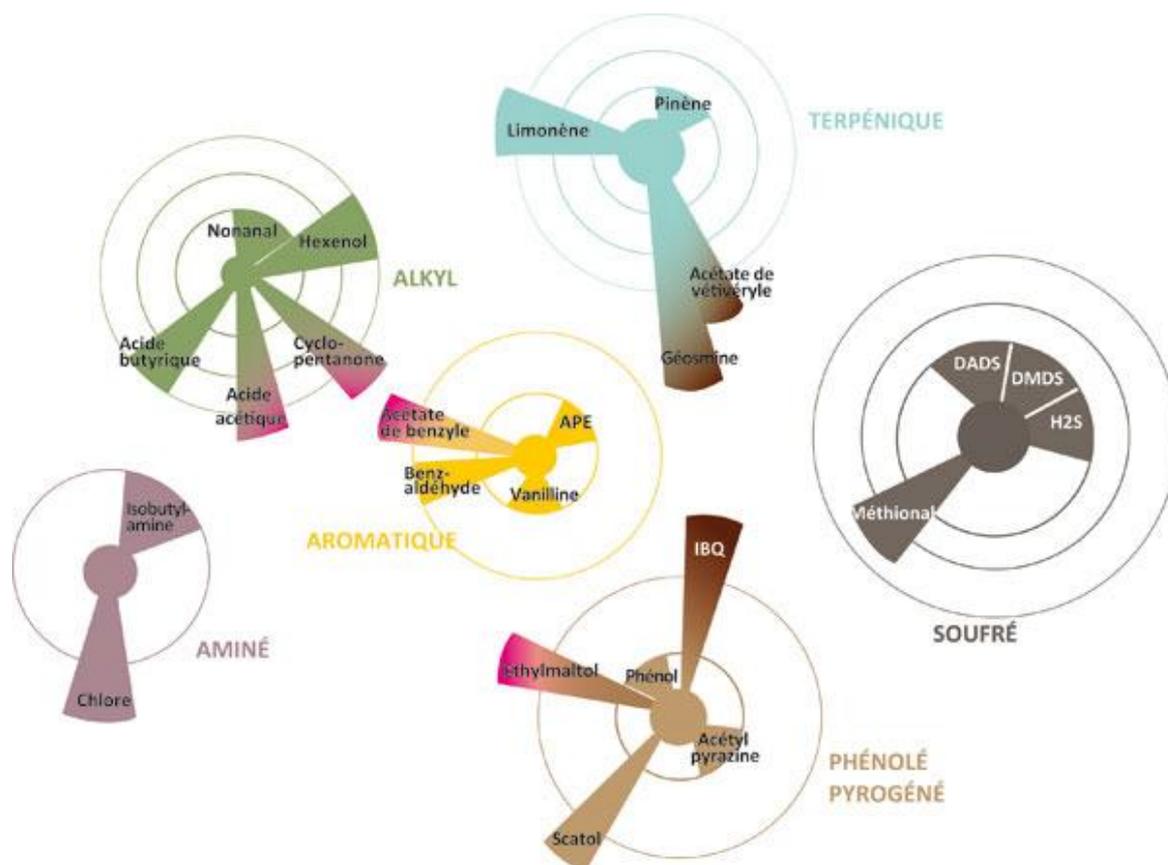


Figure I - 3: Langage des Nez®

Par ailleurs, de plus en plus confrontées à des problèmes d’odeurs, les entreprises prennent part à l’élaboration ou à la mise en place d’un référentiel. Elles développent des outils de description qui leur sont propres, et leur référentiel se compose alors de formulations issues de leur production ; l’odeur de ces formulations est caractéristique de l’odeur de leurs émissions. Suez Environnement, a quant à lui, développé au sein de son centre international de recherche sur l’eau et l’environnement (CIRSEE) en collaboration avec l’université de Californie, un langage propre de description des odeurs adapté à l’activité concernée, nommée « La Roue des Odeurs® » (Delva, Cobut et al. 2017). Ce dispositif est utilisé afin de surveiller les émissions de gaz odorants dans le périmètre des stations d’épuration, voire au-delà des sites en prenant en compte le ressenti des riverains, des exploitants. Tout comme pour le Langage des Nez® cité précédemment, un jury de nez (riverains, industriels, collectivités, services de l’État et associations) est formé à la reconnaissance des odeurs permettant ainsi de définir l’intensité de l’odeur, ainsi que la qualité de celle-ci.

Un autre référentiel de langage commun basé sur la description de l’odeur en fonction d’un langage non spécialisée c’est-à-dire un domaine lexical ne nécessitant pas de formation et donc accessible à

des évaluateurs non spécialisés est actuellement en développement (Medjkoune, Harispe et al. 2016). Cette nouvelle méthode, dont la démarche a déjà été expérimentée dans d’autres domaines de l’analyse sensorielle (Profil par libre choix ou Free Choice Profile (Vinas, Garrido et al. 2001; Meullenet, Xiong et al. 2008), fait intervenir des modèles de calcul afin de classer les odeurs par famille. Elle n’a cependant jamais été mise en pratique dans le domaine de l’environnement, et donc lors de campagnes de terrain.

c. Détermination de l’étendue du panache odorant

L’évaluation de l’étendue d’un panache odorant est un point crucial dans l’évaluation des nuisances. En effet, la variation de la source d’émission et des conditions météorologiques impacte la dispersion des composés odorants et donc la perception du mélange odorant. L’évaluation de l’étendue du panache consiste à cartographier la présence d’odeur autour d’une ou plusieurs sources émettrices. Deux méthodologies normées se distinguent : une méthodologie dite « de maillage » (Norme NF EN 16841-1. 2016) ou « de panache » (Norme NF EN 16841-2. 2016) (Figure I - 4). Elles font toutes deux appels à un jury de nez formés, et dont les critères de sélection se basent sur la sensibilité des membres du jury au n-butanol.

La méthodologie dite « de maillage » ou « de grille » est une méthode statistique qui détermine la distribution de la fréquence d’heures odorantes, pour des odeurs dans une zone d’évaluation et pour des conditions météorologiques de la météorologie locale Appliquée sur une longue période, elle donne accès à l’exposition des riverains à une odeur identifiable sur une zone d’évaluation précise fixée avant le début de la mesure. La zone d’évaluation correspond à un cercle où la source est identifiée par le centre de celui-ci et dont le rayon est égal à 30 fois la hauteur de la plus grande cheminée de la source. Dans le cas de sources ayant de faibles hauteurs d’émission (< 20 m), il convient de définir la zone d’évaluation de telle sorte que la plus courte distance entre la bordure du site de l’installation et le bord extérieur de la zone d’évaluation soit d’au moins 600 m. Cette zone est ensuite couverte par une grille de points équidistants permettant de définir des carrés d’évaluation ; chaque point de mesure est mesuré à intervalles réguliers sur une durée d’étude longue. A chaque mesure, le jury note toutes les 10 secondes pendant 10 minutes (60 observations) si l’air est odorant ou pas. Si la présence d’odeur est détectée au cours d’au moins six observations sur les 60, le résultat est classé en heure odorante. La fréquence d’heures odorantes (indiquée à l’intérieur des carrés d’évaluation : Figure I - 4) correspondant au ratio de la somme des heures odorantes obtenues pour les quatre points définissant les sommets du carré d’évaluation sur la somme des mesures individuelles. C’est une méthode lourde à déployer car elle demande une

disponibilité du jury durant une longue période (une année) avec des mesures réparties sur 24 heures d’une journée et les 7 jours de la semaine (Norme NF EN 16841-1. 2016; Guillot and Luillery 2017).

La méthodologie « de panache » permet de mesurer l’étendue des odeurs émises par une source dans des conditions météorologiques et de fonctionnement spécifiques. Le jury de nez note à des points précis, la présence ou l’absence de l’odeur. Ces points sont choisis de telle façon à entrer et sortir du panache odorant. Deux méthodes existent : la méthode du panache statique où les membres du jury se placent à intervalles spécifiques le long de lignes d’intersections perpendiculaires au panache et la méthode du panache dynamique où les membres du jury traversent le panache en entrant et sortant successivement du panache tout en effectuant des mesures individuelles. L’étendue du panache correspond à la distance le long du panache entre la source et le point situé à mi-distance entre la ligne d’intersections mettant en avant des points de présence d’odeur et la ligne d’intersection mettant en évidence des points d’absence d’odeur.

Cette méthode est moins couteuse à mettre en place mais nécessite la présence d’une station météo au niveau de la source afin d’être dans la direction de vent permettant la dispersion du panache dans la zone d’exploitation durant les horaires de mesure.

Contrairement à la méthode de la grille, la mesure de l’étendue du panache à l’aide de la méthodologie « de panache » n’est représentative que du moment où la mesure est réalisée. Il est donc nécessaire de réitérer les mesures pour les autres conditions météorologiques.

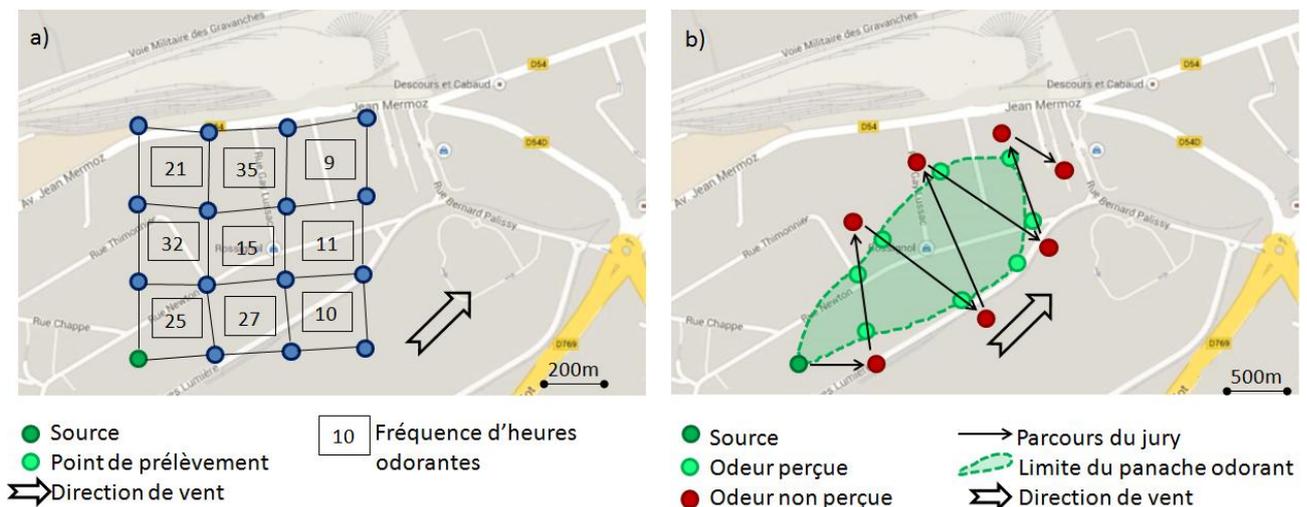


Figure I - 4: Mesure de l’étendue du panache odorant par (a) méthodologie de maillage ou (b) méthodologie du panache (Norme NF EN 16841-1. 2016; Norme NF EN 16841-2. 2016)

II.1.3. Modélisation des nuisances olfactives

Dans un contexte de surveillance des nuisances olfactives, les logiciels de modélisation sont de véritables outils décisionnels afin d’accompagner les industriels et les collectivités dans le pilotage quotidien de leurs installations en vue de limiter leur impact sur la qualité de l’air.

L’utilisation de modèle de dispersion atmosphérique va permettre de déterminer les concentrations de polluants générés par une installation. Des modèles sont couramment utilisés afin de renseigner sur les niveaux de concentrations des composés dans l’environnement. L’application de ces derniers permet de déterminer le devenir de l’espèce ou d’un groupe de polluants dans le temps ainsi que dans l’espace.

Dans le cadre d’une implantation de site, ce sont des outils d’aide à la décision. Ces modèles peuvent également être utilisés en mode inverse afin de déterminer les valeurs limites d’émission de la source n’engendrant pas de nuisances olfactives (Rognon and Pourtier 2000; Mesbah and Selvanizza 2017). Les études recensées dans la littérature sont basées sur l’utilisation de modèles existants dont les plus connus sont les modèles gaussien (utilisé notamment en association avec le système de nez électronique ODOWACH), eulérien et à bouffée gaussienne (De Melo Lisboa, Guillot et al. 2006; Pourtier and Piet 2007; Capelli, Sironi et al. 2013).

Trois paramètres sont à prendre en compte dans la sélection d’un modèle notamment :

- La situation géographique (relief ou la météorologie) ;
- Les objectifs de l’étude (impact olfactif ou le dimensionnement de la source) ;
- Les ressources financières pour l’étude.

Le modèle gaussien est le plus utilisé de nos jours et aussi le plus simple à mettre en place pour l’étude des localisations sans relief alors qu’inversement le modèle eulérien est plutôt utilisé pour les reliefs montagneux par exemple. Le modèle à bouffée gaussienne serait le plus adapté aux problématiques d’odeurs car celles-ci sont souvent émises par bouffées mais il est néanmoins le moins mis en œuvre.

II.2. Caractérisation senso-instrumentale et physico-chimique des composés responsables de la nuisance

Afin de répondre aux objectifs des travaux de thèse liés à la métrologie des composés odorants, cette partie s’attachera plus particulièrement à décrire les techniques disponibles pour la mesure des composés organiques volatils odorants. On distinguera dans cette partie les techniques permettant d’aboutir à une caractérisation spatiale des teneurs en composés et celles permettant le suivi des concentrations dans le temps. En effet, ces deux objectifs de mesures conditionnent en grande partie le choix de la technique de prélèvement à déployer. Le suivi temporel des concentrations de composés odorants va permettre de caractériser les teneurs émises en un endroit précis que ce soit à la source ou encore dans le milieu récepteur. Ce sont plutôt des prélèvements de courtes durées qui seront mis en œuvre et donneront lieu à des mesures horaires au cours du temps. Le suivi spatial quant à lui sera privilégié pour obtenir une cartographie des concentrations sur un site multi-influencé ou pour délimiter l’étendue d’un panache odorant. Pour ce faire, il est préférable de disposer de systèmes de prélèvement portables, pouvant être mis en place sur des durées variables allant de quelques heures à plusieurs jours et permettant de garantir l’intégrité des prélèvements quelles que soit les conditions de prélèvement (humidité, température, co-polluants).

La qualification et la quantification des espèces odorantes à savoir leur identification, la détermination de leur concentration, et de leur dynamique temporelle répondent à plusieurs objectifs :

- La détermination de l’exposition de riverains aux composés odorants et l’identification de dépassements des valeurs limites fixées au niveau de la source ;
- L’identification des sources et du devenir des espèces odorantes au travers d’études de la dispersion des panaches avec éventuellement le suivi d’un traceur spécifique ;
- L’identification des composés causant la nuisance et la mise en application de systèmes de réduction des émissions de ces composés odorants.

On distingue plusieurs types de méthodes :

- Des méthodes dites « **on-line** » comprenant une étape de prélèvement automatique de l’échantillon d’air directement au moyen du dispositif d’analyse muni d’un module de prélèvement avec ou sans préconcentration et immédiatement suivie d’une étape d’analyse fournissant ainsi des séries de données avec une résolution temporelle adéquate ;

Parmi les méthodes on-line, nous pouvons citer les systèmes analytiques à résolution temporelle fine (inférieure à la minute) donnant accès à une quantification après traitement du signal de l’analyte :

- Capteur spécifique à une espèce chimique comme par exemple le capteur Cairpol spécifique à la mesure du sulfure d’hydrogène ;
- Spectromètres de masse : PTR⁹-MS, SIFT¹⁰-MS : techniques associant une phase d’ionisation douce et une phase de détection par spectrométrie de masse ;
- Analyseurs spécifiques basés sur un principe de mesure optique (spectrométrie d’adsorption, fluorescence, etc.).

D’autres systèmes d’analyse et plus précisément chromatographiques permettent un suivi temporel des concentrations en COV avec une résolution temporelle moyenne (supérieure à 10 min).

- Des méthodes dite « **off-line** » constituées de deux étapes : une étape de prélèvement sélectif avec préconcentration (sur support contenant un adsorbant spécifique aux composés visés) ou global (prélèvement sans préconcentration de l’échantillon d’air dans son intégralité au moyen de dispositif inerte), et une étape analytique en différé le plus souvent par méthode chromatographique afin de s’assurer d’une bonne séparation, identification et quantification du mélange complexe prélevé.

Ces dispositifs seront plutôt applicables au suivi spatial des concentrations. Cependant, l’utilisation par exemple des systèmes de prélèvement automatique SYPAC¹¹ développés par la société TERA Environnement permettent de réaliser un suivi temporel des concentrations (Detournay, Sauvage et al. 2011), mais doit se restreindre dans la durée car le nombre d’échantillon à traiter et à conserver devient vite très grand.

La suite de cette partie détaillera chacune des méthodes précitées, en s’attachant plus longuement aux moyens de prélèvement.

⁹ Proton Transfert Reaction

¹⁰ Selected Ion Flow Tube

¹¹ Système de Prélèvement Automatique Compact

II.2.1. Méthodes basées sur l’utilisation de capteur ou systèmes multi-capteurs

a. Etat de l’art de l’existant

Les capteurs spécifiques permettent de réaliser des mesures spécifiques en temps réel d’un composé ou d’un ensemble de composés organiques volatils odorants ou non (Pandey, Kim et al. 2012). De nombreux capteurs existent dans le commerce notamment (Deshmukh, Bandyopadhyay et al. 2015) :

- les capteurs à oxydes métalliques ;
- les capteurs électrochimiques ;
- les capteurs optiques ;
- les capteurs à base de polymères ;
- les capteurs piézoélectriques.

La détection des composés cibles s’opère via la modification de la résistance, du potentiel, de la couleur, de la conductivité ou encore de la fréquence du matériau constituant le capteur. Peu onéreux (inférieurs à 1000 euros), ces dispositifs présentent de nombreux avantages de mise en œuvre et permettent d’obtenir une réponse rapide aux COV. Chaque composé odorant interagit avec le capteur et par conséquent génère un ensemble de signaux qui lui est propre. Comme tous systèmes, ces capteurs nécessitent une phase d’étalonnage, qui est néanmoins complexe. Ils sont confrontés à une dérive importante et à de nombreuses interférences, notamment l’humidité. Une étude proposée par Pandey et al. a été réalisée afin de comparer les capteurs à oxydes métalliques, électrochimiques et à base de polymère ainsi que des capteurs optiques, pour la mesure des concentrations en sulfure d’hydrogène (Pandey, Kim et al. 2012). Cette étude met en avant, les capacités des capteurs en termes de sensibilité (limite de détection) et temps de réponse. Comme le résume la Table I - 3, les capteurs électrochimiques et optiques possèdent les meilleures capacités techniques vis à vis des autres capteurs étudiés.

Table I - 3: Limites de détection de 5 capteurs obtenues pour le sulfure d’hydrogène

Capteurs	Limites de détection (ppb)	Temps de réponse (s)
Capteur à oxyde métallique	715 ± 1181	26 ± 38
Capteur à onde acoustique de surface (SAW)	360 ± 84.9	213 ± 103
Capteur à base de polymère	240 ± 84.9	93 ± 38.2
Capteur électrochimique	100 ± 50	10 ± 0.8
Capteur optique	46 ± 50	10 ± 0.2

Les réseaux de capteurs quant à eux sont basés sur l’association de plusieurs capteurs précédemment décrits permettant la détection d’environnements gazeux complexes. Comme pour les capteurs spécifiques, ils produisent des signaux électriques lors de l’exposition à des molécules cibles. Ces signaux sont ensuite analysés avec des outils mathématiques adéquats (Deshmukh, Bandyopadhyay et al. 2015). Désigné par le terme « nez électronique », ce système permet l’identification de différents mélanges de composés gazeux qu’ils soient olfactifs ou non. Par analogie avec le fonctionnement du système olfactif humain, les capteurs chimiques jouent le rôle des récepteurs olfactifs et le système de traitement du signal celui du cerveau (Gardner and Bartlett 1994). L’utilisation de réseau de capteurs permet d’aboutir à l’établissement d’une signature chimique d’une source avec une bonne résolution temporelle (inférieure à la minute) et pour un coût financier modéré (inférieur à 10000 €) (Nicolas, Romain et al. 2008). Cependant, les nez électroniques placés loin des sources d’émission sont sujets aux interférences des autres composés présents dans l’atmosphère et non-liés à la source d’émission ce qui rend difficile leur utilisation pour rendre compte de la dispersion spatiale (Capelli, Sironi et al. 2014).

b. Mesures senso-instrumentales d’évaluation des teneurs en composés odorants

L’utilisation de capteurs spécifiques ou de réseau de capteurs pour la mesure des composés odorants permet de suivre l’évolution temporelle des concentrations en temps réel. Plusieurs études sur la qualité de l’air odorante ont été réalisées à différentes échelles (nationales ou internationales) dans ou autour de sites d’émission.

A l’échelle française, l’association agréée pour la surveillance de la qualité de l’air Madinin’air a mis en place depuis janvier 2016, dans le cadre de la surveillance renforcée des émanations d’hydrogène sulfuré (H_2S), 12 capteurs spécifiques de marque Cairpol à proximité du littoral exposé par les échouages d’algues. Les premiers résultats collectés sur la période septembre 2015 à juin 2016 exposent des concentrations moyennes de 300 ppb sur 11 des 12 sites. Le dernier site présente une concentration moyenne de 5,5 ppm. De manière journalière, les habitants sont donc informés des teneurs en sulfure d’hydrogène (Madinin’air. 2016).

A l’échelle internationale, Sironi et al. (2007) ont mis en place une campagne de mesure mettant en œuvre un nez électronique constitué d’un capteur spécifique aux composés soufrés afin de mesurer la concentration d’odeur autour d’un centre de compostage multisources (Sironi, Capelli et al. 2007). Plusieurs capteurs ont été installés dont un aux alentours d’un quartier résidentiel souvent incommodé par des nuisances olfactives. Les résultats associés à des mesures olfactives menées par

des habitants ont permis de mettre en évidence la source précise pouvant générer les nuisances olfactives.

Alferes et al. (2017) ont mis en œuvre un nez électronique constitué de six capteurs de type « semi-conducteur » permettant la détection de mélange de composés organiques et inorganiques comme les COV (alcool) ou encore le CO, SO₂ et H₂.... Ce système, commercialisé par la société Odometric comprend également deux capteurs spécifiques électrochimiques pour la mesure des concentrations en ammoniac et en sulfure d’hydrogène. Ces systèmes ont été mis en place lors d’une campagne réalisée au niveau d’un centre de traitement des eaux usées durant 5 semaines (Alferes, Adam et al. 2017). Les données brutes obtenues sont traitées via un modèle pour une estimation continue du niveau d’odeur. En général, des valeurs de concentration d’odeur variant de 100 à 500 ou_E/m³ ont été déterminées avec parfois des pics de concentration liés à un dysfonctionnement de l’unité de désodorisation.

Ces capteurs ne permettent pas d’effectuer des campagnes de mesures sur les sites récepteurs mais plutôt sur le site d’émission. Cela est dû tout particulièrement à leurs limites de détection le plus souvent élevées (LD_{Cairpol} : 30 ppb) par rapport aux seuils olfactifs des composés étudiés et aux nombreux interférents pouvant biaiser les mesures (Romain, Delva et al. 2008). De plus, les réseaux de capteurs et les capteurs spécifiques ne permettent pas d’identifier précisément le composé causant la nuisance. Ils peuvent néanmoins fournir une indication de la source de la nuisance ainsi que de l’exposition des riverains.

II.2.2. Méthodes d’analyse on-line

Les systèmes chromatographiques permettent de séparer les différents constituants d’un mélange complexe afin de les qualifier et de les quantifier. Les analytes, sous forme gazeuse ou liquide, sont séparés dans la colonne chromatographique en fonction de leur affinité avec celle-ci à l’aide d’un gaz inerte (hélium, hydrogène, azote). Ils sont ensuite identifiés et quantifiés à l’aide d’au moins un détecteur spécifique aux composés odorants tels que les détecteurs FPD¹² ou AED¹³ qui permettent la détection de composés constitués d’éléments chimiques spécifiques (soufre, azote, phosphore...) ou encore les détecteurs UV ou par fluorescence basés sur l’émission ou l’adsorption d’un photon. Une phase additionnelle de dérivation peut être nécessaire pour une détection plus

¹² Flame Photometric Detector

¹³ Atomic Emission Detector

aisée ou plus sensible de certaines molécules comme c’est le cas par exemple pour la détection des amines par spectrométrie UV-visible (Iqbal, Szulejko et al. 2014).

Des détecteurs plus universels peuvent également être utilisés et c’est, dans ce cas, le recours à la comparaison par rapport à des banques de données qui permet l’identification des composés (spectromètre de masse, infrarouge à transformée de Fourier, etc.).

Associés à une phase de prélèvement, ces systèmes chromatographiques on-line sont souvent mis en place lors de campagne de mesure. Le prélèvement de l’échantillon ainsi que son analyse sont effectués sur site, évitant ainsi tout stockage de l’échantillon. Ces mesures donnent lieu à l’élaboration de profils temporels de concentration en composés odorants en un point fixe.

Plusieurs moyens de prélèvement existent dans la littérature notamment les supports avec ou sans préconcentration de l’échantillon mais aussi les prélèvements en phase liquide. Une partie dédiée à la description de ces différents moyens de prélèvement sera conduite dans ce manuscrit (cf. partie II.2.3.).

Les techniques par spectrométrie de masse de type SIFT/MS ou PTR/MS sont des techniques de plus en plus appliquées pour la mesure des composés organiques volatils odorants. Celles-ci fournissent une réponse rapide avec une résolution temporelle fine, et possèdent également une sensibilité élevée (de l’ordre du ppb) (Ngwabie, Schade et al. 2008 ; Van Huffel, Heynderickx et al. 2012 ; Perraud, Meinardi et al. 2016). Ces techniques sont basées sur l’ionisation chimique de la molécule par des ions précurseurs ($H_3O^+/NO^+/O_2^+/Kr^+$) suivies d’une détection par spectrométrie de masse (Blake, Monks et al. 2009).

Elles nécessitent des conditions d’affinité entre les ions précurseurs et l’analyte au risque de ne pas détecter les molécules. Son utilisation est donc exclusivement associée aux molécules possédant des protons. L’ionisation chimique permet de simplifier les spectres de masse des mélanges complexes rendant donc l’interprétation du spectre de masse plus simple.

Les techniques spectroscopiques sont basées sur l’examen des spectres d’absorption ou d’émission des molécules odorantes. L’effluent gazeux peut ainsi être analysé par spectrométrie infrarouge, ultraviolet, ou par chimiluminescence après conversion de l’espèce comme c’est le cas pour l’ammoniac converti en NO_2 après conversion catalytique et réaction avec l’ozone. Ces techniques permettent une analyse directe et rapide d’un ou plusieurs constituants d’un mélange. Ces systèmes de mesure sont recommandés par des méthodes normalisées pour la surveillance des émissions industrielles en sources fixes (cheminées) ou encore pour le suivi de l’exposition des riverains. En

revanche, ils ne permettent pas la caractérisation de toutes les familles de composés chimiques comme c’est le cas par exemple pour la mesure des composés soufrés. En effet, des analyseurs basés sur la conversion en dioxyde de soufre (SO₂), existent pour la mesure des composés soufrés réduits totaux (TRS) mais ils ne donnent qu’une mesure globale de la concentration en composés soufrés sans spéciation.

II.2.3. Méthodes d’analyse off-line

Les méthodes d’analyse off-line se décomposent en deux étapes : une phase de prélèvement et une phase d’analyse le plus souvent chromatographique. Contrairement aux méthodes chromatographiques on-line, l’échantillon prélevé sur site est analysé *a posteriori* au laboratoire induisant une phase de conservation de l’échantillon.

Plusieurs dispositifs de prélèvement peuvent être utilisés et nous pouvons citer notamment :

- Les dispositifs sans préconcentration comme les canisters, les ampoules ou les sacs souples de prélèvement. Ils sont utilisés pour les échantillons les plus concentrés et permettent la collecte d’un échantillon d’air à un moment donné ;
- les dispositifs avec préconcentration en phase liquide (barbotage). Ils sont utilisés pour les espèces réactives et permettent en outre un passage de l’échantillon gazeux à une phase liquide tout en permettant une préconcentration de l’échantillon ;
- les dispositifs avec préconcentration sur support d’adsorbant solide. Ils sont utilisés plus particulièrement dans les atmosphères présentant des teneurs faibles en composés odorants et permettent en outre une préconcentration de l’échantillon.

a. Prélèvements sans pré-concentration

L’échantillonnage sans pré-concentration repose sur le prélèvement de l’intégralité d’un échantillon d’air ambiant à un moment donné. Les sacs et les canisters sont les deux contenants répertoriés dans la littérature pour réaliser ce type de prélèvement (Kumar and Viden 2007; Brown, van der Veen et al. 2015; Arrhenius, Brown et al. 2016). Connus pour leur facilité de mise en œuvre, ces supports permettent de réaliser de retour au laboratoire, plusieurs analyses identiques ou non à partir du même prélèvement.

Les sacs souples de prélèvement peuvent avoir des contenances de 5 à 100 L (Ras, Borruill et al. 2009). Peu coûteux (maximum 150 euros), ils sont confectionnés dans un matériau relativement

inerte comme par exemple, le Tedlar® (polyfluorure de vinyle), le Nalophan® (film de polyéthylène-terephthalate) ou encore le Téflon® (polytetrafluoro éthylène) (Mochalski, Wzorek et al. 2009). Ces dispositifs sont particulièrement utilisés pour les mesures sensorielles (olfactométrie - voir § II.1.). Pour réaliser un prélèvement, il est nécessaire de disposer d’un système de prélèvement de l’air (pompage, dépression). Il est important que ce système ne soit pas en contact avec l’échantillon afin de ne pas le dénaturer.

Les canisters sont des conteneurs métalliques en acier inoxydable d’une contenance variable de 1 à 12 L. Ils peuvent être traités intérieurement pour réduire la réactivité aux parois. L’utilisation des canisters permet de s’affranchir de l’utilisation d’une pompe de prélèvement, qui peut potentiellement être source de pollution. En effet, le canister est mis sous vide au préalable en laboratoire. Dans un second temps, l’ouverture du canister, permet le prélèvement de l’air ambiant jusqu’à la pression atmosphérique. Une autre possibilité est de mettre un régulateur de débit afin de contrôler la vitesse de prélèvement et/ou une pompe afin d’avoir une pression supérieure à la pression atmosphérique à l’intérieur du canister.

Ces deux méthodes de prélèvement présentent l’avantage de pouvoir effectuer plusieurs réplicats de l’analyse. Néanmoins, l’analyse de ces échantillons prélevés sur site doit être réalisée relativement rapidement (avant 48 heures de stockage) car une dégradation des composés est souvent constatée au-delà de cette durée (Jo, Kim et al. 2012; Szyrak-Szydłowski. 2015). Une partie de ce manuscrit sera consacrée à la réactivité des composés cibles dans ces deux types de support (voir § III.2.4.).

b. Préconcentration en phase liquide

La préconcentration des échantillons en phase liquide repose sur le piégeage des constituants dans une solution aqueuse, un solvant intégrant ou non un réactif spécifique aux composés mesurés. Le prélèvement par barbotage est une technique bien connue mais néanmoins très peu utilisée sur le terrain du fait de l’encombrement des systèmes de prélèvement et de la difficulté de mise en œuvre (gestion de solution liquide, conservation, etc.).

Le barbotage de l’air dans un ou plusieurs solvants ou solutions chimiques spécifiques donne lieu au piégeage des composés d’intérêts. En effet, l’effluent gazeux peut traverser plusieurs types de solutions, piégeant préférentiellement certaines familles de composés. Les solutions acides (HCl) piègent les composés basiques comme les amines, les solutions basiques (NaOH) piègent les composés acides comme les acides carboxyliques, le bisulfite de sodium piège les aldéhydes et les

cétones, et les solutions aqueuses de HgCl_2 précipitent les composés soufrés (Pourtier and Rognon 2010).

Suite à l’échantillonnage par barbotage, il est nécessaire de procéder à l’analyse de la solution absorbante. Pour ce faire, des analyses gravimétriques (mercaptans et H_2S après précipitation avec HgCl_2), volumétriques (composés azotés dans HCl par la méthode Kjeldhal), colorimétriques (NH_3 dans HCl) ou par absorption infrarouge (NH_3 et SO_2) peuvent être envisagées. C’est également un dispositif lourd à mettre en place sur des campagnes de mesures (solvant, électricité, pompe) nécessitant une analyse en différée au laboratoire. Cette méthode a d’ailleurs été appliquée par Verrielle et al. (2012) afin de quantifier les composés aminés retrouvés dans l’environnement intérieure d’une voiture (Verrielle, Plaisance et al. 2012). Des limites de détection en deçà de $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ont été déterminées pour tous les composés aminés ciblés.

c. Préconcentration des composés odorants sur supports d’adsorbants solides

Le prélèvement par préconcentration sur un adsorbant solide des COV est la méthode la plus utilisée de nos jours (Borras, Rodenas et al. 2012; Khan, Whelan et al. 2012). Il existe de nombreuses variétés d’adsorbants, réparties en trois catégories principales (Harper. 2000; Dettmer and Engewald 2002):

- les adsorbants carbonés regroupant les charbons actifs, les tamis moléculaires de carbone et les noirs de carbone graphités ;
- les polymères organiques poreux, désorbables thermiquement, comme le Tenax TA® ;
- les adsorbants inorganiques, désorbables chimiquement, tels que les gels de silice.

Les adsorbants carbonés et organiques peuvent être conditionnés dans divers supports de prélèvement comme des cartouches en acier inoxydable, des supports grillagés type Radiello ou badges. Les adsorbants inorganiques, sous forme de filtres, cartouches ou encore de membranes sont quant à eux imprégnés avec une solution réactive aux composés d’intérêts.

❖ Adsorption par physisorption

Le charbon actif est une poudre noire constituée essentiellement de matière carbonée de structure poreuse. Il peut être produit à partir de toute matière organique végétale riche en carbone : bois, coques de noix de coco, noyaux d’olives, houille, ou encore de résidus pétroliers. Lors de l’activation à haute température ($1200 - 1700 \text{ }^\circ\text{C}$), il développe une structure microporeuse, ce qui va

augmenter sa surface spécifique (500 à 2000 m² g⁻¹) (Li, Yang et al. 2008). La surface de cet adsorbant présente des groupements fonctionnels comme les groupements hydroxyle, carbonyle ou carboxylique qui lui confèrent une affinité d’adsorption pour les composés organiques polaires et l’eau (capacité de rétention de l’eau \geq 1000 mL g⁻¹). Le charbon actif contrairement aux autres adsorbants organiques et carbonés est le seul utilisé en chimisorption. En effet, ce dernier est peu conseillé pour une désorption thermique car il engendre une analyse quantitative des composés ciblés peu fiable due à une désorption partielle des composés (Scotto and Fernandez 2017).

Les noirs de carbone graphités (ex. : Carbotrap®, Carbopack®) possèdent une faible surface spécifique (< 100 m² g⁻¹). Ces supports, friables et relativement hydrophobes (capacité de rétention de l’eau \leq 50 mL g⁻¹), présentent une bonne stabilité thermique de par leur structure cristallographique en feuillets.

Les tamis moléculaires (ex. : Carboxen 1000, Carbosieve SIII) sont des matériaux microporeux possédant des surfaces spécifiques élevées (> 100 m² g⁻¹). Thermiquement stables jusque 400 °C, ils sont utilisés le plus souvent afin de piéger des composés de faible poids moléculaire et possèdent une grande affinité avec l’eau (capacité de rétention de l’eau \geq 100 mL g⁻¹) ce qui peut être problématique pour l’analyse d’échantillon d’air ambiant.

Les polymères organiques regroupent plusieurs adsorbants dont le plus connu et le plus utilisé est le Tenax TA® (Wardencki. 2000). Ce sont des adsorbants moins polaires que les adsorbants inorganiques présentant une faible surface spécifique associée à des pores de grand diamètre (>700 Å). Leur stabilité thermique est plus faible que pour les adsorbants carbonés, ce qui peut être à l’origine d’artefacts lors de leur désorption thermique.

Pour la mesure de COV odorants, les adsorbants désorbables thermiquement peuvent être utilisés seuls (Baltussen, David et al. 1998; Andersen, Hansen et al. 2012; Sivret, Wang et al. 2016) ou en combinaison les uns avec les autres comme le montrent plusieurs études (Ribes, Carrera et al. 2007; Boeker, Haas et al. 2010 ; Gallego, Roca et al. 2010).

❖ Adsorption par chimisorption

Les supports de prélèvement contenant un adsorbant chimisorbable sont constitués par des grains de matériaux inorganiques permettant d’adsorber une solution réactive aux composés d’intérêts. On note ainsi l’utilisation de plusieurs matériaux : l’alumine (Alumine F-1), la silice

(Fluorisil, Chromosil, Porasil, Durapack), les supports en diatomite (roche silicaté) (Chromosorb G, P, W, Supelcoport), l’oxyde de cobalt, les tamis moléculaires (minéral microporeux silicatés) (Tamis 5A et 13X), le thermotrap TA (Toupance, Person et al. 2004).

Le plus connu reste le gel de silice utilisé pour piéger les composés polaires comme les alcools ou les éthers. Il présente l’avantage de pouvoir retenir d’autres familles de composés comme les aldéhydes en lui greffant des fonctions spécifiques (DNPH : Dinitrophénylhydrazine). Cette dernière méthode a d’ailleurs été mise en place pour la surveillance dans les établissements recevant du public en France, des composés comme le formaldéhyde, reconnu en Europe comme cancérogène certain pour l’homme (Décret n° 2011-1728. 2011; Michelot, Marchand et al. 2013).

D’autres composés, comme le sulfure d’hydrogène ou l’ammoniac, peuvent être piégés sur des supports imprégnés respectivement d’une solution d’acétate de zinc et d’acide phosphorique. La mesure des acides est également réalisable par prélèvement à l’aide de cartouches (oxyde tri-*n*-octylphosphine) ou de filtres imprégnés (hydroxyde de potassium ou carbonate de sodium) qui seront désorbés par une solution analysée ensuite par chromatographie ionique (Dabek-Zlotorzynska and McGrath 2000; Fischer. 2002; Oury and Peitier 2002).

Pour certains composés spécifiques (NH₃, H₂S, triéthylamine,...), il existe des solutions commerciales comme par exemple les tubes colorimétriques (Dräger) qui permettent une bonne estimation sur site des teneurs en molécules odorantes (Hayes, Leek et al. 2004; Romain, Delva et al. 2008). L’air est alors directement pompé au travers du tube contenant une phase spécifique qui réagit avec le polluant à quantifier. Pour sélectionner au plus juste la ou les solutions adaptées au piégeage, cela implique de connaître la nature ainsi que l’ordre de concentration de ce que l’on cherche à mesurer. Ainsi les tubes Dräger mettent en jeu des réactions d’oxydo-réduction, de complexation ou des réactions acido-basiques avec les composés d’intérêts (Fanlo and Carre 2006). Cependant, l’utilisation de ces tubes reste restreinte à cause des limites de détection de la méthode (gamme d’étude 100 ppb à 1000 ppm).

❖ Modes d’échantillonnage

Comme énoncé précédemment, les adsorbants sont mis en œuvre sur des supports de prélèvement. La configuration de ce support est adaptée au mode d’échantillonnage qui sera mis en œuvre mais aussi à l’objectif de l’étude.

Ainsi, la phase de prélèvement peut se faire soit par diffusion soit par prélèvement dynamique au moyen d’une pompe. Ces deux types de prélèvement sont appelés respectivement prélèvement passif et prélèvement actif. Ils sont suivis d’une phase d’analyse chimique *a posteriori*.

L’échantillonnage actif consiste à pomper un volume défini d’air contenant les composés d’intérêt au travers d’un support contenant l’adsorbant. L’échantillon est ensuite analysé en laboratoire dans le cas d’une analyse différée (analyse off-line) ou directement sur le site de prélèvement (analyse on-line). Cette technique nécessite donc des moyens techniques sur site (électricité, pompe, régulateur de débit ou gaz pour l’alimentation du système d’analyse on-line). Ce mode de prélèvement convient plutôt à des supports type cartouches contenant un adsorbant thermo-désorbable en lit simple ou multi-lits ou remplies de silice imprégnée.

L’échantillonnage passif permet par diffusion au travers d’une couche statique ou d’une membrane poreuse de concentrer les COV sur le support d’adsorption sans mouvement actif. La durée d’exposition est relativement longue (plusieurs heures à plusieurs semaines) permettant d’obtenir des concentrations moyennes sur la durée d’exposition. L’analyse des échantillons est réalisée en différée au laboratoire. Le coût du matériel de prélèvement est faible (< 500 €) et les dispositifs ne nécessitent pas de source d’électricité. Ceci permet de multiplier le nombre de points d’échantillonnage afin d’étudier la répartition spatiale de la pollution et ainsi d’accéder à une cartographie des concentrations en espèces. Il est par contre important de déterminer pour chaque support, le débit d’échantillonnage (paramètre qui relie la masse prélevée à la concentration) préalablement au laboratoire dans des conditions environnementales proches de celles du site d’étude afin de réduire le plus possible les incertitudes concernant cette technique (Pennequin-Cardinal, Plaisance et al. 2005).

II.3. Combinaison et confrontation des différentes approches de mesures afin de caractériser l’odeur et les composés odorants dans l’air

II.3.1. Détermination des nuisances olfactives autour de site d’émission

La mesure sensorielle des odorants est une technique fréquemment déployée par les Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l’Air (AASQA). Souvent confrontée aux

plaintes des riverains, Atmo Normandie, identifie les sources d’odeurs lors d’épisodes de pollution olfactifs.

Lors d’épisodes de nuisances olfactives excessives perçues par la population, Atmo Normandie met en place des tournées olfactives aux alentours des villes où les odeurs sont perçues à l’aide de référents « odeurs » formés. Par exemple, les 11 et 12 janvier 2012, une quinzaine de témoignages signalant des odeurs de type « chou pourri », « soufré », « œuf pourri » ont été signalés sur les communes de Rouen, Bois-Guillaume, Bihorel, Saint-Aubin-Celloville, Grand-Couronne, Bonsecours, Tourville-la-Rivière et le Petit-Quevilly. Le référent odorant : éthylmercaptan possédant une note odorante type « chou pourri » a été identifié par les « Nez Normands ». Ces résultats combinés à la prise en compte des vents dominants ont permis de déterminer les potentielles sources à l’origine de cette pollution (Air Normand. 2012).

D’autres AASQA sont également confrontées à des problèmes de nuisances olfactives. En effet, Air PACA (Provence Alpes Côtes d’Azur), tout comme Atmo Normandie met en place des actions de surveillance des odeurs par l’application de campagnes de veille par des jurys de nez bénévoles. Durant une période précise, ils doivent relever les notes odorantes perçues et en déduire la qualité ainsi que le caractère hédonique de l’odeur. Toutes les notes odorantes sont mesurées dans ce cas, mais les notes soufrées sont largement dominantes durant les relevés journaliers (Atmo Normandie. 2014; Atmo Normandie. 2015; Air PACA. 2017).

Les Centres d’Enfouissement Techniques, communément appelés CET sont des sites pouvant être potentiellement responsables d’émission de composés odorants. Par exemple, en Belgique (région Wallonne), ces sites sont surveillés régulièrement afin d’évaluer les nuisances olfactives générées (Nicolas, Denne et al. 2007). Les méthodes déployées dans ces essais sont basées essentiellement sur le traçage de l’odeur de type « biogaz » sur le terrain. Un panel d’observateurs définit la limite du panache odorant autour du site d’émission selon la méthode décrite dans le paragraphe II.1.2.c. A l’aide des données météorologiques (direction de vent notamment) et de l’utilisation d’un modèle de dispersion de l’odeur bi-gaussien, le débit d’émission d’odeur peut être déterminé. Ces résultats pourront être utilisés entre autres à des fins stratégiques, à des comparaisons entre sites et entre périodes d’exploitation... En complément de ces données, des enquêtes auprès des riverains sont réalisées afin d’obtenir la tonalité olfactive perçue : fréquence, intensité, qualité.

Le biogaz constitué en majeure partie de méthane et de dioxyde de carbone n’étant pas odorant, ce sont souvent les autres composés volatils comme par exemple le sulfure d’hydrogène qui sont caractérisés dans ces campagnes.

II.3.2. Combinaison des différentes approches de mesures afin de caractériser l’odeur et les composés odorants à proximité d’une source d’émission

De nombreuses campagnes de mesure visent à mettre en place plusieurs méthodes d’analyse (sensorielles ou instrumentales) donnant lieu à une complémentarité des approches.

Murphy et al. (2014) ont mis en place une campagne de mesures multi-approches (sensorielle et instrumentale) proche d’une source agroalimentaire (stockage et rôtisserie) (Murphy, Parcsi et al. 2014). Des mesures olfactométriques (mesure de la concentration de l’odeur) par prélèvement dans un sac Tedlar (120 L) ainsi que des prélèvements sur supports solides (cartouche Tenax TA®) ont été accomplis. De retour au laboratoire, les prélèvements sont analysés soit par un panel de riverains pour les mesures olfactométriques soit analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à spectrométrie de masse (GC/MS) pour les supports d’adsorbants.

Après utilisation d’un modèle afin de traduire les résultats obtenus par le jury de nez, les résultats des deux approches ont montrés de bonne corrélation.

Cependant, certaines études mettent en avant des mesures multi-approches montrant des problèmes de corrélation entre les données (Penza, Suriano et al. 2015).

Mao et al. (2012) par exemple ont mis en place des mesures de composés soufrés, azotés et oxygénés à la suite de plaintes à proximité d’un complexe industriel. Des prélèvements dans des sacs Tedlar ont été mis en œuvre et analysés (i) par des mesures sensorielles (mesure de l’intensité et de la qualité de l’odeur) par un jury de nez et par (ii) des mesures instrumentales (analyse en GC/PFPD). Excepté le CS₂, aucun composé soufré n’a été identifié par les techniques instrumentales, alors que les mesures sensorielles, ont mis en relief des notes soufrées intenses et ont permis d’incriminer un centre de stockage des déchets à proximité (Mao, Chen et al. 2012). Les résultats obtenus de cette étude illustrent bien la complexité d’obtenir des conclusions lors de la mise en œuvre seule de prélèvements en sacs Tedlar. La littérature invoque des problèmes de conservations des composés soufrés dans des supports type sac. Quelques éléments d’explications seront apportés dans la partie III.2.4.

Les résultats obtenus lors de ces campagnes pour les méthodes analytiques sont souvent insatisfaisants (concentrations inférieures à la limite de détection des dispositifs mis en œuvre) et montrent une certaine incompréhension quant à l’identification des composés responsables des plaintes recensées.

II.3.3. Confrontation des différentes approches de mesures afin de caractériser l’odeur et les composés odorants à proximité d’une source d’émission

Les différentes approches exposées ci-avant présentent chacune des avantages, des inconvénients et ne donnent pas accès aux mêmes informations.

Les méthodes basées sur l’olfactométrie permettent une caractérisation rapide des sources d’émission de composés odorants. Elles donnent lieu également à l’évaluation de l’exposition des riverains aux odeurs par utilisation d’un jury de nez. Cette méthode présente cependant, divers biais liés à sa mise en place, notamment la sélection du jury. En effet, malgré une sélection du jury selon les normes en vigueur, la perception de l’odeur est différente d’une personne à une autre et peut également varier en fonction de l’état physiologique, des conditions de vie de la personne au moment de la mesure. De plus, elles ne permettent pas d’identifier les composés chimiques responsables des odeurs ressenties.

Dans le cadre des études des nuisances olfactives, il est nécessaire de mettre en œuvre des moyens permettant une identification et une quantification des composés responsables de la nuisance parmi une large gamme de COV constituant le mélange ainsi qu’une quantification de celui-ci à des concentrations proches des seuils olfactifs. Il sera plutôt adéquat d’utiliser des méthodes de mesures on-line et off-line afin de répondre à ces objectifs (Figure I - 5).

Les techniques basées sur l’utilisation de capteurs ou réseau de capteurs ne permettent pas de déterminer précisément la source de la nuisance car ils sont sujets à de nombreuses interférences (conditions environnementales, autres COV). Cependant, leurs faibles coûts permettent de multiplier les points de mesure et ainsi suivre l’évolution des concentrations en temps réel. De même, les techniques on-line à résolution temporelle fine (spectrométriques et spectroscopiques) ne répondent pas à ces objectifs du fait de leur spécificité et de la présence d’interférents significatifs.

Seules les méthodes off-line et on-line par chromatographie donnent lieu à une caractérisation fine des polluants odorants à des concentrations en deçà du ppb. Néanmoins, les avantages de ces méthodes sont contrebalancés par des limitations au niveau maintenance, déploiement mais également coût d’installation.

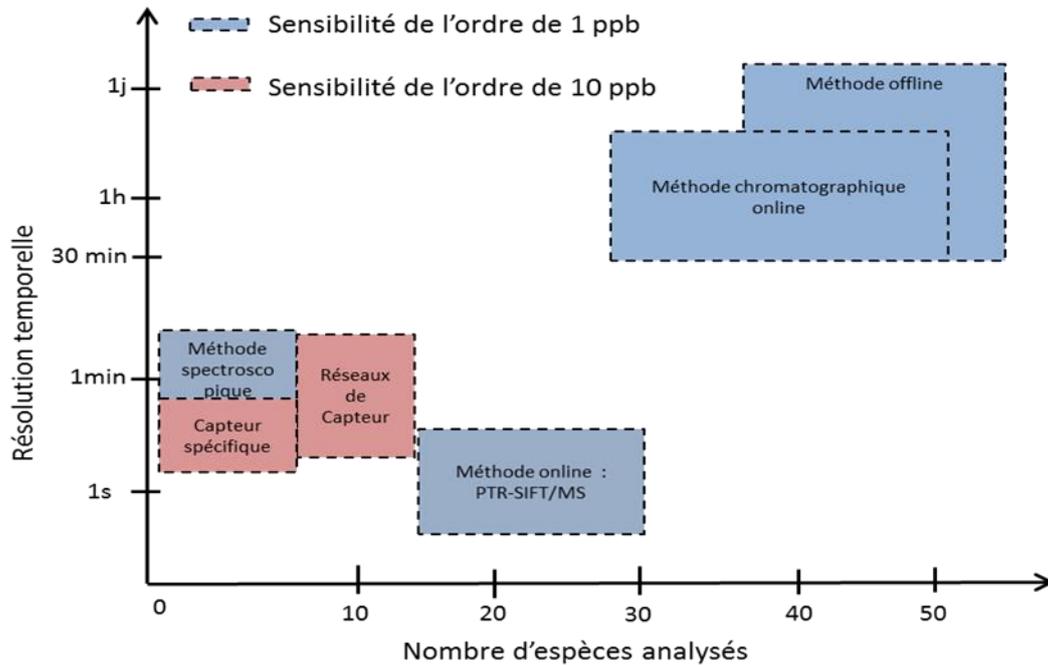


Figure I - 5: Avantages/Inconvénients des différentes méthodes de mesure des composés odorants

Le choix de la méthode de prélèvement pour les techniques chromatographiques est une étape cruciale et délicate au vu des teneurs rencontrées dans l’air ambiant. Il nécessite une connaissance des composés ciblés ainsi qu’une validation complète du dispositif de prélèvement permettant de garantir l’intégrité de l’échantillon jusqu’à son analyse. La Table I - 4 présente les systèmes de prélèvement existants en fonction de leur mode d’utilisation (avec ou sans préconcentration, actif ou passif) mais aussi en fonction de l’objectif principal de l’étude menée (dynamique spatiale ou temporelle).

Ainsi, lors de la détermination de l’exposition des riverains vis-à-vis d’une source, le prélèvement passif, peu onéreux sera préconisé permettant de cartographier le périmètre d’étude. Dans une moindre mesure, des prélèvements sur supports sans préconcentration (canisters et sacs) peuvent être déployés car ils nécessitent peu de moyens électriques (valise de prélèvement indispensable pour l’utilisation des sacs).

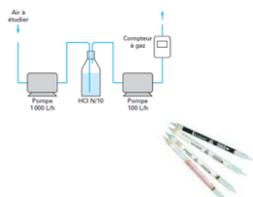
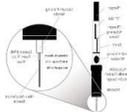
Les méthodes mettant en jeu des prélèvements actifs (préconcentration en phase liquide ou sur support d’adsorbant solide) sont à proscrire dans ce cas car ils nécessitent l’utilisation de moyens électriques (pompage, régulation des débits) et de solvant en grande quantité (barbotage) ce qui limite le nombre de points de mesures.

Par contre, pour la surveillance de site fixe, le prélèvement actif suivi d’une analyse en mode on-line sera conseillé permettant d’accéder ainsi à des informations sur l’évolution temporelle des concentrations (résolution inférieure à l’heure). Ces systèmes engendrent néanmoins des contraintes d’utilisation fortes (approvisionnement en gaz, alimentation électrique, climatisation).

Les composés à fort impact olfactif comme les composés soufrés avec leurs odeurs caractéristiques (choux, légumes en décomposition, œuf pourri) et leurs seuils de détection très bas sont bien souvent pointés du doigt car ils font partis des espèces potentiellement à l’origine de nuisances olfactives. Cependant, leur mesure reste assez peu documentée dans la littérature. En effet les études citées dans la bibliographie relatent la mesure des composés soufrés sans prendre en compte certains paramètres notamment liés à l’environnement et aux prélèvements de ces derniers

La partie qui suivra permettra tout d’abord de dresser un bilan des méthodes appliquées lors de campagnes de mesures et des teneurs en composés soufrés dans l’air. Enfin, les spécificités de l’échantillonnage ainsi que l’analyse des composés soufrés seront mises en évidence.

Table I - 4: Tableau récapitulatif des caractéristiques des préleveurs existant dans la littérature

	Canister/Sac	Barbotage/ Tube Dräger	Cartouche imprégnée	Préleveur axial	Filtre imprégné	Badge	Préleveur radial	Fibre SPME
								
Types de prélèvement	Actif	Actif	Actif	Actif/Passif	Passif	Passif	Passif	Passif
Dimension du prélèvement	Spatiale	Spatiale	Temporelle/ Spatiale	Temporelle/ Spatiale	Spatiale	Spatiale	Spatiale	Spatiale
Réutilisation	Oui	Non	Non	Oui	Non	Non	Oui	Oui
Type de désorption	-	-	Solvant	Thermique/ Solvant	Solvant	Solvant	Thermique/ Solvant	Thermique
Coût	500 < Canister < 1500€ Sac < 100 €	< 100 €	≈ 70 €	< 100 €	< 100 €	< 100 €	< 100 €	> 400 €
Exemples d'application	(Anet, Lemasle et al. 2013; Yaman, Aydin et al. 2015)	(Verrielle, Plaisance et al. 2012; Fang, Zhang et al. 2013)	(Feng, Wen et al. 2005; Kim, Hong et al. 2008)	(Ramirez, Marcé et al. 2011; Jo, Kim et al. 2015)	(Kieloaho, Hellén et al. 2013)	(Delcourt and Sandino 2000)	(Bruno, Caselli et al. 2007)	(Lestremau, Desauziers et al. 2003; Du, Song et al. 2015; Agapiou, Vamvakari et al. 2016)

III. MESURE DES COMPOSES VOLATILS SOUFRES DANS L’AIR AMBIANT

L’intérêt pour la mesure des composés soufrés est indéniable du fait de leur caractère odorant spécifique, associant odeurs désagréables à des seuils olfactifs très bas.

Les composés de cette famille de polluants représentent une grande partie des composés responsables des nuisances olfactives. Cette famille regroupe l’hydrogène sulfuré (composé inorganique) et les molécules organiques ou sulfures organiques réparties en deux groupes :

- Les dérivés alkyles de sulfure ou de disulfures (analogues soufrés des éthers et des peroxydes), de formules générales respectives R-S-R’ et R-S-S-R’,
- Les mercaptans (analogues soufrés des alcools), de formule générale R-SH.

Ces composés soufrés sont émis par une large variété de sources comme le montrent de récentes études qui rapportent la présence majoritaire de cinq composés dans l’air ambiant, à savoir le sulfure d’hydrogène (H₂S), le sulfure de diméthyle (DMS), le disulfure de diméthyle (DMDS), le disulfure de carbone (CS₂) et le méthylmercaptan (CH₃SH) (Kim, Choi et al. 2005; Pal, Kim et al. 2009).

Nous rassemblerons dans cette partie les campagnes de mesures de composés odorants soufrés rapportées dans la littérature en nous intéressant particulièrement aux performances garantissant la mesure quantitative des composés ciblés. Les paramètres tels que la réactivité des composés d’intérêt lors du prélèvement ou durant la conservation de l’échantillon seront examinés avec intérêt.

III.1. Evaluation des teneurs en composés soufrés dans l’air ambiant

Afin de mieux comprendre et de résoudre les problèmes d’odeurs nauséabondes au quotidien, de nombreuses campagnes de mesures ont été menées, notamment à la suite de plaintes au voisinage de sites industriels, permettant la détermination des teneurs en composés odorants présents dans l’air ambiant.

III.1.1. Mesures instrumentales des composés soufrés sans préconcentration

Comme vu dans la première partie de ce rapport, les mesures des COV soufrés sans préconcentration peuvent être réalisées au moyen de différents contenants comme les canisters, les sacs souples ou les ampoules.

Pal et al. (2009) ont réalisé une campagne de mesure de COV soufrés autour d’un complexe industriel en Corée en effectuant des prélèvements dans des sacs Tedlar de 10 L. Les composés soufrés prélevés ont ensuite été analysés par chromatographie en phase gaz couplée à un détecteur spécifique au soufre

(GC/PFPD). De très faibles concentrations en composés soufrés ont été mesurées (concentration maximale 0,8 ppb) (Pal, Kim et al. 2009).

Les supports sans préconcentration présente l’avantage comme énoncé dans la partie II.2.3.a. de pouvoir multiplier les points de mesure autour d’un site. Son et al. (2007) ont procédé à des campagnes de mesures. Des prélèvements sur sac Tedlar de 10 L ont été réalisés sur le site d’émission (centre d’enfouissement des déchets) et sur 3 sites récepteurs impactés par les nuisances générées à plus au moins 3 km de la source (Song, Shon et al. 2007). Les prélèvements ont été ensuite analysés au moyen d’un système GC/PFPD au laboratoire. Des concentrations maximales en H₂S de 0,1 à 5,4 ppb ont été mesurées respectivement sur site récepteur et émetteur. De plus faibles concentrations en composés soufrés (DMS, MM, DMDS) de l’ordre de 0,5 et 1 ppb sont estimées sur site récepteur et émetteur.

Des mesures sans préconcentration sur un site d’émission multisources (milieu émetteur) ont également été rapportées afin de caractériser les potentielles sources en composés odorants (Perraud, Meinardi et al. 2016). En effet, Perraud et al. (2016) ont mis en œuvre des prélèvements par canister (2 L) sur un site multi-sources (déchetterie comprenant 11 sources), analysés au laboratoire par chromatographie en phase gaz couplée à un détecteur FID. Des concentrations en DMS, DMDS et DMTS (Trisulfure de diméthyle) ont été mesurées à des teneurs pouvant varier de 1,3 à 350 ppb. Un autre système d’analyse a été mis en place lors de campagne (PTR/MS) donnant lieu à des profils temporels des concentrations. Ces mesures ont montré également la présence de méthane-thiol ; composé non retrouvé dans lors de l’analyse des canisters. Les auteurs mettent en avant une possible réaction du méthane-thiol avec les parois du canister (métal).

Les mesures des composés soufrés au moyen de supports de prélèvement de type canisters ou sacs sont des prélèvements faciles à mettre en œuvre mais nécessitant une concentration des composés au laboratoire pour des mesures en site récepteur. L’utilisation de ces supports de prélèvement soulève des questions concernant l’intégrité de l’échantillon au moment de l’analyse au laboratoire.

III.1.2. Mesures instrumentales des composés soufrés avec préconcentration de l’échantillon

Comme le montre les mesures répertoriées dans la Table I - 5, les concentrations en composés soufrés peuvent atteindre dans certains environnements notamment à proximité des sources d’émission quelques centaines de ppb.

Les campagnes de mesures existantes mettent en jeu principalement des méthodes chromatographiques on-line ou off-line en phase gaz. Très peu de méthodes chromatographiques en phase liquide sont déployées sur le terrain dû notamment aux difficultés de mise en œuvre (liées aux manipulations de solvant, validité des solutions d'imprégnations...).

Table I - 5: Concentrations en composés soufrés retrouvées lors de plusieurs campagnes de mesures utilisant des techniques de prélèvement et d’analyses différentes

Référence	Localisation (typologie)	Période de mesure	Composés détectés	Gamme de concentrations	Méthode de prélèvement	Techniques analytiques
(Gallego, Roca et al. 2012)	Sur site de gestion des déchets, Espagne	Juin 2011	DMS CS ₂ DMDS	32,55 (moy) ± 18,54 (ET) 7,75 ± 2,71 9,32 ± 6,06	Prélèvement actif sur cartouche Tenax TA®	Thermodésorption sur piège multi-lits (Tenax TA® - Carbotrap) puis analyse par chromatographie phase gaz couplée à un détecteur par spectrométrie de masse (TD-GC/MS)
(Air Languedoc-Roussillon. 2005)	Air intérieur (école maternelle)	2006-2007 (34 Semaines)	H ₂ S	< 60 ppb	Sac Tedlar	Chromatographie phase gaz couplée à un détecteur PFPD (GC/PFPD)
			CH ₃ SH	< 102 ppb		
(Susaya, Kim et al. 2011)	Aux alentours d’un site industriel, Corée	Août 2005- Déc. 2007	CH ₃ -CH ₂ SH	< 78 ppb	Barbotage	Gravimétrie après réaction avec chlorure mercurique
			composés soufrés réduits	< 3330 ppb		
			DMS	0,019 (min) - 0,11 (moy) - 5,26 (max) ppb		
			CH ₃ SH	0,02 - 0,095- 6,39 ppb		
(Kim, Jeon et al. 2007)	Aux alentours d’un site industriel, Corée	Juin - Août 2005	H ₂ S	0,018- 0,069 - 5,69 ppb	Prélèvement on-line : Unité de thermodésorption avec piège multi-lits : (Carbopack B, SilicaGel)	Chromatographie phase gaz couplée à un détecteur PFPD (GC/PFPD)
			H ₂ S	0,05 - 0,268 - 12,9 ppb		
			DMS	0,005 (min) - 0,391 (moy) - 7,887 (max) ppb		
			DMDS	0,002 - 0,021 - 0,419		
			DMS	0,004 - 0,116 - 3,421	Prélèvement on-line : Unité de thermodésorption piège cryogénique (Peltier)	
			CH ₃ SH	0,003 - 0,012 - 0,128 ppb		

De Blas et al. (2017) ont mis en évidence les différences de concentration en composés soufrés en zone urbaine et proche de la source d’émission (De Blas, Navazo et al. 2017). Comme le montre l’étude réalisée en France aux alentours d’une sucrerie en Alsace (ASPA. 2012), un rapport compris entre 2 et 3 est constaté entre les concentrations sur site et aux alentours de celui-ci (Table I - 6).

C’est pourquoi, il est donc nécessaire de disposer d’outils de mesure permettant l’analyse des composés soufrés sur des gammes de concentrations pouvant aller de quelques ppt sur les sites récepteurs à quelques dizaines de ppb sur le site d’émission.

Table I - 6: Concentrations en composés soufrés retrouvées sur trois sites proches de sources d’émission

Site (localisation)	Mesure des composés soufrés autour d’un site industriel ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (De Blas, Navazo et al. 2017)	Mesure du sulfure d’hydrogène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) autour d’une sucrerie, Alsace (ASPA. 2012)
En Bordure de site	0,3 < DMS < 2,39 0,05 < CS ₂ < 0,18 0,09 < DMDS < 0,62	1,5 < H ₂ S < 12,6
Secteur résidentiel (< 5km)	0,06 < DMS < 0,33 0,05 < CS ₂ < 0,10 0,07 < DMDS < 0,3	0,4 < H ₂ S < 1,8
Site non influencé (≈ 25 km)	ND ¹⁴	0,3 < H ₂ S < 0,4

III.2. Echantillonnage et analyse des composés soufrés dans l’air ambiant

Les composés soufrés sont reconnus pour être réactifs (Wardencki. 2000). La réactivité des composés soufrés dans l’air ainsi que la présence d’interférents (autres composés organiques volatils ou l’humidité) engendrent une décomposition de ceux-ci en composés secondaire. Ce sont des facteurs à prendre en compte afin de ne pas biaiser les résultats (cf. § I.3.2.). A cela s’ajoute, la réactivité de ces composés sur les supports de prélèvement (tubulures, adsorbant et support) et la difficulté de conservation sont autant d’arguments qu’il convient de prendre en compte afin d’interpréter le plus justement les résultats d’analyse.

¹⁴ Non défini

Cette partie s’attachera à approfondir nos connaissances sur les potentielles interactions entre les composés soufrés et les autres constituants de l’air ou supports de prélèvement.

III.2.1. Réactivité des composés soufrés dans l’air

L’atmosphère est constituée d’un certain nombre d’oxydants notamment les radicaux hydroxyles (OH[·]), l’ozone (O₃), les nitrates (NO₃) ou le dioxygène (O₂) en phase gazeuse initiant la dégradation des composés soufrés après photolyse. La littérature souligne que l’oxydation des composés soufrés a lieu majoritairement en présence des radicaux OH[·] et NO₃[·]. La formation des radicaux OH[·] est engendrée par différentes réactions, comme la réaction entre l’ozone et l’eau ou encore par la photolyse de l’acide nitreux (HONO). Les radicaux NO₃[·] quant à eux, sont formés principalement par réaction entre l’ozone et le dioxyde d’azote (NO₂).

La présence de ces radicaux entraîne un déclin plus ou moins rapide (de quelques heures à quelques jours) des concentrations des composés soufrés dans l’air (Carlier. 1985; Perraud, Meinardi et al. 2016) (site internet : http://www.uqac.ca/chimie_ens/Cinetique_chimique/Jeu_de_cadres/Cadre_6.htm, consulté le 12/09/2017) alors que celle du sulfure d’hydrogène est estimée à plus de 60 heures (Table I - 7).

Table I - 7: Durée de vie de quelques espèces soufrées dans l’atmosphère

Composés	Radicaux	Constante de réaction	Durées de vie (heures) (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 1986)
H ₂ S	OH [·]	$4,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	60
MM	OH [·]	$3,39 \cdot 10^{-11} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	4,1
	OH [·]	$6,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	48
DMS	NO ₃ [·]	$0,97 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	8
CS ₂	OH [·]	$2,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	96

L’oxydation des composés soufrés conduit à la formation de composés soufrés secondaires comme le dioxyde de soufre, l’oxysulfure de carbone ou encore des radicaux soufrés CH₃S/CH₃SCH₂. D’autres composés inorganiques peuvent être formés à la suite de ces réactions notamment l’acide nitrique (HNO₃) (Jee and Tao 2006) ou des radicaux hydroperoxyde (HO₂) (Delmas, Mégie et al. ; Hynes and Wine 1987).

L’état de l’art rapporte plusieurs études concernant l’oxydation des composés soufrés dans différents environnements extérieurs susceptibles d’émettre ces composés comme les centres de stockage des déchets, les emplacements côtiers ou urbains en Corée du Sud (Shon, Kim et al. 2005; Song, Shon et al. 2007; Song, Shon et al. 2008; Song, Shon et al. 2009). Les auteurs ont ainsi mis en évidence l’oxydation de cinq composés soufrés (H_2S , CH_3SH , DMS, CS_2 , DMDS) dans l’air ambiant par plusieurs espèces oxydantes : OH, NO_3 , NO_2 , NO, O_3 , et O_2 . Cette oxydation entraînant la production principalement de dioxyde de soufre. Par exemple, dans l’une de ces études, les concentrations en composés soufrés sont mesurées sur plusieurs sites entourant un centre de déchets durant une campagne réalisée de mai à décembre 2004 (Song, Shon et al. 2009). A l’aide d’un modèle prenant en compte 34 réactions d’oxydation (Shon and Kim 2006), ils ont pu estimer une contribution de la part de dioxyde de soufre liée à la réactivité des composés soufrés à hauteur de 79 % sur l’ensemble de la période étudiée (55 % et 24 % par réaction du H_2S et du DMS avec les radicaux) (Song, Shon et al. 2009).

III.2.2. Interférents potentiels à la mesure des composés soufrés

Les composés d’intérêts cohabitent souvent dans l’atmosphère avec d’autres espèces en concentrations bien plus importantes. Cependant, tous les types de prélèvement induisent un échantillonnage global de l’air entraînant de multiples interférents dont l’humidité et les autres COV pouvant impacter la mesure des composés soufrés. Nous pouvons donc nous demander si, le prélèvement des composés d’intérêts ne serait pas biaisé par la présence d’autres espèces potentiellement interférentes ?

Cette partie donc en évidence, les interférents potentiels à la mesure des composés soufrés et plus précisément l’interférence des autres composés organiques volatils ainsi que l’humidité de l’air.

a. Composés organiques volatils présents dans l’air ambiant

L’air ambiant en plus de ses constituants principaux que sont l’azote et l’oxygène, comprend de nombreux autres composés dont notamment des composés organiques volatils comme des alcanes, des alcènes, ou d’autres composés aromatiques comme le benzène ou le toluène... Tous ces composés peuvent interférer lors d’une analyse chromatographique par exemple du fait des concentrations plus importantes, de plusieurs ordre de grandeur supérieures en comparaison de celles des composés soufrés (Wardencki. 2000). Aussi, la mesure précise des composés soufrés par analyse chromatographique nécessite l’utilisation de détecteur spécifique. La détection par

spectrométrie de masse ou par détecteur à ionisation de flamme pouvant induire de nombreux biais analytiques.

Les détecteurs spécifiques sont en majorité propres à un ou plusieurs hétéroatomes. Nous pouvons citer notamment pour la chromatographie en phase gaz, les détecteurs FPD¹⁵/ PFPD¹⁶ utilisés pour la détection des hétéroatomes dont les atomes de soufre, le détecteur SCD¹⁷ spécifique au soufre, et enfin les détecteurs ECD¹⁸/AED¹⁹ qui sont des détecteurs multiéléments (Pandey and Kim 2009). D’autres détecteurs peuvent être employés en association avec les systèmes de chromatographie liquide. C’est notamment le cas de la spectrométrie UV-visible (Egwim and Gruber 2001; Roig, Chalmin et al. 2002) ou de la fluorimétrie pour l’HPLC (Bramanti, D’Ulivo et al. 2006) ou encore de la conductimétrie pour la chromatographie ionique (Ohira and Toda 2006). Le détecteur à fluorescence est le détecteur le plus utilisé dans les études pour la mesure des composés soufrés dans l’air ambiant (Farwell, Chatham et al. 1987; Ohira and Toda 2006; Moliner-Martinez, Herràez-Hernàndez et al. 2013 ; Toda, Kuwahara et al. 2014). L’utilisation de méthodes chromatographiques en phase liquide engendre nécessairement une phase de dérivation des composés soufrés afin de former une molécule complexe détectable. Moliner-Martinez et al. (2013) fait réagir les composés soufrés plus précisément les thiols (mercaptans) avec un agent dérivatisant le o-phthalaldehyde (OPA) en présence d’amine primaire afin que le complexe formé soit ainsi détectable par fluorimétrie (Moliner-Martinez, Herràez-Hernàndez et al. 2013).

b. Humidité de l’air

L’humidité peut représenter également un interférent potentiel à la mesure des composés soufrés. En plus de créer certains problèmes au niveau de la chaîne analytique comme par exemple : la variation de la ligne de base, le décalage des temps de rétention, la présence d’humidité dans l’échantillon peut engendrer une plus faible adsorption des composés soufrés sur l’adsorbant soit par réactivité sur ce dernier ou par compétition d’adsorption entre l’eau et les composés soufrés.

En effet, Kim et al.(2005) ont montré l’influence de la présence d’humidité dans un échantillon de composés soufrés constitués de sulfure d’hydrogène, de méthylmercaptan, de sulfure de diméthyle et disulfure de diméthyle (Kim, Ju et al. 2005). Ainsi, une diminution maximale des concentrations de 10 % entre une matrice azote sec et azote humide à 80 % pour le sulfure d’hydrogène a pu être mise

¹⁵ Flame Photometric Detector

¹⁶ Pulsed Flame Photometric Detector

¹⁷ Sulfur Chemiluminescence Detector

¹⁸ Electron Capture Detector

¹⁹ Atomic Emission Detector

en avant.

D’autres études ont été rapportées des effets similaires en présence d’humidité relative : des pertes variables de 10 % à 50 % en fonction des composés (méthylmercaptan, sulfure de diméthyle, isopropylmercaptan et buthylmercaptan) pour un mélange à une humidité relative de 50 %. L’impact de l’humidité relative (HR = 79 %) est encore accrue pour des taux plus important (79 % HR) engendrant une perte pouvant atteindre 70 % pour l’IPM par exemple (Haberhauer-Troyer, Rosenberg et al. 1999).

III.2.3. Réactivité sur les matériaux

Les matériaux constitutifs du système de prélèvement ajoutent également une source d’incertitude dans la mesure des composés soufrés. L’influence des lignes de prélèvement (matériau, diamètre) a été largement évoquée dans la littérature (Kim, Choi et al. 2006; Kim, Ahn et al. 2006). De nombreux matériaux peuvent constituer les lignes de prélèvement : silicone, polymères fluorés (PTFE²⁰, PFA²¹, ...) ou encore métaux (cuivre, acier inoxydable, acier traité, ...). Expérimentalement, Kim et al. ont examiné l’effet de la nature des lignes de prélèvement (silicone, PTFE, cuivre, aciers traités ou non traités et Tygon²²) sur l’adsorption de composés soufrés (sulfure d’hydrogène, méthylmercaptan, sulfure de diméthyle, disulfure de diméthyle). Au vu des hypothèses avancées dans la partie précédente, cette étude démontre clairement le rôle de catalyseur des lignes en cuivre avec une réactivité presque totale des composés soufrés les plus légers (méthylmercaptan, hydrogène) à la surface (perte des composés légers > 90 %). Alors que les lignes de prélèvement en silicone engendrent plutôt une adsorption des composés les plus lourds (perte des composés lourds > 75 %).

Certains auteurs considèrent qu’il est préférable d’utiliser des lignes de prélèvement de faibles diamètres (> 1/8 pouce) et traitées intérieurement afin de diminuer les interactions entre substances et matériaux (Brown, van der Veen et al. 2015).

²⁰ PTFE : Polytétrafluoroéthylène

²¹ PFA : Perfluoroalkoxy

²² Tygon : Polymère flexible

III.2.4. Echantillonnage et analyse des composés soufrés par prélèvement sans-préconcentration

a. Etat des connaissances actuelles sur l’échantillonnage des composés soufrés par prélèvement sans préconcentration

Des supports sans préconcentration sont vendus spécifiquement pour le prélèvement des composés soufrés dans l’air. Pour ce faire, ces supports sont traités limitant ainsi toutes potentielles interactions des composés soufrés et les parois du support.

Par exemple, la société Restek commercialise des canisters ayant subi un traitement Silcocan. Les parois internes de ce dernier sont revêtues d’un revêtement Siltek. La société garanti un prélèvement quantitatif de mélange de composés soufrés pour des teneurs comprises entre 5 et 20 ppb (site internet : <http://www.restek.fr/catalog/view/43681>, consulté le 09/10/2017).

D’autres supports (canisters) traités existent dans la littérature. Nous pouvons retrouver notamment les canisters traités Silcosteel composés d’une couche de silice conseillée pour des prélèvements d’atmosphère de composés soufrés pour des concentrations de l’ordre de la ppm (Sulyok, Haberhauer-Troyer et al. 2002). D’autres revêtements peuvent être appliqués notamment un revêtement Sulfinert permettant ici de prélever quantitativement les composés soufrés à des teneurs plus faibles de l’ordre de 10 ppb (Barone, Shelow et al. 2000).

Très peu de supports de type sac existent spécifiquement pour le prélèvement de composés soufrés. La société Sigma Aldrich commercialise tout de même, un sac nommé Super-Inert constitué d’un film aluminium empêchant la perte de composés via la paroi poreuse. Il mentionne tout de même que ce dispositif est adapté au prélèvement de composés soufrés de type les mercaptans mais ne le conseille pas pour la mesure des composés type sulfures (site internet : <http://www.sigmaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-products.html?TablePage=107356448>, consulté le 09/10/2017).

b. Réactivité des composés soufrés et conservation sur les supports de prélèvement sans préconcentration

Dans la plupart des campagnes de mesures, des sacs Tedlar ou des canisters sont utilisés afin de collecter les échantillons sur le terrain. Ceux-ci peuvent être mis en œuvre afin de déterminer la concentration de l’odeur ou d’autres caractéristiques sensorielles au laboratoire (identification, intensité...) mais aussi afin de déterminer les concentrations en odorants. Néanmoins, il arrive qu’aucun composé soufré ne soit détecté lors de l’analyse en laboratoire alors que des nuisances

olfactives sont ressenties sur ou aux alentours du site d’émission. Plusieurs phénomènes d’interactions sont renseignés dans la littérature et peuvent amener un biais dans la mesure des composés soufrés.

Le vieillissement du support de prélèvement semble être un premier biais dans la mesure des composés soufrés. Khan et al. (2012) ont étudié les interactions entre différents composés soufrés (sulfure d’hydrogène, méthylmercaptan, sulfure de diméthyle, oxysulfure de carbone et disulfure de carbone) prélevés dans deux canisters différents constitués d’un revêtement SilcoCan®: un canister ayant déjà été utilisé (au moins 6 ans) et un canister neuf « nouvelle génération » (moins de deux ans) (Khan, Whelan et al. 2012). Une perte significative de l’ordre de 50 % pour le sulfure d’hydrogène et le méthylmercaptan après une journée de conservation du mélange dans le canister ayant le plus servi a été prouvée. En complément, l’analyse de ce canister révèle la présence d’autres composés soufrés plus lourds (disulfures). Les autres composés n’ont pas présenté de perte significative et ce jusqu’à au moins 10 jours de conservation. Concernant le canister « nouvelle génération », tous les composés soufrés réduits ont été retrouvés à plus de 97 % après 3 jours de stockage de l’échantillon (96 % à 7 jours pour le sulfure de diméthyle, l’oxysulfure de carbone et le disulfure de carbone et 85 % pour le sulfure d’hydrogène et le méthylmercaptan). Les auteurs mettent en avant une possibilité d’érosion du revêtement du canister âgé d’au moins 6 ans.

Jo et al. (2012) ont également mis en évidence les pertes d’un mélange de composés soufrés (sulfure d’hydrogène, méthylmercaptan, sulfure de diméthyle, disulfure de diméthyle et disulfure de carbone) dilué dans l’azote dans deux supports d’échantillonnage différents: un sac en fluoropolymère (PVF) et un sac composé d’un film de polyester d’aluminium (PEA) (Jo, Kim et al. 2012). Après 3 jours de conservation, des pertes variables de composés soufrés sont constatées en fonction du support de prélèvement. Des pertes similaires entre 16 et 28 % ont été constatées pour le méthylmercaptan, le sulfure de diméthyle, le disulfure de carbone et le disulfure de diméthyle après 3 jours. En ce qui concerne le sulfure d’hydrogène, une perte de 33 à 54 % est mise en évidence pour une conservation dans le sac en PVF et PEA respectivement. Cette étude montre donc qu’il y a une mauvaise conservation à 3 jours des échantillons et que celle-ci dépend du support de prélèvement.

Ces différentes études nous montrent la difficulté de mesurer les composés soufrés dans l’air ambiant dû à leur forte réactivité, à la matrice de dilution et à leur mauvaise conservation dans les contenants. Ces critères sont donc à prendre en compte lors de prélèvement de composés soufrés.

III.2.5. Echantillonnage et analyse des composés soufrés par adsorption sur support solide

a. Etat des connaissances actuelles sur l’échantillonnage des composés soufrés par prélèvement avec préconcentration

Les développements métrologiques qui concernent les composés soufrés ont ciblés majoritairement la mise au point, ou a minima l’évaluation, d’adsorbants thermodésorbables utilisés pour la préconcentration des échantillons et le développement de détecteurs spécifiques permettant leur quantification à des niveaux très faibles, tout en s’affranchissant des interférences liées à la matrice air ambiant dans laquelle les composés sont présents. La détermination à l’état de trace des COV soufrés requiert l’utilisation d’un adsorbant durant la phase d’échantillonnage dû notamment aux faibles teneurs dans l’air.

Cependant, certains de ces adsorbants sont utilisés sans étude préalable de leur capacité d’adsorption vis-à-vis des composés étudiés. La capacité d’adsorption est définie comme un phénomène de surface mettant en jeu des liaisons secondaires de type Van der Waals entre l’adsorbant et la molécule adsorbée. Le choix de l’adsorbant dépend de sa structure interne (nature de l’adsorbant, méthode de préparation) mais également de paramètres physiques pouvant influencer l’adsorption des composés comme la température, la présence d’eau, la structure et masse moléculaire du composé, la polarité ainsi que la structure de la chaîne carbonée.

En effet, des préleveurs passifs radiaux de marque Radiello code 145 thermodésorbables constitués de Carbograph 4 sont utilisés lors de campagne de mesure pour le prélèvement des composés soufrés (analyse par GC/MS) (LIMAIR. 2015). Cependant lors de celles-ci, aucun résultat significatif n’est obtenu car les concentrations étaient pour la grande majorité des prélèvements en-dessous des limites de quantification analytiques pour l’ensemble des composés visés durée d’exposition (LQ_{soufrés} = 0,1 µg/m³ sur 14 jours). Ces résultats sont étonnants dans la mesure où il est reconnu que les centres de stockage de déchets émettent des composés caractéristiques comme ceux listés ci-dessus. On peut donc se poser la question de la validité de cette technique de prélèvement dans les conditions de prélèvement ou de l’adéquation des substrats utilisés à la problématique.

Plusieurs questions d’ordre métrologique se posent donc ici :

- Les adsorbants utilisés ont-ils des capacités de piégeage suffisantes ?
- Le choix de l’adsorbant est-il en adéquation avec l’adsorption des molécules visées ?

De nombreuses études mettent en évidence l’adsorption des composés soufrés sur des adsorbants commercialisés.

Mochalski et al. (2009) comparent l’adsorption des COV soufrés (le méthylmercaptan, l’éthylmercaptan, le sulfure de diméthyle, le disulfure de carbone, l’oxysulfure de carbone) sur des adsorbants thermodésorbables de différentes familles dont des polymères organiques (Tenax TA[®] et Chromosorb 106), des charbons graphités (Carbotrap X et Carbopack X) et des tamis moléculaires (Unicarb, Carboxen 569, Carboxen 1000 et Carboxen 1003) (Mochalski, Wzorek et al. 2009). Parmi les huit adsorbants étudiés, le Tenax TA[®] permet d’obtenir les meilleurs résultats : coefficient de réponse le plus important pour les mercaptans les plus légers (méthylmercaptan, éthylmercaptan). En ce qui concerne le sulfure de diméthyle et le disulfure de carbone, des coefficients de réponse équivalents sont obtenus pour plusieurs des adsorbants testés dont le Tenax TA[®]. D’autres études soulignent également une meilleure adsorption des composés soufrés sur Tenax TA[®] en comparaison d’autres adsorbants (Sunesson, Nilsson et al. 1995; Brown, van der Veen et al. 2015).

D’autres adsorbants sont revendiqués comme par exemple le Sulficarb (famille des tamis moléculaires de carbone), pour une utilisation spécifique aux composés soufrés. En revanche, aucune étude ne porte sur l’étude de leur capacité d’adsorption en comparaison d’autres adsorbants.

D’autres travaux mettent en évidence un autre adsorbant composé de polydiméthylsiloxane (PDMS) commercialisé par la société GERSTEL (Baltussen, David et al. 1999). Cet adsorbant est comparé dans cette même étude au Tenax TA[®] et au Carbotrap 300 (adsorbant triple lit composé de Carbosieve SIII, Carbopack B et C). Les cartouches, dopées avec un mélange liquide de thiols (9 composés), sont analysées par TD-GC/MS. Les réponses des composés soufrés au détecteur semblent être comparables. Les auteurs précisent néanmoins qu’il faut également prendre en compte les capacités d’adsorption des adsorbants afin de choisir le plus adéquat. En effet, malgré une réponse des composés soufrés au détecteur similaire, ce nouvel adsorbant possède des capacités d’adsorption inférieures à celles du Tenax TA[®] ou du Carbotrap 300.

Des résultats similaires ont pu être mis en évidence dans un rapport d’étude réalisé dans le cadre du LCSQA (Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air) (Crunaire, Verrièle et al. 2014). Des prélèvements d’un mélange de composés soufrés ont été réalisés sur 7 adsorbants (Tenax TA[®], Zéolite, Carboxen 1000, Carbosieve SII et G, Carbograph 4 et le PDMS). La réponse des 9 composés soufrés (mercaptans et sulfures) montrent que le Tenax TA[®] est l’adsorbant le plus adapté pour la mesure de l’ensemble de ces composés. De plus, cette étude met en évidence que le Carbograph 4,

utilisé notamment dans les Radiellos code 145 n’était pas adapté aux prélèvements de composés soufrés dans l’air ambiant ce qui expliquerait l’absence de résultats lors de campagnes de mesures.

Ces études nous montrent que, la réponse au détecteur seule ne suffit pas à déterminer l’adsorbant le plus approprié pour l’échantillonnage des composés soufrés. D’autres paramètres comme la capacité d’adsorption et l’influence de paramètres physiques comme la température, l’humidité ou encore la concentration sont notamment à prendre en compte pour une caractérisation exhaustive (Baltusen et al. 1999). Dans ce cas, le Tenax TA® semble être l’adsorbant le plus adapté pour l’adsorption des composés soufrés.

b. Réactivité des composés soufrés sur supports solide et conservation

Au vu de la réactivité des composés soufrés dans l’air ou encore sur les parois des supports de prélèvement, nous pouvons nous demander si ceux-ci interagissent avec les adsorbants et notamment les adsorbants thermodésorbables.

Il existe très peu d’éléments qui traitent directement de la réactivité des composés soufrés sur les adsorbants utilisés pour la pré-concentration des échantillons d’air ambiant. Néanmoins, la littérature traitant de l’utilisation des adsorbants en lien avec la dégradation des composés soufrés pour épurer les gaz industriels, est riche d’éléments intéressants à exploiter.

Les études axées sur l’effet de la thermodésorption ont porté principalement sur un adsorbant carboné type charbon actif. Selon Boulinguez et al. (2010), la thermodésorption des composés soufrés et plus spécifiquement de l’éthylmercaptan, de l’isopropylmercaptan et du tetrahydrothiophène engendre quelle que soit la matrice de dilution (azote ou air humide), la formation de composés secondaires (dioxyde de soufre, acétone ou encore disulfures) (Boulinguez and Le Cloirec 2010). Les auteurs rapportent une possible production de radicaux hydroperoxydes HO₂ due à la présence d’impuretés métalliques dans l’adsorbant. Une autre hypothèse pourrait être liée à l’électronégativité de l’atome de soufre induisant une forte attractivité pour des atomes d’oxygène par exemple. Cette dernière hypothèse est également évoquée par Bashkova et al. (2002) (Bashkova, Bagreev et al. 2002).

La réactivité des composés soufrés sur les adsorbants engendre donc un biais supplémentaire lors de la conservation des échantillons jusqu’à l’étape d’analyse au laboratoire (méthode off-line). En fonction du lieu de prélèvement ainsi que de la disponibilité de l’outil de mesure, il n’est pas rare que les échantillons soient analysés quelques jours à quelques semaines après le prélèvement.

Divers travaux ont mis en évidence la complexité de la conservation sur support solide sur des durées variables de une à plusieurs semaines des composés organiques volatils les plus mesurés dans l’air ambiant comme par exemple les composés aromatiques (Peng and Batterman 2000). Le bilan de ces recherches conclut à plusieurs facteurs pouvant influencer cette conservation dont les principaux sont :

- La température de conservation de l’échantillon ;
- La matrice de dilution (humidité) ;
- La durée de conservation de l’échantillon.

Andersen et al. (2012) ont étudié l’effet de la température de conservation de l’échantillon (température ambiante/au congélateur à 0 °C) sur la réponse du méthylmercaptan (Andersen, Hansen et al. 2012). Ces essais ont été réalisés sur trois supports différents, en simple ou multi-lits : Tenax TA[®], Tenax TA[®]/Molecular sieve et SilicaGel. Après avoir été dopés avec un mélange contenant 490 ng de méthylmercaptan (volume = 200 mL), les tubes sont désorbés puis analysés via un GC/MS. Les échantillons placés au congélateur montrent lors de l’analyse très peu de perte de méthylmercaptan. Alors que, les échantillons conservés à température ambiante montrent des pertes s’élevant à 90 % après quelques heures de stockage. Andersen et al. ont mis en avant une possible conversion du méthylmercaptan en sulfure de diméthyle lors du stockage. Cet effet est moins marqué avec une conservation au congélateur. Des résultats similaires ont été également obtenus par Devai et al. (1996) sur la conservation du méthylmercaptan (Devai and Delaune 1996).

Mochalski et al. (2009) ont, quant à eux mis en évidence dans leurs travaux des difficultés de conservation d’un mélange de cinq composés soufrés (méthylmercaptan, éthylmercaptan, sulfure de diméthyle, disulfure de carbone et oxysulfure de carbone) dilués dans une matrice simple : l’azote sec (Mochalski, Wzorek et al. 2009) sur des cartouches double lits : Tenax TA[®] et Carboxen 1000. Après 24 heures de conservation à température ambiante, des pertes variables de 12 % pour le méthylmercaptan à 88 % pour le disulfure de carbone ont été constatées.

Le prélèvement sur support solide est donc une étape dans la mesure des composés soufrés qui présente divers biais et cela indépendamment de la nature de l’adsorbant. Ceci explique en partie la difficulté d’obtenir des mesures concordantes avec les mesures sensorielles autant à la source que dans l’environnement. De plus, les seules études existantes qui concernent la conservation des composés ciblés ne listent que les biais relatifs aux prélèvements actifs mais ces difficultés sont sûrement généralisables aux supports solides dédiés aux prélèvements passifs. Ceci pourrait

expliquer le manque de résultats robustes obtenus par ce moyen de prélèvement notamment sur des sites reconnus émetteurs de composés soufrés.

IV. Problématique, objectif et démarche de thèse

Les paragraphes précédents ont fait l’état de l’art des démarches existantes pour l’évaluation des nuisances olfactives, en s’attardant plus longuement sur les techniques de prélèvements et d’analyse des composés odorants et en ciblant plus précisément la famille des composés soufrés particulièrement odorants même à faibles teneurs. L’évaluation sensorielle de la nuisance comprend l’évaluation de la gêne ressentie et permet aussi « d’objectiver » l’exposition des riverains à la pollution via entre autres la mesure de la concentration d’odeur mais également la cartographie des sites d’émission multi-sources en termes de notes odorantes. La mise en place de capteurs ou de réseau de capteurs permet une mesure continue à moindre coût donnant accès à une signature d’émission dans sa globalité mais sans permettre le suivi d’un traceur spécifique d’une source précise sur de longues distances. Enfin, les techniques analytiques (méthodes chromatographiques, spectrométriques et spectroscopiques) permettent de remonter à la quantification des composés odorants émis dans l’air, sachant que seules les techniques analytiques chromatographiques donnent véritablement lieu à une analyse spéciée d’un mélange complexe et permettent donc le suivi d’un traceur caractéristique d’une source.

Selon le mode de prélèvement associé, ces techniques donnent accès à des profils spatialisés (analyse en mode off-line) ou à des profils temporels (le plus souvent analyse en mode on-line) des concentrations. Néanmoins, au vu de la dernière partie de ce chapitre concernant les nombreux biais liés à l’échantillonnage des composés soufrés, la mesure quantitative de ces derniers reste un véritable challenge. Il existe donc un réel manque de techniques de prélèvement et d’analyse fiables pour la mesure des composés induisant des nuisances olfactives auprès des citoyens.

Il est essentiel pour assurer une mesure quantitative des composés soufrés dans l’air de prendre en compte l’ensemble des paramètres cités ci-dessous (Figure I - 6) indépendamment du type de méthodes (on-line, off-line) et se classifiant en trois compartiments :

- Un compartiment environnemental où il est important de prendre en compte la présence d’interférent et les paramètres environnementaux comme la température ou l’humidité ;
- Un compartiment lié à l’échantillonnage incluant des paramètres cruciaux liés à l’usage des adsorbants, des tubulures de prélèvement ... ;

- Un compartiment en lien avec l’étape analytique intégrant les paramètres optimaux pour l’identification et la quantification des composés d’intérêt.

A cela s’ajoute, pour les méthodes chromatographiques off-line, un paramètre critique lié à la conservation de l’échantillon du prélèvement à l’analyse au laboratoire.

Cette thèse CIFRE financée par TERA Environnement permettra donc de répondre aux manques énoncés ci-dessus et aux besoins toujours croissants des industriels, des collectivités, des associations de riverains, ou des services de l’Etat (DREAL, DRIEE, ...) en mettant en place des méthodes fiables et robustes pour identifier et quantifier les espèces potentiellement à l’origine des nuisances olfactives.

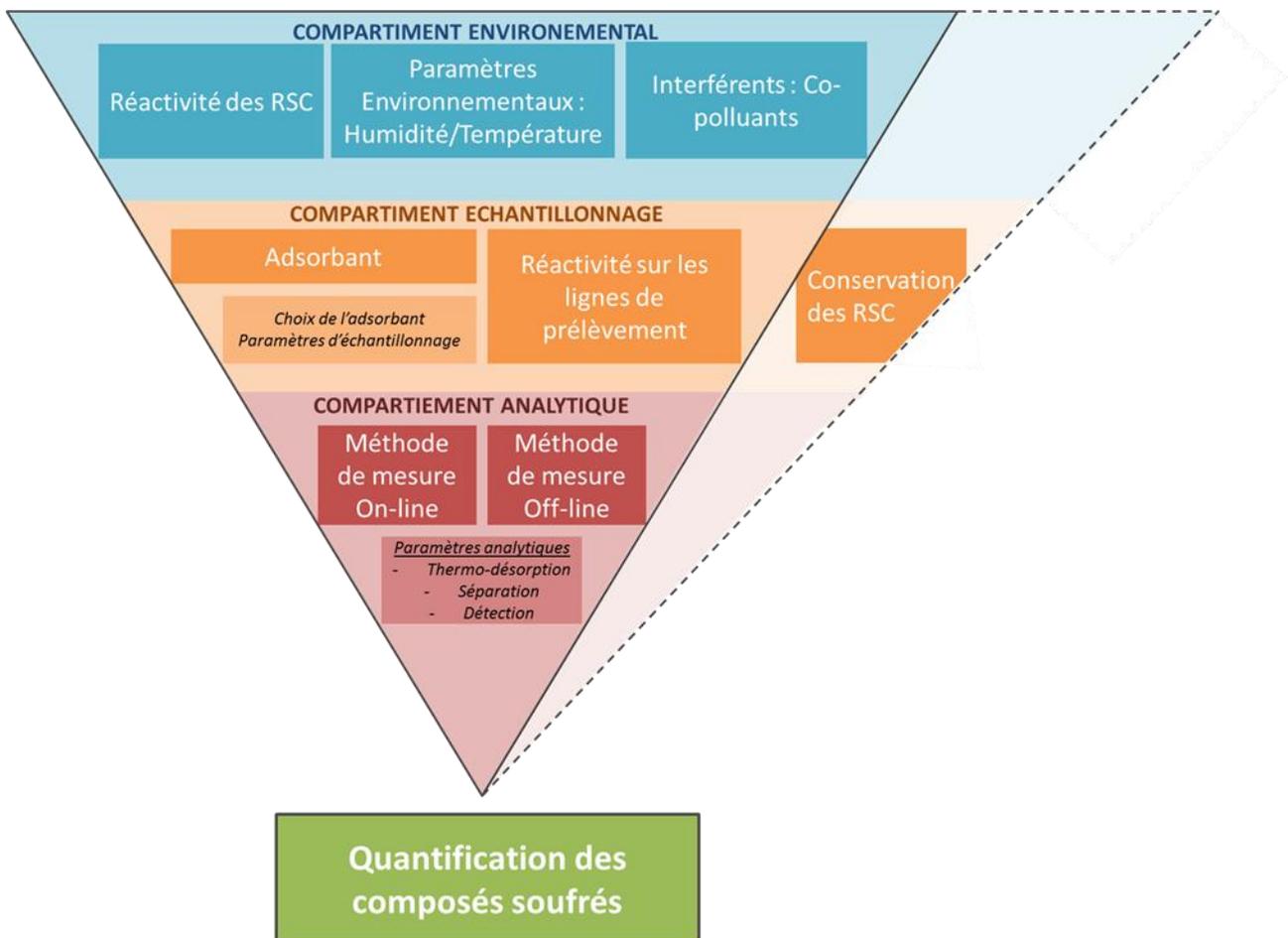


Figure I - 6: Schéma récapitulatif des paramètres à prendre en compte pour la mesure quantitative des composés soufrés dans l’air

L’objectif de ce travail de thèse CIFRE est donc de développer des techniques de mesure permettant une caractérisation spatio-temporelle des concentrations en composés soufrés autour de sources d’émissions à l’origine de nuisances olfactives. Le travail proposé dans le cadre de cette étude s’articule autour de deux axes :

- Le développement, la qualification et la mise en œuvre d’un outil permettant le suivi temporel des concentrations en composés organiques volatils soufrés (hors sulfure d’hydrogène) ;
- Le développement, la qualification et la mise en œuvre d’un moyen de prélèvement permettant la caractérisation spatiale des concentrations en COV soufrés.

Afin de répondre à ces deux objectifs, notre démarche s’est déclinée en trois phases principales. Une première phase a porté sur le choix des méthodes de mesure incluant le choix de la technique d’analyse et le choix d’un adsorbant comme support de préconcentration. Ensuite une deuxième et une troisième phase ont consisté à la qualification complète de deux méthodes off-line et deux méthodes on-line.

1^{ère} phase : Choix d’un support de préconcentration et d’une technique analytique pour la mesure des COV soufrés

La première étape consiste d’abord en un travail bibliographique dont la synthèse a été présentée ci-avant et qui a permis d’identifier des techniques analytiques pour caractériser spatialement et temporellement la pollution en composés soufrés. D’après les connaissances actuelles, la technique chromatographique (en mode on-line ou en mode off-line) intégrant un module de préconcentration, un module de séparation et un détecteur spécifique est la plus indiquée pour répondre à notre problématique. En effet, elle permet une quantification spécifique des polluants pouvant être impliqués dans les nuisances olfactives contrairement aux autres techniques d’analyses.

Pour le système on-line, il convient d’opter pour un dispositif chromatographique transportable sur le terrain et pouvant analyser un échantillon toutes les heures. Deux systèmes on-line sont envisagés : un système chromatographique de laboratoire permettant une préconcentration et une séparation optimales ainsi qu’un système chromatographique compact répondant plus aux contraintes de terrain. Tous deux sont munis d’un dispositif de préconcentration qui contient un adsorbant solide et un détecteur spécifique au soufre.

Pour le dispositif off-line, dans l’idéal il serait à associer à un préleveur passif, pour être facilement déployé sur le terrain en de multiples points (portabilité, alimentation électrique, etc). Néanmoins, la littérature souligne de nombreux biais de quantification des composés soufrés avec ce type de dispositifs. Un système de prélèvement actif est donc privilégié.

Cette première phase consiste aussi à choisir un adsorbant destiné à la fois au support de prélèvement actif et aux pièges de préconcentration des systèmes analytiques off-line et on-line. Ce choix est effectué dans un premier temps sur la base de la littérature. Selon la revue bibliographique exposée ci-avant, le Tenax TA® apparait comme une première alternative, bien que présentant certain biais.

2^{ème} phase : Qualification de la méthode off-line pour la mesure des COV soufrés

La deuxième phase de travail de thèse consiste à évaluer les performances de la méthode off-line dans sa globalité : de l’échantillonnage à l’analyse. La qualification métrologique complète au laboratoire du système off-line tient compte de l’ensemble des paramètres d’influence sur l’analyse comme la linéarité, la répétabilité, la dérive, la sélectivité vis-à-vis des espèces interférentes présentes dans l’air ambiant. Les performances du Tenax TA®, mis en œuvre dans un tube de prélèvement actif, compatible avec le système chromatographique choisi, et dans le piège de préconcentration du thermodésorbent sont donc aussi évaluées. Des paramètres tels que le volume de perçage, l’influence des conditions environnementales de prélèvement (humidité, oxygène), et la conservation des échantillons ont été pris en compte. L’ensemble de cette qualification est exposée dans le chapitre II.

Sorti de cette évaluation qui a abouti à un calcul d’incertitude sur la quantification de 6 espèces d’intérêt dans l’air ambiant, un autre adsorbant a été envisagé le Tenax TA® n’offrant que peu de satisfaction.

La justification du choix d’un nouvel adsorbant, et l’évaluation menée à l’identique que pour le Tenax TA® est exposée dans le chapitre II.

3^{ème} phase : Qualification de méthodes on-line pour la mesure des COV soufrés

La qualification des systèmes pour le suivi temporel des concentrations sur site débute par une phase expérimentale en laboratoire permettant de déterminer les paramètres optimaux d’échantillonnage ainsi que l’évaluation des performances de la méthode sur l’analyse de matrices étalons

représentatives de l’environnement. Cette phase préliminaire est suivie d’une mise en application sur le terrain lors d’une campagne de mesures permettant de valider les dispositifs développés en conditions réelles.

CHAPITRE II

DEVELOPPEMENT DE METHODES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSES OFF-LINE POUR LA MESURE DES COMPOSES SOUFRES DANS L'AIR AMBIANT

L'état de l'art exposé dans la première partie de ce manuscrit de thèse a mis en évidence l'apport de l'analyse chromatographique, vis-à-vis des autres techniques de mesure existantes, pour la mesure spécifique et spéciée des composés soufrés dans l'air ambiant. Il est cependant nécessaire d'associer à cette technique analytique une phase de prélèvement avec une préconcentration de l'échantillon à analyser afin d'atteindre des limites de détection proches des seuils olfactifs attendus pour cette catégorie d'espèces (de l'ordre du ppb).

Ce chapitre constitué de deux articles, placés en intégralité en version anglaise, est consacré au développement, à l'optimisation et à la caractérisation complète de deux techniques de mesure chromatographique dites « off-line » pour la mesure des composés soufrés dans l'air ambiant.

*La première partie de ce chapitre est constituée par un article paru en 2017 dans *Microchemical Journal*. Elle présente le développement d'une méthode de caractérisation des composés soufrés présents dans l'air ambiant et prélevés sur un support contenant du Tenax TA®, un adsorbant thermodésorbable, sélectionné au regard des nombreuses utilisations relevées dans la littérature. Il n'existe que peu d'informations dans la bibliographie concernant plus particulièrement l'influence de l'humidité relative ou de la conservation des échantillons prélevés sur cet adsorbant et elles ne permettent pas de statuer sur l'applicabilité au domaine de la surveillance de ces composés dans l'air ambiant extérieur (§ III.2 - chapitre I). Dans un premier temps, les paramètres d'échantillonnage (débit de prélèvement, volume de claquage) optimaux ont été déterminés pour 6 COV soufrés incluant le méthylmercaptopan, l'éthylmercaptopan, le sulfure de diméthyle, l'isopropylmercaptopan, le terbutylmercaptopan et le sulfure de diéthyle. Puis, les performances analytiques (limites de détection, gamme de linéarité, répétabilité, sélectivité) de l'ensemble de la chaîne de mesure ont également été évaluées. Pour finir, la stabilité des échantillons selon différents modes de conservation et l'influence de l'oxygène et de l'humidité relative ont été examinés. L'ensemble des résultats expérimentaux ainsi obtenus a donné lieu à l'expression d'une incertitude de mesure permettant de conclure sur l'adéquation de la méthode pour évaluer les concentrations en composés soufrés dans l'air de manière qualitative, semi-quantitative ou quantitative.*

*La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'amélioration des performances globales de la chaîne de mesure d'une part en utilisant un nouvel adsorbant développé spécifiquement par nos soins pour la phase de préconcentration des échantillons d'air ambiant contenant des composés soufrés et d'autre part en s'affranchissant au mieux du paramètre d'influence majeur qu'est l'humidité relative. Cette partie est construite sur la base d'un article à soumettre dans la revue *Analytica Chimica Acta* dès que le dépôt du brevet d'application concernant le nouvel adsorbant sera effectif. Compte-tenu de ce dernier élément, il ne sera fait mention dans ce manuscrit ni du procédé de fabrication, ni des*

caractéristiques structurelles de cet adsorbant. L'utilisation de ce nouvel adsorbant a conduit à réitérer l'intégralité des phases de qualification et d'évaluation des performances sur un modèle similaire à ce qui a été fait pour le Tenax TA® et a procédé à une nouvelle détermination de l'incertitude de mesure permettant d'évaluer la méthode au regard de la bibliographie.

I. QUANTITATIVE OR ONLY QUALITATIVE MEASUREMENTS OF SULFUR COMPOUNDS IN AMBIENT AIR AT PPB LEVEL? UNCERTAINTIES ASSESSMENT FOR ACTIVE SAMPLING WITH TENAX TA®

Merlen Cécilia^{a,b,c}, Verrielle Marie^{*a,b}, Crunaire Sabine^{a,b}, Ricard Vincent^c, Kaluzny Pascal^c, Locoge Nadine^{a,b}

^aIMT Lille Douai, Institut Mines Télécom, Département SAGE, F-59508 Douai France

^bUniversité de Lille, F-59000 Lille, France

^cTera Environnement, 628 rue Charles de Gaulle, 38920 Crolles, France

*Corresponding author: marie.verrielle@mines-douai.fr

ABSTRACT

In the past two decades there has been increasing interest in monitoring volatile reduced sulfur compounds (RSCs) in the atmosphere relatively to their unpleasant smell and their low olfactory threshold. The olfactory annoyance is considered as an important environmental issue, especially since the industrial development near residential areas. The volatile reduced sulfur compounds including mercaptans (RSH) and sulfides (RSR') are emitted from different sources as sewage, waste treatment plant and chemical industry. A preconcentration step before analysis is required in case of odor nuisance at low concentration (a few ppb). While active sampling through cartridges filled with Tenax TA® is recognized as the most suitable method for the measurements of RSCs in ambient air, any comprehensive qualification and validation of this sampling method was carried out. In this work, breakthrough volumes were determined for 6 different RSCs (methylmercaptan, ethylmercaptan, dimethylsulfide, isopropylmercaptan, tertbutylmercaptan, diethylsulfide) at ppb levels on active sampling tubes packed with 250 mg of Tenax TA®.

Breakthrough volumes range from 1 to more than 5 L, for an optimal flow of 25 mL min⁻¹. Except for methylmercaptan, for which it was estimated to less than 0.2 L at 20 ppb and around 2 L at 1 ppb. No quantitative measurement could be assured for methylmercaptan due to low breakthrough volume; whereas for the 5 others RSCs, the global measurement uncertainties linked to the active sampling (matrix interferences, storage), and to the analytical performances of TD-GC/FID/FPD analysis were calculated. Analytical uncertainties don't exceed 25 %: the accuracy of the standard preparation and the lack of fit of calibration are the two major contributors. However, taking into account the sampling uncertainties, global relative concentration uncertainties reach maximal values of 74 and 59 % for mercaptans and sulfides respectively considering a storage at -21 °C and a relative humidity of 85 % (at 20 °C). Storage contribution was estimated to 2 % for sulfides and 34 % for mercaptans and relative humidity contribution between 55 % and 85 % for the sulfides and mercaptans at a relative humidity of 85 % (at 20 °C).

Keywords: Reduced Sulfur Compounds (RSCs), Mercaptan, Sulfide, TD-GC/FID/FPD, Tenax TA® active sampling, Uncertainty

I.1. Introduction

As a result of recent industrial developments, nearby residents are exposed to air pollution under different forms (particles, metal, inorganic, odorous pollution...). Among environmental pollution, the olfactory annoyance, referring to the occurrence of compounds with unpleasant smell and low olfactory threshold, is an important issue: they can involve chronic health concerns as a result of their malodorous and toxic properties (Schinasi, Horton et al. 2011). Besides, these compounds show a high impact on atmospheric chemistry due to their strong potential of oxidation to secondary pollutants contributing to global warming (Atkinson and Arey 2003; Maria, Russell et al. 2004; Murphy, Sorooshian et al. 2007; Song, Shon et al. 2009; Moliner-Martinez, Herraéz-Hernandez et al. 2013). "Olfactory pollution" can be characterized by a complex mixture of compounds belonging to different chemical families as the oxygenated compounds, sulfides and amines (ADEME. 2005) coming from natural and/or biogenic sources such as volcanic activities, ocean, vegetation and from anthropogenic sources such as chemical plants, sewage treatments, landfills, agricultural activities and industries (Rumsey, Aneja et al. 2014; Jardine, Yanez-Serrano et al. 2015; Rantala, Aalto et al. 2015; Zheng, Ma et al. 2015).

The odor nuisance can be qualified combining three approaches: (i) a sensory approach using olfactory analysis, (ii) a physico-chemical approach associated to instrumental measurements or (iii) a senso-instrumental approach related to measurement by “electronic noses”. Olfactory analysis, time-consuming and involving human panels, allows a lexical description of the odor in terms of intensity or quality, whereas electronic noses could give in a short time (second) a global pattern corresponding to the response of the sensors to chemicals; this response is non-specific and subjected to interferences (humidity). Nevertheless, to fulfill the growing need of odorous compounds quantification in ambient air, chromatographic methods associated to enrichment sampling are generally used for environmental monitoring (Campos, Oliveira et al. 2010; Lu, Fan et al. 2012). With the help of selective detectors, this approach allows a specific qualification of odorous mixtures.

This study targets particularly sulfur compounds due to their very low odor thresholds (below 1 ppb) and their specific unpleasant smell for nearby residents (Devos. 1990). The most abundant sulfur compounds in the environment include hydrogen sulfide (H₂S), carbon disulfide (CS₂), carbonyl sulfide (COS), methylmercaptan (MM), dimethylsulfide (DMS) and dimethyldisulfide (DMDS) (Kim, Choi et al. 2005; Pal, Kim et al. 2009; Khan, Whelan et al. 2012). Several previous works report surrounding or on-site sulfur compounds concentrations with a large magnitude from a few tens of ppt to tens ppm in function of the distance from the source (Table II - 1) (Kim, Jeon et al. 2007; Ras, Borrull et al. 2008; Pal, Kim et al. 2009; Kabir and Kim 2012).

Table II - 1: Concentration of sulfur compounds in ambient air on industrial site and in surrounding complex areas

Sampling place	Compounds	Concentration (ppb)	Reference
Surrounding area	complex		
	H ₂ S ¹	1.06 (average) ± 2.07 (SD)	R. Pal, and al. (2009) – Korea (Pal, Kim et al. 2009)
	MM ²	0.11 ± 0.23 ppb	
	DMS ³	0.24 ± 0.83 ppb	
	CS ₂ ⁴	0.84 ± 0.54 ppb	
DMDS ⁵	0.36 ± 1.21 ppb		
Surrounding area	complex		
	H ₂ S	0 - 7.887 ppb	K.-H. Kim, and al. (2007) – Korea (Kim, Jeon et al. 2007)
	MM	0 - 0.128 ppb	
	DMS	0 - 3.421 ppb	
DMDS	0 - 0.249 ppb		
On industrial site	EM ⁶	ND - 37.6 ppb	M. R. Ras, and al. (2008) – Spain (Ras, Borrull et al. 2008)
	PropM ⁷	ND - 127.0 ppb	
	BM ⁸	ND - 24.7 ppb	
	PentM ⁹	ND - 209.0 ppb	
	DMS	1.0 - 1548.7 ppb	
	CS ₂	ND - 2053.7 ppb	
	DMDS	0.8 - 3311.7 ppb	

¹Hydrogen sulfide

²Methylmercaptan

³Dimethylsulfide

⁴Carbon disulfide

⁵Dimethyldisulfide

⁶Ethylmercaptan

⁷Propylmercaptan

⁸Butylmercaptan

⁹Pentylmercaptan

To reach a ppb-quantification level, the preconcentration step is inescapable requiring the use of various commercial sorbents. Organic sorbent (silica gel) are preferentially used with chemical desorption while activated carbon, carbon molecular sieve (Carboxen 1000), graphitized carbon (Carbotrap), porous organic polymer (Tenax TA[®]) are rather employed with thermal desorption and concern the majority of the ambient air applications (Harper. 2000). Mochalski et al. (2009) compares the adsorption of six sulfur compounds (H₂S, CS₂, COS, MM, ethylmercaptan (EM) and DMS) on eight typical sorbents (Tenax TA[®], Carbopack X, Carbotrap X, Carboxen 569, Carboxen 1000, Carboxen 1003, Unicarb and Chomosorb), to conclude on best sulfur adsorption (MM/EM) on Tenax TA[®] (Mochalski, Wzorek et al. 2009). In others studies (Rothweiler, Wager et al. 1991; Baltussen, David et al. 1999; Mochalski, Wzorek et al. 2009; Brown, van der Veen et al. 2015), similar conclusions were found and recognized Tenax TA[®] as the most suitable for the RSCs sampling.

Some tested the performance of active sulfur sampling on Tenax TA[®] in terms of breakthrough volume and qualify the analytical system (TD-GC/MS) in terms of linearity, and repeatability (Baltussen, David et al. 1999; Godayol, Marcé et al. 2013). But, the effect of storage and moisture had never been studied while these parameters could introduce important bias mainly due to heterogenous reactivity of these compounds on sampling supports. This phenomena has already been highlighted for sampling in Tedlar bag or canister. Indeed, Brown et al. (2015) studied the storage of a dry sulfur mixture in canister. He notes some sulfur losses estimated to around 20 % after four days storage. The storage of the same sulfur mixture in wet matrix in canister showed 60 % of losses after four hours. Moreover, Mochalski et al. (2009) shows an impact of the nature of Tedlar bag (transparent or black layered Tedlar bag) on sulfur storage. Some losses (≈ 30 % before 24 h of storage) were found with all Tedlar bag studied (Mochalski, Wzorek et al. 2009; Khan, Whelan et al. 2012; Arrhenius Brown et al. 2016).

This paper aims to assess the performances of Tenax TA[®] active sampling followed by a TD-GC/FID/FPD analysis for the quantification of sulfur compounds in ambient air. It describes the optimization of sampling parameters (determination of optimized sampling flows, breakthrough volumes ...), the performances of the analytical method (repeatability, detection limit...), the interference effect of humidity and oxygen and the effect of storage. This paper concludes on the global uncertainties associated with the measurement of 6 reduced sulfur compounds at ppb levels.

I.2. Materials and methods

I.2.1. Chemicals

A certified cylinder-based primary standard of RSCs (Praxair, France) was used. Standard was made up in pure nitrogen at about 1 ppm of each following compounds: methylmercaptan (MM), ethylmercaptan (EM), isopropylmercaptan (IPM), tertbutylmercaptan (TBM), dimethylsulfide (DMS) and diethylsulfide (DES). It was certified at $\pm 5\%$. The basic properties (chemical formula, molecular weight, concentration in cylinder and odor threshold) of all these RSCs are summarized in Table II - 2.

Table II - 2: Properties of sulfur compounds investigated in this study

	Chemical formula	CAS number	Molecular weight (g mol^{-1})	Concentration (ppm)	Concentration (mg m^{-3}) ¹	Odors threshold (ppb) (Devos, 1990; Nagata and Takeuchi 2003)
Methylmercaptan (MM)	CH ₃ SH	74-93-1	48.1	1.12 \pm 0.05	2.24 \pm 0.1	0.1 - 2
Ethylmercaptan (EM)	C ₂ H ₅ -SH	75-08-1	62.1	1.15 \pm 0.06	2.97 \pm 0.2	0.03 - 3
Dimethylsulfide (DMS)	CH ₃ -S-CH ₃	75-18-3	62.1	1.12 \pm 0.06	2.89 \pm 0.2	2.2 - 3
Isopropylmercaptan (IPM)	C ₃ H ₇ -SH	75-33-2	76.1	1.06 \pm 0.05	3.36 \pm 0.2	0.02 - 1.1
Tertbutylmercaptan (TBM)	C ₄ H ₉ -SH	75-66-1	90.1	1.19 \pm 0.06	4.46 \pm 0.2	0.03 - 1.3
Diethylsulfide (DES)	C ₂ H ₅ -S-C ₂ H ₅	352-93-2	90.2	1.04 \pm 0.05	3.9 \pm 0.2	0.03

$$\text{Concentration (mg m}^{-3}\text{)} = \frac{MM (\text{g mol}^{-1})}{V (\text{L mol}^{-1})} \times \text{Concentration (ppm)}$$

With MM: molar mass

V: molar volume

I.2.2. RSCs sample preparation

a. Generation of the RSCs mixture

In order to prepare working standards (from 1 to 500 ppb), the primary standard gas was mixed with the selected matrix gas (dry or wet air, nitrogen). The dilution of primary mixture in dry or wet air is used for studying the influence of potential effect of oxygen or humidity. Figure II - 1 below illustrates the generation system for working standards.

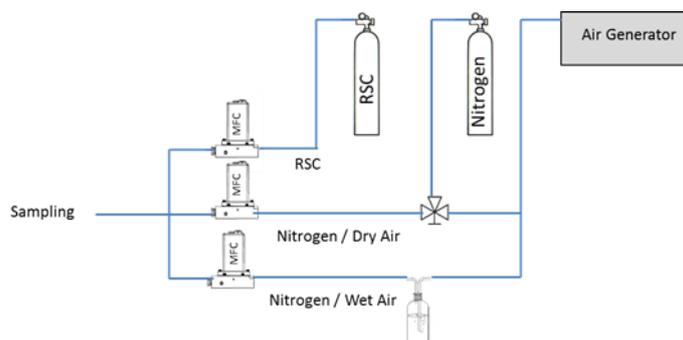


Figure II - 1: Generation system for RSCs working standards (MFC: Mass Flow controller)

b. Sampling cartridges

Brown et al (2015) highlight in their review a best adsorption of sulfur compounds on Tenax TA[®] cartridge in comparison with other sorbent (Brown, van der Veen et al. 2015). Tenax TA[®], chosen for the present work is a macroporous, semi-crystalline polymer manufactured from diphenyl-p-phenylene oxide (DPPO) (Song, Shon et al. 2009; Khan, Whelan et al. 2012) showing a relatively low surface-specific area (about 15 m² g⁻¹). Samples were collected on Sulfinert[®] cartridges (89 mm length, 6.4 mm outer diameter, 5 mm internal diameter) packed with about 250 mg of Tenax TA[®] (60 - 80 mesh size, Sigma-Aldrich). An accurate volume of test gas was sampled into the cartridge with help of a mass flow controller (MFC) and a pump respectively from MKC (Germany) and KNF (France). Then, cartridges were analyzed by the thermodesorption/chromatographic system.

c. Sample analysis

Samples were analyzed by a thermo-desorber (ATD: Automated Thermo Desorber) coupled with a gas chromatographic system. A double desorption was applied: first, thermal desorption of the sampling cartridges was carried out at 250 °C for 5 min with helium at about 7.2 mL min⁻¹ (primary desorption). Then, the RSCs were refocused within the cold trap of the thermo-desorber packed with 100 mg of Tenax TA[®] (60 - 80 mesh) and maintained at - 10 °C by a Peltier system. Then, the cold trap was quickly heated from - 10 °C to 250 °C (secondary desorption) in less than 10 seconds and maintained at this temperature for 15 minutes. The analytes were injected (splitless) onto a capillary column via a transfer line heated at 200 °C. The GC system used in this study was a Clarus 580 model (Perkin Elmer) interfaced with a double detection system (split of the column

exhaust by 50 : 50 for both detectors): a Flame Ionization Detector (FID) and a Flame Photometric Detector (FPD). For the analysis of RSCs, the GC system was operated at the following temperature settings T (initial): 35 °C for 5 min, T (first ramping): 5 °C min⁻¹ rate until 150 °C, T (second ramping): 15 °C min⁻¹ rate and T (final): 250 °C for 3 min with a chromatographic RTX-1 column (105 m × 0.53 mm i.d. and 3 µm film thickness; Restek, France) and with a flow rate of 7.2 mL min⁻¹ (carrier gas: Helium). The detectors were alimanted with hydrogen and air: pure H₂ = 45 and pure air = 50 mL min⁻¹ for FID detector (T = 250 °C) and pure H₂ = 70 and pure air = 80 mL min⁻¹ for FPD detector (T = 300 °C, photo multiplier (PMT) voltage: 500 V). In addition, to allow a simple comparison of the FPD responses among different compounds, the peak areas of all RSCs were integrated in the linear mode with a square root function.

I.3. Results and discussion

In literature, the preparation of sampling standard is generally made in nitrogen as gas phase mixture (Kim, 2008) or in solvent for liquid phase mixture (mainly alcohol such as methanol) (Lamaa, Ferronato et al. 2013; Szulejko and Kim 2015), taking into account the well-known sulfur compounds high reactivity with oxygen (Vega, Lemus et al. 2013) and possible interference with humidity (Karbiwnyk, Mills et al. 2002). In light of sulfur reactivity, the analytical qualification part of this study was conducted by diluting primary gas mixture in pure dry nitrogen (even if it isn't representative of ambient air composition) and interference with oxygen and humidity are discussed in a second part.

I.3.1. Determination of the sampling parameters

a. Determination of the sampling flow

In order to ensure a quantitative sampling of sulfur compounds, it's essential to determine the optimized sampling parameters. First, the flow range for which the collected mass is proportional to the sampling flow has to be determined. 10-minute-RSCs samples were collected on Tenax TA[®] cartridges at various flows comprised between 10 and 200 mL min⁻¹ for two concentration levels (approximately 5 and 20 ppb). In this range of concentration, the detector linearity was checked (see paragraph I.3.2.); for 20 ppb-samples we were imposed to consider FID signals due to saturation of the FPD for these relatively high concentrations. Figure II - 2 (a to f) shows, the evolution of FID sulfur response for high concentration experiments while Figure II - 2 (g to l) shows the evolution of the linearized response (FPD) for each RSCs in function of the sampling flow for low concentration experiments. At high concentration, the MM curve linearity was broken at a flow below than 30 mL

min⁻¹, whereas EM, DMS and TBM, the linearity was broken at a flow ranging from around 40 to 80 mL min⁻¹. Moreover, at low concentration, the linearity range was extended to 40 mL min⁻¹ for MM while it still ranged from 40 to 80 mL min⁻¹ for EM, DMS and TBM. For IPM and DES, the linearity was verified until a sampling flow of 200 mL min⁻¹ at low and high concentrations.

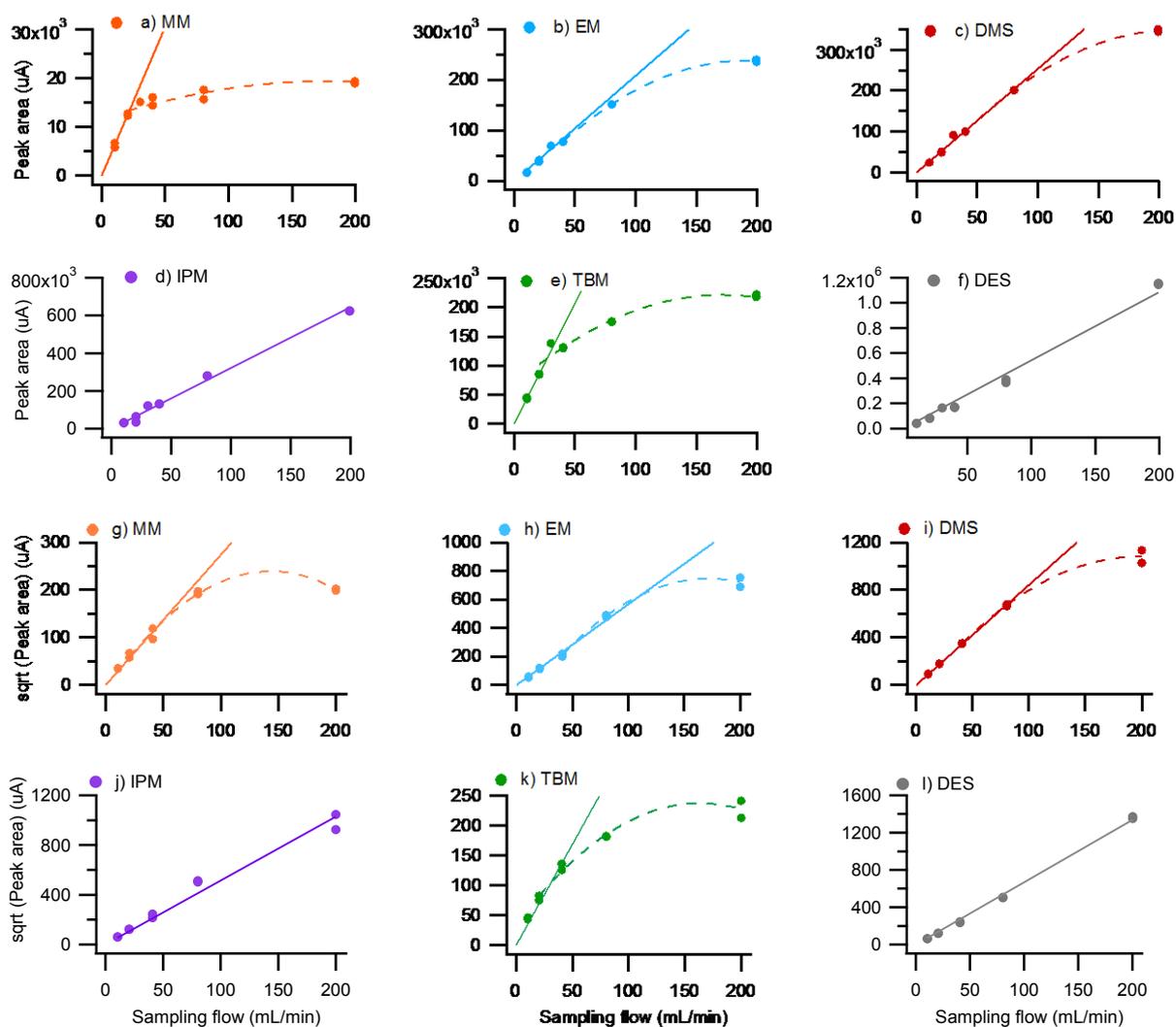


Figure II - 2: Influence of sampling flow on adsorption of RSCs on Tenax TA® cartridges analyzed by TD-GC/FID/FPD. Sampling flow vs peak area value in Figures a) to f) for FID detector for RSCs mixture at 20 ppb and sampling flow vs peak area square root in Figures g) to l) for FPD detector for RSCs mixture at 5 ppb

b. Evaluation of the breakthrough volume

The breakthrough volume is the maximal volume that can be sampled (here on a cartridge) with a complete efficient adsorption, it depends on the temperature, the sampling flow and the concentration (Lopez, Batlle et al. 2007; Ahn, Kim et al. 2016). This volume corresponds to the upper

limit of the linearity of the curve describing the peak area in function of the sampling volume. In compliance to experiment described above, breakthrough volume were determined at 20 °C, for sampling flows of 40 and 25 mL min⁻¹ (maximal sampling flows with a margin security of 20 %) respectively for about 1 ppb (avoiding possible saturation of FPD detector) and 20 ppb. The sampling time varied between 10 and 120 minutes and one to two samples were carried out for each sample volume. As previously, taking into account the detector linearity ranges, FID signals were used for high concentration experiments while FPD signals were considered for the lowest concentration experiments. Figure II - 3 illustrates breakthrough curves for each compound at low and high concentration.

Except for IPM and DES which present relative large breakthrough volumes (up to 3 and 5 L respectively for high and low concentration range), only small air volumes could be sampled for a complete quantification of RSCs. At high concentration, a breakthrough volume of 1 L is noticed for EM, DMS and TBM. For MM, no breakthrough volume could be precisely determined, it is estimated to be lower than 0.2 L. At low concentration, breakthrough volumes are quite larger, especially for MM reaching 2 L as for EM, DMS and TBM.

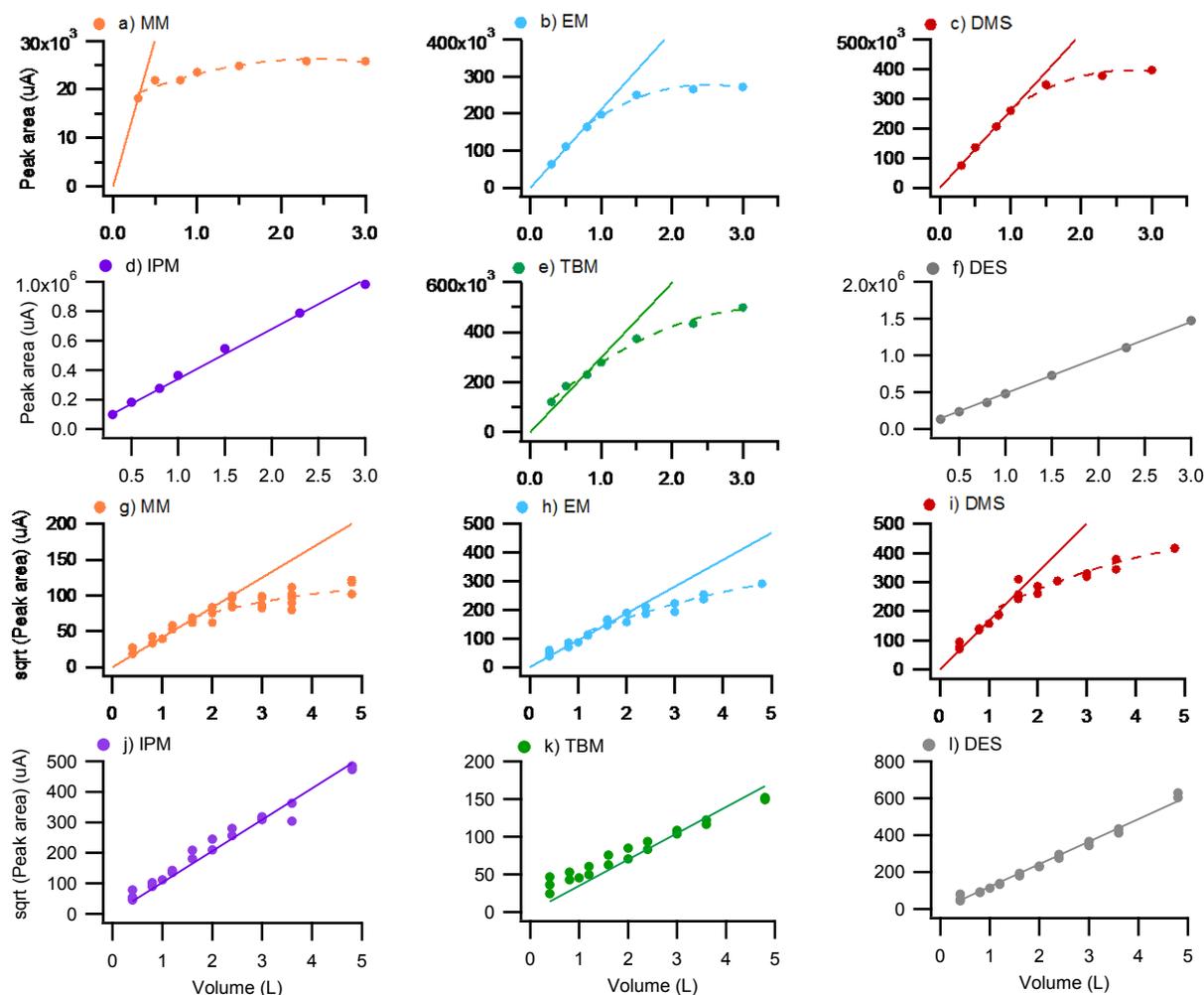


Figure II - 3: Breakthrough curves for six sulfur compounds trapped on Tenax® cartridge and analyzed by TD-GC/FID/FPD. Volume vs peak area value in Figure a) to f) for FID detector for RSCs mixture at 20 ppb. Volume vs peak area square root in Figures g) to i) for FPD detector for RSCs mixture at 1 ppb

The patterns of these results are in agreement with literature. Indeed, Guillot, et al. (2000) highlight the influence of the concentration on breakthrough volume. Their conclusions show that increasing of the mixture concentration or the sampling flow lead to breakthrough volume decrease (Guillot, Fernandez et al. 2000). Furthermore, Lamaa et al. (2013) determined breakthrough volume for nine volatile methyl siloxane for several sorbent (Tenax TA®, Carboxen 1000, Carbotrap...) (Lamaa, Ferronato et al. 2013) and observed low breakthrough volume for lightest compounds and heavier breakthrough volume for the heaviest compounds. That could explain our results for the highest sulfur compounds like IPM and DES and relative low breakthrough volume obtained for lowest compounds (EM and MM). However, this remark isn't in concordance with the low breakthrough volume found for the TBM. It has been shown elsewhere that ramified molecules (for example ramified alcohols as isobutanol ($C_4H_{10}O$)) present lower safe sampling volume (SSV) on Tenax TA® sorbent compared to linear molecules ($SSV_{isobutanol} : 2.8 \text{ L}$ whereas $SSV_{n-butanol} : 5 \text{ L}$). This hypothesis

could be due to the steric volume of the molecule. In brief, MM could not be sampled quantitatively at a concentration around 20 ppb due to the very small breakthrough volume observed. Only indicative measurement could be conducted despite at odor threshold levels (around 1 ppb) the sampling could be quantitative in dry nitrogen conditions for a sampling volume above than 2 L. So to go further, analytical performances, and uncertainties on measurement could be determined for all compounds, except MM, at 10 ppb and for optimal sampling parameters: 25 mL min⁻¹ during 20 minutes for a maximal sampling volume of 0.5 L.

1.3.2. Analytical performances

As analytical performances, dynamic measurement ranges, detection limits of the methods and repeatability of the measurements were assessed for the 5 key compounds.

a. Determination of the dynamic measurements range and detection limit with the dual detection system

The RSCs calibration patterns were plotted for FID and FPD and illustrated by Figure II - 4. The FPD detector delivering a quadratic response, a linear response corresponding to the square root of the signal was considered. All calibration patterns were forced to zero consecutively to the analysis of "blank tubes" corresponding to pure nitrogen sampling. Calibration patterns are linear until 400 ng and 20 ng respectively for FID and FPD corresponding to 250 ppb and 15 ppb air samples.

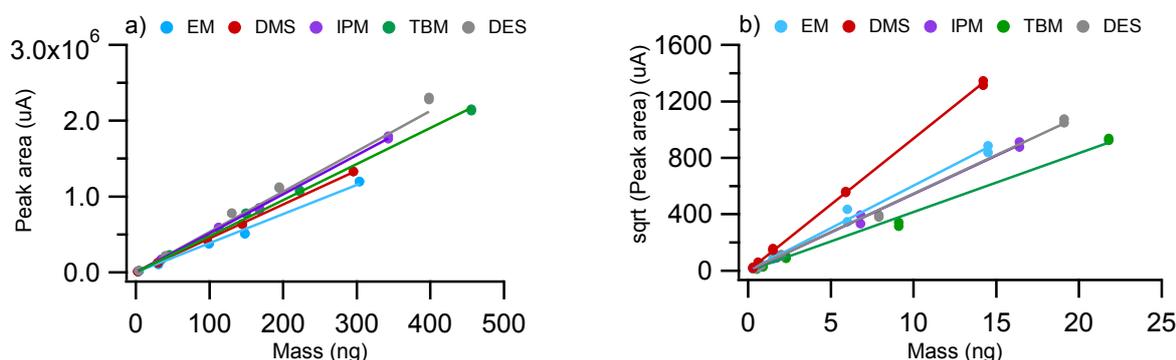


Figure II - 4: RSCs calibration curves considering FID signals (a) and FPD signals (b)

The detection limits were determined using Equation II - 1 and were summarized in Table II - 3.

$$LD (ng) = \frac{3 \times B_f}{H} \times m(analyte) \quad (\text{Equation II - 1})$$

With: B_f : background noise

$m(analyte)$: mass of the analyte (ng)

H : height of the corresponding chromatographic peak

Detection limits vary from 160 to 254 ppt for FID, whereas they range between 467 to 1402 ppt for FPD (Table II - 3). Both FID and FPD LD values are still in agreement with the expected concentrations of RSCs in ambient air and with their odor thresholds (see Table II - 2) (Devos. 1990). These results are also in the same magnitude of detection limits obtained in other studies (Campos, Oliveira et al. 2010).

Table II - 3: Equation of calibration curves and detection limit (in ng and ppt, corresponding to an sampling volume of 0.5 L) for RSCs

Compounds	Retention time (min)	GC/FID				GC/FPD			
		FID Equation	LD (ng)	LD ² (ppt)	LD ($\mu\text{g m}^{-3}$)	FPD Equation	LD (ng)	LD (ppt)	LD ($\mu\text{g m}^{-3}$)
EM	5.82	3878.4 x	0.21	254	0.41	60.058 x	1.33	1032	2.67
DMS	6.83	4472.2 x	0.23	160	0.46	94.081 x	0.60	467	1.21
IPM	7.90	5139.6 x	0.30	179	0.60	54.289 x	1.72	1088	3.44
TBM	10.07	4766 x	0.59	188	1.17	41.615 x	2.63	1402	5.26
DES	17.14	5747.4 x	0.30	160	0.60	54.631 x	1.13	603	2.26

$$^2 LD (ppt) = \frac{LD (ng) \times 10^{-3}}{v_{sampling} (L) \times V (L mol^{-1})} \times \frac{MM (g mol^{-1})}{10^6}$$

With MM: molar mass

V: molar volume at 20°C

Despite of it's sulfur selectivity, FPD is less sensitive than FID. However LD has been determine in optimized conditions that is to say considering a simple standard mixture, far from realistic conditions.

b. Repeatability of measurements

A repeatability study was conducted by consecutive analysis of ten cartridges sampled in the same conditions with the same volume of working standard. The repeatability test was carried out at about 1 - 4 ng corresponding to low concentration samples. Relative standard deviation (RSD) values as well as collected masses on cartridges are reported in Table II - 4. A relatively good RSD (< 7 %) for all the compounds even for the more volatile ones (i.e. EM) is observed. Furthermore, the repeatability at higher concentrations (40 ppb corresponding to 10 - 20 ng per tube) was studied and showed best RSD with a maximal value of 3 %. These results are in agreement with the literature with a RSD between 1 to 10 % for a dual detector system (Kim, Jeon et al. 2007).

Table II - 4: Repeatability of measurements for RSCs considering FID and FPD signals

Compounds	Boiling point (°C)	FID Repeatability		FPD Repeatability	
		Mass per tube (ng)	RSD (%) N = 10	Mass per tube (ng)	RSD (%) N = 5
EM	35.0	2.89	5.7	1.56	6.6
DMS	37.3	2.82	1.5	1.52	1.6
IPM	57.0 - 60.0	3.27	2.4	1.76	5.8
TBM	62.0 - 65.0	4.34	3.5	2.34	4.2
DES	90.0 - 92.0	3.80	3.1	2.04	1.4

c. Selectivity of the analytical system

The selectivity of the dual detector system was studied considering complex ambient sample analysis. For this, a typical ambient air mixture (Ait-Helal, Bordon et al. 2014) of 51 hydrocarbons representative of aromatics, alkanes and alkenes families and the 6 targeted RSCs, at concentrations around 1 ppb, was analyzed with the chromatographic system. The full list of VOC and corresponding numbers shown on Figure II - 5 are summarized in Annexe 1. Chromatograms (FID signal) obtained successively to the analysis in one hand of the 6 RSCs only (Figure II - 5 - A) and on the other hand of the global mixture (RSCs + C6 - C12 compounds) (Figure II - 5 - B) clearly point out several coelutions between sulfur compounds and hydrocarbon species. As a result, only two of the targeted RSCs (DMS and IPM) have a good resolution from hydrocarbons and consequently could be specifically quantified with FID detector in complex ambient air. The FPD detector is mandatory to overcome the signal of others VOC present in ambient air (Schiffman, Bennett et al. 2001). The double detection allows the analysis of complex mixtures even at low RSCs concentration in high concentration hydrocarbon matrix.

To conclude, the dual detection system actually gives access to a large concentration range from some ppt to hundreds ppb allowing sulfur compounds measurements from surroundings areas to sources. The dual detection mode is useful: FPD must be used to quantify masses of analyte below 25 ng per tube (≈ 15 ppb) whereas, FID allows the analysis of sample until 400 ng per tube (≈ 250 ppb).

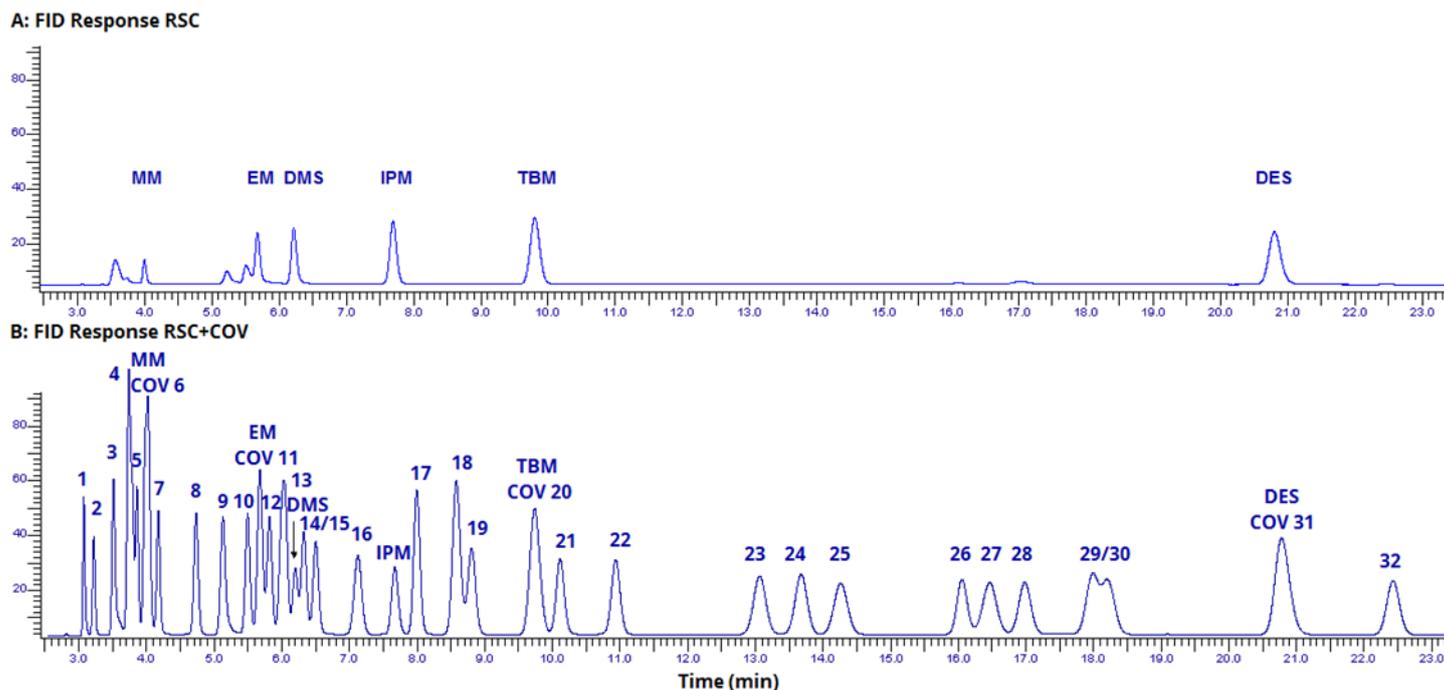


Figure II - 5: TD-GC/FID Chromatograms for 6 RSCs analysis (A) and for global mixture (RSCs + C6 - C12 compounds) (B)

I.3.3. Storage Stability

The storage stability of the 5 RSCs compounds sampled on Tenax TA® cartridges was assessed to guarantee applicability for field atmospheric measurements. For this, seven cartridges were sampled with the same mixture of RSCs and stored 7 days in 3 different conditions: at ambient temperature ($20\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$), in refrigerator ($T < 4\text{ °C}$), and in freezer ($T < -21\text{ °C}$). In the same way, seven cartridges were sampled and analyzed immediately after the sampling. Table II - 5 summarizes recoveries (in %) of the results expressed as:

$$\text{Recovery} = 100 - \left(\frac{R_{ref} - R_{exp}}{R_{ref}} \times 100 \right) \quad \text{(Equation II - 2)}$$

with R_{ref} : the sulfur response of samples immediately analyzed and R_{exp} : the sulfur response obtained after analysis of samples stored during 7 days.

The recovery varies depending on the compounds (i.e. mercaptan or sulfide) and in function of the storage area. Indeed for mercaptans, the worst recovery is found for a storage at ambient temperature (between 7.7 % and 64.1 %), whereas the best recovery is found for a storage in freezer (between 63.1 and 95.7 %). For sulfides, a smaller loss was observed with storage at ambient temperature (between 28.6 and 3.2 %) but recoveries are still better with a storage in freezer

(between 90 to 95 %). Nevertheless, best storage conditions still implies a loss until 50 % for the lightest compounds after 7 days of storage.

Table II - 5: Recovery of RSCs after seven days of storage in ambient air, in refrigerator at 4 °C and in freezer at -21 °C

Compounds	Average of Mass per tube (ng)	Recovery (N = 6) Storage at T ambient (%)	Recovery (N = 6) Storage at T<4 °C (%)	Recovery (N = 7) Storage at T<-21 °C (%)
EM	6.3	7.7	10.1	63.1
DMS	6.2	71.4	74.4	90.7
IPM	7.1	12.9	31.5	93.2
TBM	9.5	64.1	81.8	95.7
DES	8.3	96.8	99.4	94.9

Additional experiments were conducted to check if the loss of the lightest compounds couldn't led to conversion in highest compounds. Storage in freezer, during seven days of only EM or only DES sampled on Tenax TA® did not point out any conversion in other sulfur compounds. So the loss of compounds during storage could be affected by diffusion of compounds out to the sorbent.

Some other studies, in agreement with our work, highlight bad storage stability of RSCs on other sorbent (Tenax TA®/activated coconut charcoal) and sampling supports (for example solid-phase micro-extraction), and recommend freezer storage (Haberhauer-Troyer, Rosenberg et al. 1999; Mariné, Pedrouzo et al. 2012; Borrás, Tortajada-Genaro et al. 2016).

I.3.4. Influence of dilution matrix on adsorption of RSCs

In the framework of real ambient air measurements, and taking account the nature of targeted compounds (highly reactive), it's crucial to assess the influence of oxygen and humidity.

a. Influence of oxygen

Firstly, working standards were prepared in one hand with pure dry nitrogen and in other hand with pure dry air at approximately about 10 ppb, and sampled 2 replicates according the optimized conditions described previously. No differences between the responses of RSCs in air and in nitrogen were observed (Figure II - 6) whatever the detector considered. This confirms the observations of Molchalski et al. (2009) concerning DMS. However, this last study (Mochalski, Wzorek et al. 2009) also mention a possible loss of 30 to 50 % for MM et EM due to oxidation of mercaptans during thermodesorption. Following this hypothesis, confirmed by Murphy et al. (2014)

(Murphy, Parcsi et al. 2014), we fixed softer thermodesorption conditions ($T_{trap} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$), more suitable for RSCs analysis.

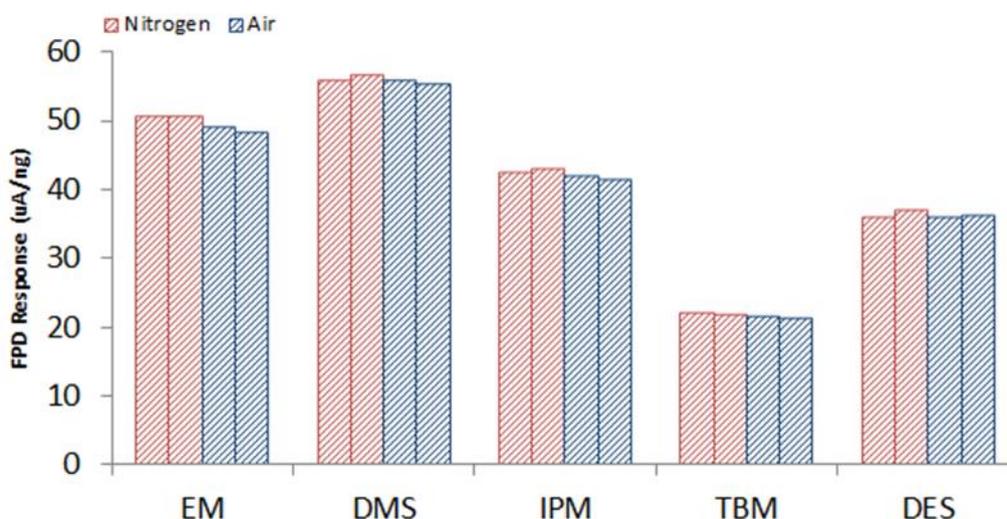


Figure II - 6: Comparison of the responses of 5 RSCs diluted in dry Nitrogen and in dry air and analyzed considering FPD signals (N = 2)

b. Influence of humidity

Secondly, working standards of RSCs were prepared with pure air at a concentration of approximately 10 ppb at 0, 28, 55 and 85 % of relative humidity (RH) at $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$, and sampled 2 replicates according the optimized conditions described previously. Probes were used to measure the temperature and the relative humidity during experiments. The responses are compared to those obtained with the same experiment in dry air (Figure II - 7).

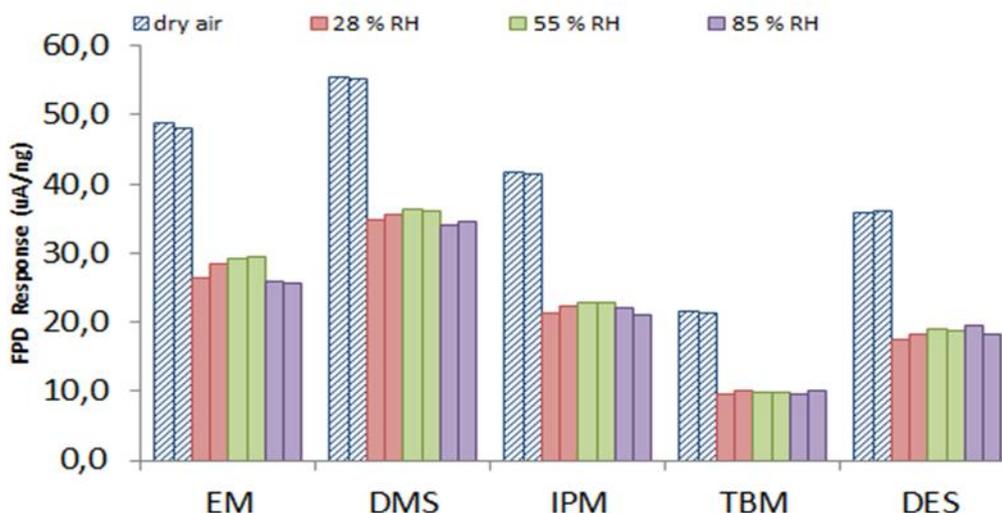


Figure II - 7: Comparison of RSCs responses in dry and wet air (28, 55 and 85 %) considering FPD signals (N = 2)

Humidity was shown to cause a significant decrease of the adsorbed amount of all RSCs. Indeed, a loss of about 50 % for all RSCs was observed at the different relative humidity used. The same conclusion were obtained by Haberhauer-Troyer et al. (1999) with losses of 20 to 40 % in function of the sulfur compounds and for relative humidity between 0 and 60 % (Haberhauer-Troyer, Rosenberg et al. 1999). Similar results are also obtained by Mochalski et al. (2009) for a relative humidity of 100 % in comparison with dry air matrix (Mochalski, Wzorek et al. 2009). These results can be explained by the decrease of the efficiency of the sorbent caused by the adsorption of water molecules on porous volume in place of adsorption of RSCs (Matisova and Skrabakova 1995; Strandberg, Sunesson et al. 2005; Godayol, Marcé et al. 2013). Indeed, in our case, the concentration ratio between the sulfur (10 ppb) and water concentration (0 - 20000 ppm, 20 °C) in the mixture was closed to 2.10^6 . Moreover, the literature highlights that the humidity promotes the breakthrough volume while, in this study, these sampling parameters were estimated in dry nitrogen mixture because of reactivity of sulfur compounds (Bertoni, Bruner et al. 1981; Li, Yuan et al. 2004). Very probably, a combined effect is point out here: the presence of humidity in RSCs mixture produces losses (in our case, about 50 % at 85 % of RH) in sorbent adsorption due to heterogeneous reactivity on sorbent combined with efficiency decrease. It's an important parameter to take into account in uncertainty assessment to determine RSCs concentration in ambient air.

I.3.5. Uncertainty of measurement of sulfur compounds by active sampling on Tenax TA® cartridge

The determination of measurement uncertainties requires the identification of the uncertainty sources and the weak points of the method in the goal of improving this one. To our knowledge, no uncertainty calculation has already been reported for RSCs in literature. Likewise, any standard exist. In order to quantify uncertainties measurements of RSCs concentrations in ambient air, we based on two existing standards: NF EN 14662-1 (Norme EN. 14662-1. 2004) and NF EN 1076 (2010) (Norme NF EN 1076. 2010).

The global uncertainty on the concentration of RSCs ($u^2(C)$), described by Equation II - 3, depends of two global parameters which gather uncertainties on analytical and sampling parameters.

$$u^2(C) = u^2(C_{analytical}) + u^2(C_{sampling}) \quad \text{(Equation II - 3)}$$

With $u^2(C_{analytical})$ the uncertainties linked to the analytical measurement and $u^2(C_{sampling})$ the uncertainty linked to the sampling.

a. Uncertainties related to analytical measurement

Uncertainties related to the analytical measurement include two terms related to the measurement of the mass of each RSCs trapped in the cartridge and to the desorption efficiency (Equation II - 4).

$$u^2(C_{analytical}) = u^2(m_{meas}) + u_D^2 \quad \text{(Equation II - 4)}$$

with $u^2(m_{meas})$ the uncertainty on the mass measurement and u_D^2 the uncertainty on the desorption efficiency.

The calculation of the relative uncertainty on mass measurements $(\frac{u^2 m_{meas}}{m_{meas}^2})$ (Equation II - 5)

combines the relative uncertainties related to the lack-of-fit of calibration function (w_F^2), the selectivity of the chromatographic system ($w_{selectivity}^2$), the analytical repeatability (w_{anal}^2), the uncertainty on the concentrations of the calibration standards used (w_{cs}^2) and the response drift between calibrations (w_d^2).

$$\frac{u^2(m_{meas})}{m_{meas}^2} = w_F^2 + w_{selectivity}^2 + w_{anal}^2 + w_{cs}^2 + w_d^2 \quad \text{(Equation II - 5)}$$

A relative residual of each levels of the calibration standard was calculated to determine the lack-of-fit of calibration corresponding to the maximum relative residual found. The selectivity is a parameter permitting to evaluate co-elution of potential interferents species with the targeted compounds. This parameter could be neglected if the resolution (R) between the chromatographic peaks is greater than 1. The repeatability uncertainty is determined using the standard deviation of 10 consecutive measurements (see § I.3.2.b.). The standard uncertainty depends on the type of calibration standard used and on the uncertainty given by the manufacturer of the gas standard, and uncertainty about the duration and flow rate. Finally, the uncertainty due to response drift between calibrations is determined using the maximum error (5 %) which is established by a control chart.

The relative desorption uncertainty (u_D^2), due to incomplete desorption for the RSCs, considers the difference between response of sulfur compounds with a desorption temperature of 250 °C and of 280 °C.

b. Uncertainty relative to sampling parameters

The uncertainty related to the sampling parameters ($u^2(C_{sampling})$) can be defined as the sum of the uncertainties related to the sampling volume ($u^2(V_{sampling})$), the matrix ($u^2(mass_{matrix})$) and the storage of samples ($u^2(mass_{st})$) (Equation II - 6).

$$u^2(C_{sampling}) = u^2(V_{sampling}) + u^2(mass_{matrix}) + u^2(mass_{st}) \quad \text{(Equation II - 6)}$$

❖ Uncertainty related to sampling volume

The relative uncertainty concerning the sampling volume ($\frac{u^2(V_{sampling})}{V_{sampling}^2}$) consists of contributions from the relative standard uncertainty of the sampling flow at the beginning of the sampling

($\frac{u^2(\varphi_{start,STP})}{(\varphi_{start,STP})^2}$), the relative uncertainty due to the sampling time ($\frac{u^2(t)}{t^2}$) and the flow rate drift

($\frac{(\Delta\varphi_{STP})^2}{3 \times \varphi_{start,STP}^2}$) (i.e: the difference between the beginning and the end of the sampling) (Equation II -

7).

$$\frac{u^2(V_{sampling})}{V_{sampling}^2} = \frac{u^2(V_{sam,STP})}{(V_{sam,STP})^2} = \frac{u^2(\varphi_{start,STP})}{(\varphi_{start,STP})^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} + \frac{(\Delta\varphi_{STP})^2}{3 \times \varphi_{start,STP}^2} \quad \text{(Equation II - 7)}$$

❖ Uncertainty concerning the storage

The relative uncertainty of storage is defined as the difference between the mass of sulfur compounds for a measurement of sample immediately after the sampling and a measurement of the same sample after seven days of storage (Equation II - 8).

$$u(mass_{st}) = \frac{\Delta mass_{st}}{\sqrt{3}} \quad \text{(Equation II - 8)}$$

❖ Uncertainty concerning the matrix

The relative uncertainties related to the impact of the matrix (oxygen and humidity) in response of sulfur compounds are measured in the same manner than those related to the storage (Equation II - 9). In the case of humidity, it corresponds to the difference between the mass sampling in dry air and in air with a relative humidity of 75 % condition. In this work, as the calibration was made in dry matrix, we took in reference the mass in dry matrix. 75 % of relative humidity has been chosen according to the mean higher annual humidity found in Europe (Rebetez, Mayer et al. 2006). Uncertainty related to the oxygen effect was calculated to take in account the difference between nitrogen and air responses of RSCs.

$$u^2(\mathit{mass}_{matrix}) = u^2(\mathit{mass}_{RH}) + u^2(\mathit{mass}_{O_2}) = \left(\frac{\Delta\mathit{mass}_{RH}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\mathit{mass}_{O_2}}{\sqrt{3}}\right)^2 \quad \text{(Equation II - 9)}$$

c. **Uncertainty in RSCs concentration**

The uncertainty related to analytical measurement $U(C_{analytical})$ and the overall uncertainty on the RSCs concentrations $U(C)$ were determined with help of Equation II - 10 and Equation II - 11. The contribution of each parameter into the global relative uncertainties can be also calculated with help of Equation II - 12 and represented as pie-charts. An example of DMS uncertainties calculation was reported in Table B (Annexe 2).

$$U(C_{analytical}) = 2 \times \sqrt{u^2(C_{analytical})} \quad \text{(Equation II - 10)}$$

$$U(C) = 2 \times \sqrt{u^2(C)} \quad \text{(Equation II - 11)}$$

$$\mathit{Contribution} (\%) = \frac{u^2 \mathit{parameter}}{u^2(C)} \quad \text{(Equation II - 12)}$$

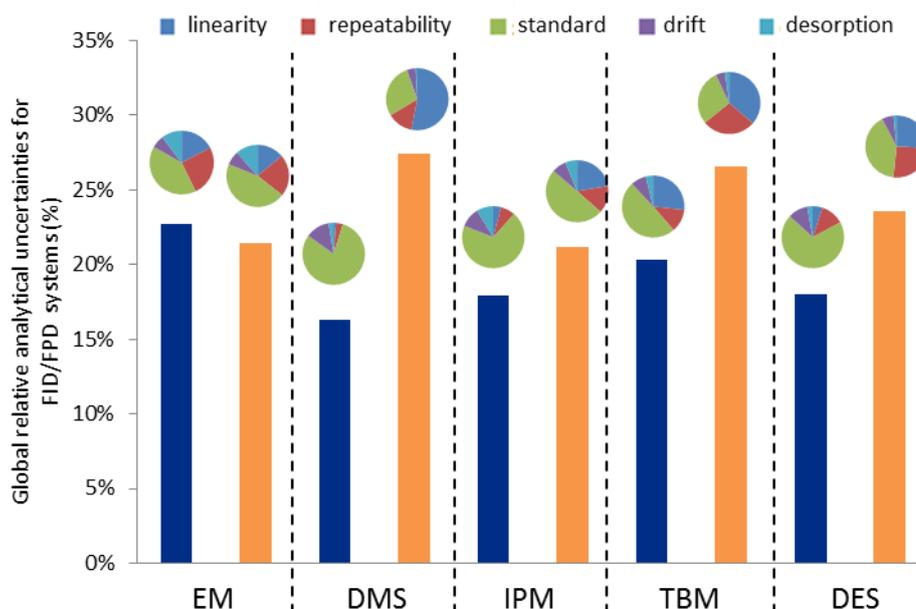


Figure II - 8: Global relative analytical uncertainties ($U(C_{\text{analytical}})/C_{\text{analytical}}$) for RSCs. Blue bar represent global relative analytical uncertainties of RSCs sampled on Tenax TA[®] and analyzed by TD-GC/FID; orange bar represent global relative analytical uncertainties of RSCs sampled on Tenax TA[®] and analyzed by TD-GC/FPD. The pie-charts represent the contribution of each parameter: lack of fit of calibration (linearity) (w_f^2), repeatability of the system (w_{anal}^2), standard (w_{cs}^2), response drift (w_d^2) and desorption efficiency (u_p^2) into the global relative analytical uncertainties

The lack-of-fit of calibration function and uncertainties on working standard represent the main factors of analytical uncertainties. Indeed, for mercaptans, the lack-of-fit calibration contribution was estimated between 14 and 36 % while for sulfides, the lack-of-fit contribution was found between 26 and 53 %. Concerning the working standard contribution, a maximal value of 50 and 41 % was determined for mercaptans and sulfides respectively (Figure II - 8). This analytical uncertainty is in agreement with uncertainties given by analytical laboratory for other hydrocarbons compounds (Song, Shao et al. 2007; Plaisance, Leonardis et al. 2008).

Uncertainty related to the selectivity was neglected here considering the analysis of a simple matrix, composed by the 6 RSCs only. In this case, for both detectors, the relative uncertainty due to the selectivity is estimated to ± 0.7 %. Nevertheless, in case of complex mixtures, the uncertainty related to the FID selectivity could reach 120 % for some compounds due to co-elutions (see § I.3.2.c.).

Global relative uncertainties on the RSCs concentrations $U(C)/C$ and contribution of each parameter are illustrated in Figure II - 9. This figure points out that the global relative uncertainty on RSCs concentration determined by active sampling of ambient air on Tenax TA[®] cartridge is led by two main parameters: the sample storage and the mixture humidity. For mercaptans, the global relative

uncertainty goes up to 125 % with a contribution of 80 % associated to the storage at ambient temperature. Storage in freezer reduces significantly the uncertainty (to a maximal value of 80 %), especially for the lightest mercaptans. For the sulfides compounds, the global relative uncertainties don't exceed 60 % for the both conditions of storage. Concerning the humidity uncertainty, this represents the second largest contributor in global relative uncertainty, counting for 50 to 80 %.

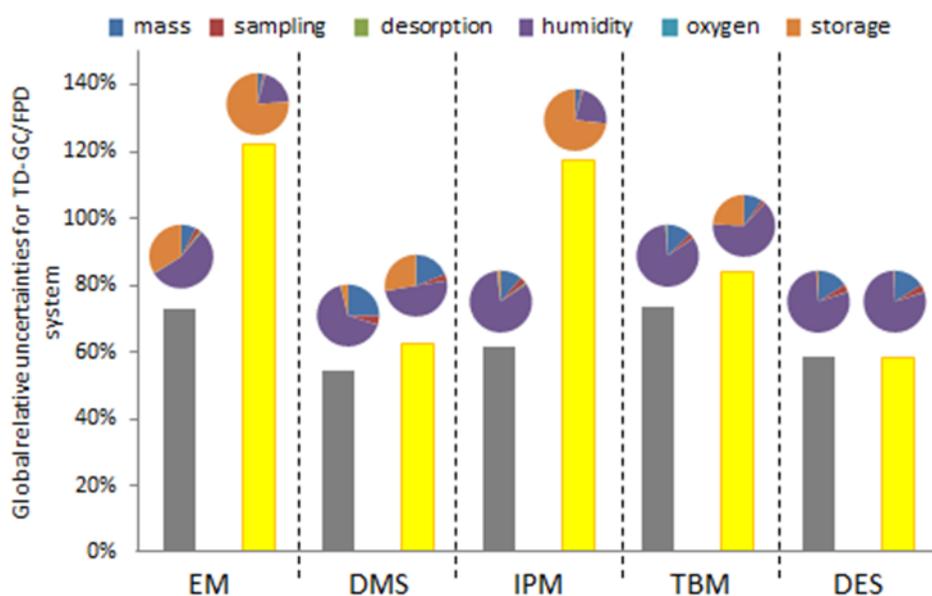


Figure II - 9: Global relative uncertainties ($U(C)/C$) for RSCs. Grey bar represent global relative uncertainties of RSCs sampled on Tenax TA[®] and analyzed by TD-GC/FPD for storage in freezer; yellow bar represent global relative uncertainties for storage in ambient air. The pie-charts represent the contribution of each parameter: the analytical part: mass uncertainty ($u^2(m_{meas})$), the desorption efficiency (u_D^2), and the sampling part: the sampling volume ($u^2(V_{sampling})$), the influence of the storage (u_{st}^2), the dilution matrix ($u_{O_2}^2$) and the humidity (u_{RH}^2) into the global relative uncertainties

1.4. Conclusion

Although sulfur compounds are generally considered as being non-toxic at low concentrations, they may induce an odour nuisance nearby population. Many approaches and techniques are reported for the measurements of sulfur compounds but active sampling on Tenax TA[®] sorbent remains the most suitable method for low concentrations. In this study, we comprehensively characterize the performance of an active sampling method using Tenax TA[®] cartridge coupled to TD-GC/FID/FPD analysis. Optimized sampling parameters were established (500 mL, 25 mL min⁻¹ during 20 minutes) for target compounds except for MM because of low breakthrough volume (less than 200 mL at 25 mL min⁻¹). The MM sampling condition doesn't allow

the detection limit closed to odor threshold about 1 ppb. For other compounds, detection limits were estimated below 700 ppt for the optimized suited sampling volume. The dual detection system allows analyzing a wide concentration range from detection limits to 250 ppb. Nevertheless, it's necessary to be equipped with a sulfur specific detector to analyze complex mixture (COV + RSCs) because of non-selectivity of FID detector.

The analytical uncertainties determined in this study don't exceed 25 % for mercaptans and sulfides compounds allowing a quantitative determination of RSCs masses. Nevertheless, global relative concentration uncertainties, including uncertainties on sampling, were also assessed between 60 and 120 % for sulfides and mercaptans in function of storage condition. This global uncertainty shows two principal biases for the RSCs measurements: the storage and the impact of humidity. This induces great errors on the concentrations of pollutants determined with this method considered here as semi-quantitative.

The best practice could be on-line chromatographic analysis (avoiding the storage factor), or sorbent change in order to reduce the bias effect. To reduce humidity uncertainty, it could be interesting to assess systems removing humidity (cryogenic trap, dessicant, ...) without involving sulfides losses.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by TERA Environnement and MINES Douai.

II. A PRECONCENTRATION METHOD BASED ON A NEW SORBENT FOR THE MEASUREMENT OF SELECTED REDUCED SULFUR COMPOUNDS AT PPB LEVEL IN AMBIENT AIR

Merlen Cécilia^{a,b,c}, Verriele Marie^{*a,b}, Crunaire Sabine^{a,b}, Ricard Vincent^c, Kaluzny Pascal^c, Locoge Nadine^{a,b}

^aIMT Lille Douai, Institut Mines Télécom, Département SAGE, F-59508 Douai France

^bUniversité de Lille, F-59000 Lille, France

^cTera Environnement, 628 rue Charles de Gaulle, 38920 Crolles, France

*Corresponding author: marie.verriele@imt-lille-douai.fr

ABSTRACT

Odor annoyance forms the main source of environmental stress in residents living nearby industrial or agricultural fields. However, despite a relative simplicity of odor measurement at the emission source, odor measurement in the field is a quite more complicated task. Because of their low odor threshold and offensive odor, this study focuses on 6 reduced sulfur compounds (RSCs): (methylmercaptan, ethylmercaptan, dimethylsulfide, isopropylmercaptan, tertbutylmercaptan, diethylsulfide). Because of their very low concentrations in ambient air (few ppb), a preconcentration step is usually required. The literature points Tenax TA[®] as the more suitable sorbent for sulfur compounds adsorption but shows also an important impact of humidity and storage parameters inducing an underestimation of sulfur ambient air concentrations. So only qualitative or semi-quantitative data results are obtained with Tenax TA[®] samplings of targeted compounds. To guarantee quantitative concentration data, a new sampling device, using a *S-Sorbent Tube*₄₅₀²³ combined with an optimal drying device, was performed and optimized sampling and analysis parameters were determined. The assessment of uncertainties attests of quantitative measurements for 5 of the 6 RSCs (EM, DMS, IPM, TBM, DES) with relative expanded uncertainties less than 33 % with storage in freeze during 7 days. Only semi-quantitative measurements could be considered for MM with a global uncertainty estimated to 48 %, storage contributing for a half.

Keywords: Reduced Sulfur Compounds, Drying system, TD-GC/FID/FPD, Measurement uncertainty, Active sampling, *S-Sorbent Tube*₄₅₀

²³ Provisional name

II.1. Introduction

The interest of sulfur compounds is growing because of their well-known bad smell, toxicity (Shusterman. 1999; Radon, Schulze et al. 2007; Aatamila, Verkasalo et al. 2011), reactive properties (Jee and Tao 2006) and their role on atmospheric chemistry (Wu, Feng et al. 2006). Indeed, people are directly exposed to anthropic and biogenic odorous pollution coming from industries (pulp and paper, waste treatment, animal feeding ...), landfills, sewages, or oceans and forests (Song, Shon et al. 2007; Jardine, Yanez-Serrano et al. 2015; Agapiou, Vamvakari et al. 2016, Gomez, Lohmann et al. 2016; Jang, Park et al. 2016). Hydrogen sulfide (H₂S), carbon disulfide (CS₂), carbonyl sulfide (COS), methylmercaptan (MM), dimethylsulfide (DMS) and dimethyldisulfide (DMDS) are the most abundant sulfur compounds in ambient air with concentrations ranging between 0.1 and hundreds of ppb depending on the distance to the emission source (Ras, Borrull et al. 2008; Pal, Kim et al. 2009; Kabir and Kim 2012). Sampling and analysis of RSCs in environmental matrices is a complex challenge: (i) due to their low concentrations in ambient air involving a preconcentration step on sampling supports as sorbent; (ii) due to potential interference species such as water (i.e. air humidity) or other hydrocarbon compounds leading to high uncertainties on sulfur measurements. The literature is often focused on selecting the best sorbent for the RSCs sampling and recognized Tenax TA[®] as the most suitable (Sunesson, Nilsson et al. 1995; Mochalski, Wzorek et al. 2009; Brown, van der Veen et al. 2015). Nevertheless, with active sampling on Tenax TA[®] cartridges, a recent study demonstrates that only qualitative measurements could be considered for MM and uncertainties on heavier sulfur compound concentrations can reach 60 to 120 % depending on compounds (Merlen, Verrielle et al. 2017). This work shows that the conditions used for sorbent tube storage (duration and temperature) have a crucial impact on measurement and highlights air humidity as the main source of interference supposing to reduce the sorbent capacity and to increase sorbent surface reactivity. That imposes small sample volumes (constraining detection limits) and low temperature storage. To overcome these difficulties, some studies are dedicated to the selection of a suitable sorbent which allows quantitative sampling of MM, higher sample volumes and ambient temperature storage for selected RSCs. Andersen et al. (2012) studied the adsorption of around 100 ppb of MM on three different sorbents: SilicaGel, Tenax TA[®], Carbon Molecular Sieve and on a multi-sorbent bed Tenax TA[®] - Carbon Molecular Sieve. They showed a higher adsorption of 10 and 25 % on SilicaGel than respectively on Carbon Molecular Sieve and Tenax TA[®] (Andersen, Hansen et al. 2012). Devai et al. (1996) tested the MM adsorption on 40 commercial sorbents (simple and multi-bed) and highlighted similar conclusions. They explained also that the SilicaGel adsorption capacity

decreases by half with the presence of humidity in the mixture (Devai and Delaune 1996). According to these studies, RSCs active sampling could be improved by changing the sorbent but the use of a drying system is still inescapable. The various reported devices to reduce the humidity before sampling are drying agents (CaCl_2 , MgSO_4), cold traps (Peltier cooling system or Cryogenic trap), Nafion dryers or also mixing dry air with the humid sample stream (Karbiwnyk, Mills et al. 2002; Nielsen and Jonsson 2002; Roukos, Plaisance et al. 2009; Son, Lee et al. 2013; Liu, Mu et al. 2016).

This work investigates the sampling performances of *S-Sorbent Tube₄₅₀*, containing 450 mg of a silica material obtained by sol-gel process and developed by TERA ENVIRONNEMENT, but also propose the best sampling practices for active RSCs sampling using this type of cartridges. Firstly, five humidity reducing methods are compared on criteria like water removal capacity and sample integrity preservation. Then, optimized sampling parameters (volume, sampling rate) are proposed and a global uncertainty calculation is assessed based on analytical performances and storage biases. Finally, Tenax TA® and *S-Sorbent Tube₄₅₀* method performances are compared: breakthrough volumes, detection limits and global relative uncertainties.

II.2. Materials and methods

II.2.1. Preparation of gaseous sulfur samples and sampling tubes

A certified cylinder ($\pm 5\%$) of primary standard of RSCs (Praxair, France) was used. Standard was made in pure nitrogen at about 1 ppm of each following compounds: methylmercaptan (MM), ethylmercaptan (EM), isopropylmercaptan (IPM), tertbutylmercaptan (TBM), dimethylsulfide (DMS) and diethylsulfide (DES). These compounds collect linear and ramified sulfurs, mercaptans compounds and some compounds found in ambient air.

The basic properties (chemical formula, molecular weight, concentration in cylinder and odor threshold) of all these RSCs are summarized in Table II - 6. In order to prepare working standards (from 1 to 40 ppb), the primary standard gas was mixed with the selected matrix gas (dry or wet air). Then, RSCs were sampled on *S-Sorbent Tube₄₅₀*²⁴ provided by TERA Environnement and Sulfinert® sampling tubes (89 mm length, 6.4 mm outer diameter, 5 mm internal diameter) (Markes, Ref. : CO-CXXX-0000) packed with 250 mg of Tenax TA® (60 - 80 mesh, SigmaAldrich, Ref.: 11982).

²⁴ Since the sampling device is the subject of a patent, no details other than the commercial name will be mentioned in this manuscript

Table II - 6: Properties of sulfur compounds investigated in this study

	Chemical formula	CAS number	Molecular weight (g mol ⁻¹)	Concentration in primary standard (ppm)	Odors threshold (ppb) (Devos. 1990; Nagata and Takeuchi 2003)
Methylmercaptan (MM)	CH ₃ SH	74-93-1	48.1	0.81 ± 0.04	0.1 - 2
Ethylmercaptan (EM)	C ₂ H ₅ -SH	75-08-1	62.1	1.15 ± 0.06	0.03 - 3
Dimethylsulfide (DMS)	CH ₃ -S-CH ₃	75-18-3	62.1	1.19 ± 0.06	2.2 - 3
Isopropylmercaptan (IPM)	C ₃ H ₇ -SH	75-33-2	76.1	0.82 ± 0.04	0.02 - 1.1
Tertbutylmercaptan (TBM)	C ₄ H ₉ -SH	75-66-1	90.1	0.96 ± 0.05	0.03 - 1.3
Diethylsulfide (DES)	C ₂ H ₅ -S-C ₂ H ₅	352-93-2	90.2	0.95 ± 0.05	0.03

II.2.2. Analytical instrumentation

RSCs were quantified using a gas chromatograph (Clarus 580 model, Perkin Elmer) equipped with a dual detection system: a flame photometric detector (FPD, Perkin Elmer) and a flame ionization detector (FID) and coupled to an automated thermo-desorber unit (ATD Turbo Matrix 400, Perkin Elmer).

The thermo-desorber method is divided in two steps: (i) sulfur analytes are desorbed of the sampling cartridge and refocused within the cold trap of the thermo-desorber packed with the appropriate sorbent at 10 °C by a Peltier system, then (ii) the cold trap is quickly heated allowing the injection of analytes (splitless) into a capillary column via a transfer line (maintained at 200 °C). Chromatographic separation of RSCs on a RTX-1 column (105 m × 0.53 mm i.d. and 3 μm film thickness; Restek) is obtained by a thermal gradient at a column flow rate of 7.2 mL min⁻¹. Sulfur analytes are split in equal amount between the two detector systems. To allow an easy comparison of the FPD responses among different compounds, the peak areas of all RSCs are integrated in the linear mode with a square root function. Details of experimental setups are provided in Table II - 7.

Table II - 7: Operating conditions of thermal desorption unit and TD-GC/FID/FPD system for the RSCs analysis employed in this study

Parameters		
Thermal desorption unity	First Desorption flow	40 mL min ⁻¹
	Split ratio	splitless
	First Desorption temperature	250°C
	Second Desorption flow	7.2 mL min ⁻¹
	Split ratio	splitless
Oven	Cold trap temperature	Low: 10°C, high: 250°C
	Column	RTX 1 (105 m x 0.53 mm x 3 µm)
	Carrier gas	He, 7.2 mL min ⁻¹ 35 °C (10 min)
Detector FID	Oven temperature	150°C (5 °C min ⁻¹) 250 (15 °C min ⁻¹) (3 min)
	Detector temperature	250 °C
	Air flow	450 mL min ⁻¹
Detector FPD	Hydrogen flow	45 mL min ⁻¹
	Detector temperature	300 °C
	Air flow	80 mL min ⁻¹
	Hydrogen flow	70 mL min ⁻¹

II.2.3. Drying devices

Based on literature, five water removal devices were selected: (i) a Nafion® membrane provided by Perma Pure LLC (MD-050-48 Model); (ii) two desiccants: calcium chloride (CaCl₂) purchased from Sigma-Aldrich (CAS number: 10043-52-4, 30 mesh size) and Drierite® (CaSO₄) from Sigma Aldrich (CAS number : 7778-18-9, 8 mesh size) , around 10 g of drying agent were set in a 15 mL-glass-U-tube allowing the sample circulation through it; (iii) a cold trap consisting of a 50 mL-glass content maintained at -25 °C in a refrigerated circulator bath filled with bath fluid (Thermal, Julabo), and (iv) a dilution system for blending of the air sample with dry zero air, at a ratio of 30:70, before the sampling on cartridge. To compare their efficiency, a working sample was prepared at around 40 ppb and at three relative humidity levels (25, 55 and 85 % at 23 °C), dried with the previous selected devices and collected on *S-Sorbent Tube*₄₅₀ (5 replicates for each system) at a flow rate of 10 mL min⁻¹ during 10 min. These conditions of sampling were selected to avoid a potential breakthrough. The sample relative humidity was measured before and after the drying step using a humidity sensor probe (EL-USB-2-LCD+, EasyLog USB).

II.3. Results and discussion

II.3.1. Comparison of the efficiency of the selected drying systems

The five drying systems were compared to each other according to the efficiency on water removal but also depending on the preservation of the sample integrity. This point was evaluated comparing the mass of RSCs collected on cartridges after the sampling of dry and dried mixtures.

As shown in Table II - 8, the cold trap, the Nafion® membrane and the CaCl₂ desiccant device allow the best water removal regardless of relative humidity of the sample (residual humidity lower than 10 %). Consistently, with the dilution system, the residual humidity of the dried sample depends on the dilution factor applied.

Table II - 8: Efficiency of the five drying device studied

Drying device	Average (N=5) – Residual relative humidity (%)		
	RH = 25 %	RH = 55 %	RH = 85 %
Cold trap	5 %	5 %	7 %
Nafion® membrane	5 %	7 %	5 %
Desiccants	CaCl ₂	5 %	7 %
	Drierite®	11 %	17 %
Dilution system	9 %	18 %	31 %

Figure II - 10 shows the relative mass losses of the 6 RSCs (mean measurements over 5 cartridges) consecutively to the drying treatment applied before the sampling step. Considering the variability of the measurements (between 1 to 7 %), there are not significant losses (no more than 10 %) with the use of the cold trap or the sample dilution with dry air, whereas higher losses are noticed for desiccants and more especially for the Drierite® with a maximal loss around 40 % for all the mercaptans at RH = 85 %. The two desiccants don't show the same behavior. The Drierite® induces a loss of mercaptans concomitant with a production of sulfurs, and this conversion phenomenon is quite independent of the relative humidity. For example, at RH = 55 %, losses between 27 and 34 % of mercaptans are observed whereas productions between of 2 and 18 % of sulfurs are noticed. In that case, the conversion of mercaptans to sulfurs (and especially to DES) could be supposed. To confirm this assumption, it could be interesting to work on a unique mercaptan.

Furthermore, the CaCl₂ desiccant induces both mercaptans and sulfurs losses comprised between 6 and 20 %, independently of the relative humidity. Here, the adsorption of RSCs on the desiccant is rather assumed since mercaptans and sulfurs are lost in equal amounts and no heaviest sulfur compounds were significantly observed. The use of the Nafion® membrane causes variable losses in

function of the sulfur families studied. Increasing the relative humidity induced greater losses until 18 % for mercaptans and 9 % for sulfides at 85 % of relative humidity. This phenomenon could be due to mercaptans crossover through Nafion® membrane.

Some studies, in agreement with our work, highlighted losses of sulfur compounds and other VOCs with the use of Nafion® membranes estimated to maximal value of 32 % for MM (Haberhauer-Troyer, Rosenberg et al. 1999) or desiccants like CaCl₂ (Liu. 2016). Likewise, Roukos et al. (2009) recommended the dilution of humid mixture by 50 : 50 ratio with dry purified air for the active sampling of oxygenated compounds (Roukos, Plaisance et al. 2009). Son et al. (2013) compared two devices: a Nafion® membrane and a compact cold trap using a Peltier® cooling system maintained at - 30 °C. The comparison criteria were the water removal efficiency and the recovery rate for RSCs mixture at concentrations between 10 and 20 ppb of H₂S, MM, DMS, and DMDS and with relative humidity ranging from 50 to 100 % (Son, Lee et al. 2013). This study showed that the efficiency of Nafion® membrane depends on relative humidity and sampling flow. Maximal losses of 10 % were determined for this drying system. Moreover, no significant losses were noticed for the cold trap (less than 3 %).

Therefore, the cold trap (at - 25 °C) and the dilution system appear to be the best solutions to guarantee a quantitative RSCs sampling whatever the relative humidity of the sample flow. The dilution system requires lower analytical detection limits and dry air supply while the cold trap is difficult to set up on field due to power supply. The Nafion® membrane is not appropriate to mercaptan measurements and requires also a dry air supply. So, the CaCl₂ desiccant seems to be the best compromise to remove the humidity without causing enormous sulfur losses in the case of an active sampling on sorbent cartridge in the field.

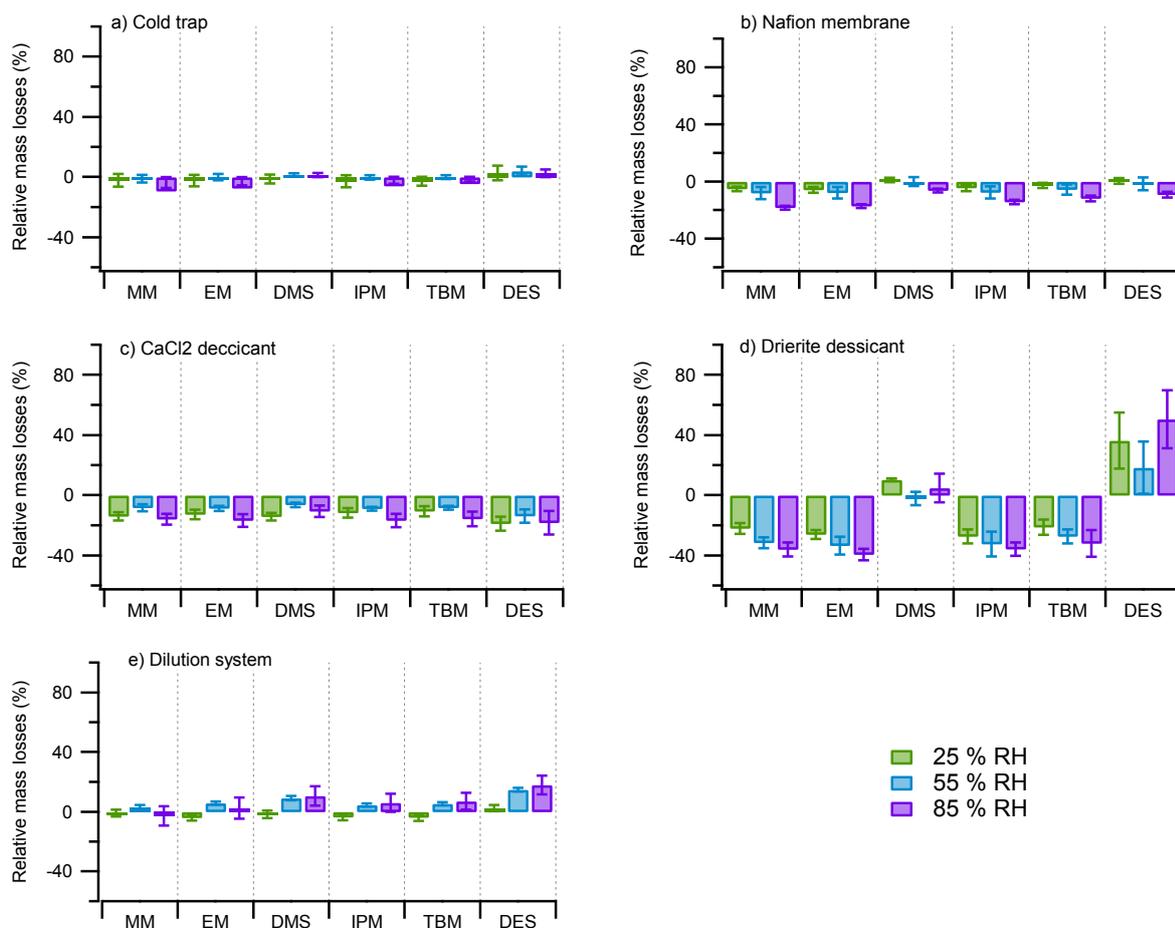


Figure II - 10: Comparison of RSCs collected masses (N = 5; based on FPD signal) after the sampling of 100 mL of dry and dried samples (for five drying systems: a) Cold trap, b) Nafion® membrane, c) CaCl₂ desiccant, d) Drierite® desiccant and e) dilution system. Initial relative humidity of samples: 25 %, 55 % and 85 % at 23 °C. Concentrations of the RSCs compounds were around 40 ppb

II.3.2. Determination of the optimized sampling parameters

Breakthrough volume data is important to assure a quantitative sampling. This value is used for the proper selection of the sampling parameters. For a particular sorbent, it depends on the sampling flow, the concentration and the humidity of the sample (Harper. 2000; Lopez, Batlle et al. 2007; Ahn, Kim et al. 2016; Vellingiri, Kim et al. 2016).

In this work, an optimized sampling flow was set before determination of the breakthrough volume from a RSCs mixture at a concentration of 20 ppb and HR = 75 %. For the complete qualification of the method, a trap of CaCl₂, as describe above was used to reduce the relative humidity below 10 %. Figure II - 11 (a to f) shows the evolution of FID sulfur response in function of the sampling flow ranging from 10 mL min⁻¹ to 200 mL min⁻¹. The FPD signals were not used because they are saturated with these relatively high concentrations. For the MM, there is a linearity break of the curve at a flow

rate higher than 100 mL min^{-1} . This imposes to make breakthrough experiments at a maximal flow rate of 80 mL min^{-1} (security margin of 20 %). For the others RSCs, the linearity was checked until a sampling flow rate of 200 mL min^{-1} .

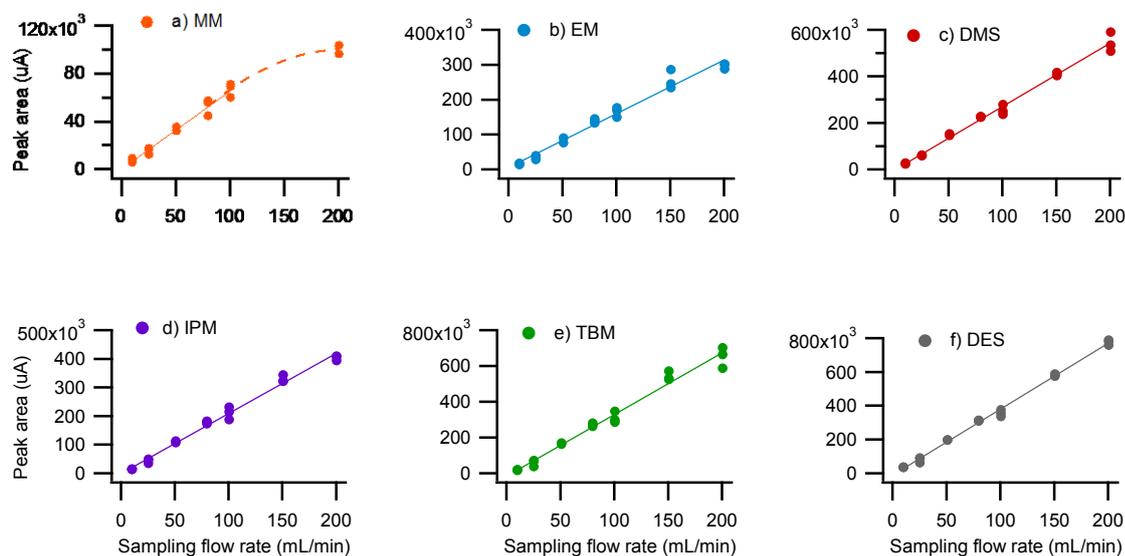


Figure II - 11: Influence of sampling flow on RSCs adsorption on *S-Sorbent Tube*₄₅₀ analyzed by TD-GC/FID. Sampling flow vs peak area value in Figure a) to f) for a 20-ppb-75%HR- RSCs dried sample

The breakthrough curves (Figure II - 12) were established by varying the sampling volumes from 400 to 3200 mL for each targeted compound. Again, MM is the only sulfur compound for which a linearity break is noticed on breakthrough curve, at about 2 L. A 2L-sampling of sulfur mixture was carried out with two cartridges in series. The second one is used as guard cartridge. Few MM amounts corresponding to 0.5 % of the mass collected on the first cartridge were observed on the guard cartridge. Therefore, in order to obtain a quantitative measurement for all the targeted sulfur compounds, a sampling duration of 25 minutes at a flow rate of 80 mL min^{-1} (volume = 2 L) is advised with CaCl_2 trap drying system.

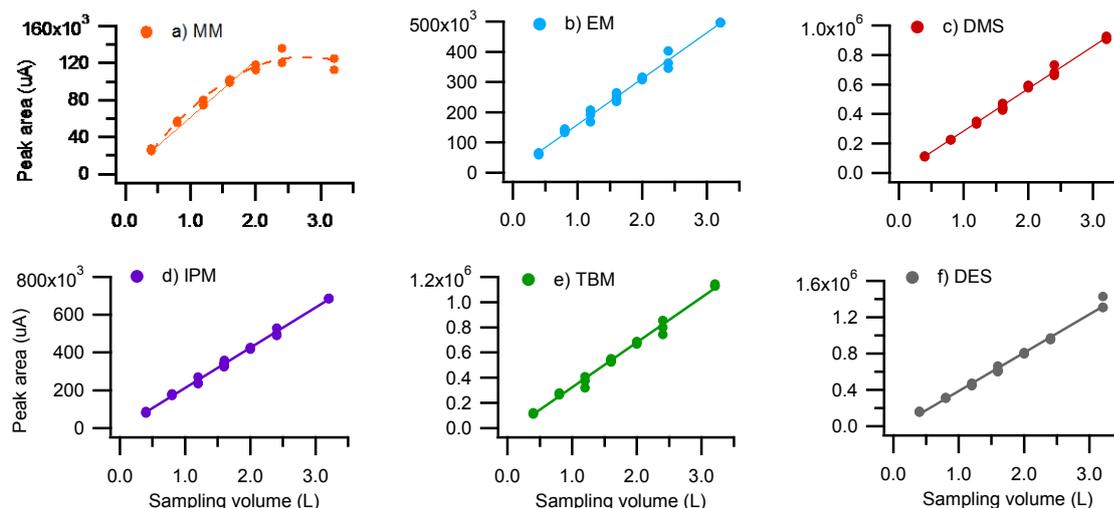


Figure II - 12: Influence of sampling volume on RSCs adsorption on *S-Sorbent Tube*₄₅₀ analyzed by TD/GC/FID. Sampling flow vs peak area value in Figure a) to f) for a 20-ppb-75%RH- RSCs dried samples with CaCl₂

II.3.3. Analytical performances

The analytical performances (detection limit, precision and linearity) were determined for the both detector (FID and FPD) by using the optimized sampling parameters (2 L) and a 75 % RH dried mixtures with CaCl₂ trap. Detection limits were defined as signal-to-noise ratios of 3 based on 500 ppt and 1 ppb mixture analysis and the relative standard deviation (RSD) was calculated on 8 consecutive analysis of RSCs mixtures with concentration corresponding to about 10 times the detection limit (i.e. around 1.5 ppb). The linearity was checked through the analysis of samples at five levels of concentration (0.5 - 20 ppb). "Blank cartridges" were made from sampling of only dry nitrogen. Their analyses resulted in near zero responses so all the patterns in Figure II - 13 were forced to zero. Table II - 9 shows RSD and detection limits of the analytical system for each sulfur compounds studied. The linearity curves (peak areas versus ng per tube) are illustrated in Figure II - 13.

Apart for TBM and DES, the FPD detector shows detection limits about 2 or 3 times less than FID. For TBM and DES, detection limits are in the same range of magnitude. Indeed, detection limits vary from 200 to 786 ppt for FID, whereas they range between 155 to 341 ppt for FPD (Table II - 9). These FID detections limits aren't in concordance with previous reported results (Merlen, Verrielle et al. 2017). Actually, these detection limits take into account the presence of many interfering species on *S-Sorbent Tube*₄₅₀. The presence of these interferents has a big influence on baseline stability of the FID chromatograms and generates incorrect results. So, considering the bad selectivity of FID detector demonstrates in the literature (Wardencki and Zygmunt 1991; Merlen, Verrielle et al. 2017), it is advice to set-up a specific detector as a FPD for best results on RSCs.

Table II - 9: Equation of linearity curves, detection limits (in ng, $\mu\text{g m}^{-3}$ and ppt, corresponding to a sampling volume of 2 L) and repeatability of measurements (RSD on 8 samples in %) for RSCs considering FID and FPD signals

Compounds	GC/FID				GC/FPD				Repeatability			
	Linearity equation	LD (ng)	LD (ppt)	LD ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Linearity equation	LD (ng)	LD (ppt)	LD ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Mass on cartridge (ng)	Concentration (ppb)	RSD for GC/FID (%)	RSD for GC/FPD (%)
MM	1898 x	1.2	295	0.6	42 x	0.7	172	0.3	4.9	1.2	8.1	7.1
EM	2961 x	4.1	786	2.0	31.7 x	1.3	259	0.7	8.9	1.7	8.3	7.9
DMS	5064 x	1.4	266	0.7	54.4 x	0.6	110	0.3	9.2	1.8	4.9	1.4
IPM	4172 x	3.1	491	1.6	29.1 x	1.6	256	0.8	7.8	1.2	4.8	4.9
TBM	5314 x	3.2	429	1.6	24.0 x	2.6	342	1.3	10.8	1.4	4.7	4.6
DES	5534 x	1.5	200	0.7	29.6 x	1.2	155	0.6	10.7	1.4	4.6	4.1

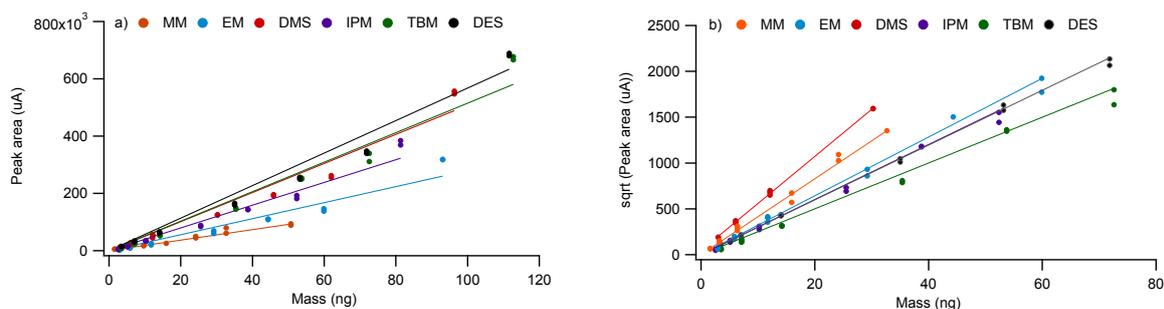


Figure II - 13: RSCs calibrations curves of the dual detection system: in a) TD-GC/FID, in b): TD-GC/FPD

II.3.4. RSCs storage of *S-Sorbent Tube*₄₅₀

The stability of the targeted compounds retained on *S-Sorbent Tube*₄₅₀ was studied to ensure the preservation of RSCs between the sampling and the analysis. For this, a 3 ppb-RSCs 75% RH dried mixture was sampled on 7 cartridges that have been stored during 7 days in 2 different conditions: at ambient temperature ($T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$) and in freezer ($T < - 21 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Also, 7 other cartridges were sampled and analyzed immediately after the sampling.

The recovery rate (RR) was calculated with help of equation below. This parameter varies depending on the compound and the storage conditions applied.

$$RR (\%) = 100 - \frac{(R_{ref} - R_{exp})}{R_{ref}} \quad \text{(Equation II - 13)}$$

with R_{ref} : response of a RSC sampled and immediately analyzed and R_{exp} : response of a RSC obtained after analysis of cartridge stored during 7 days

Actually for the lightest compounds (MM, EM), the worst recovery rate is found for a storage at ambient temperature (around 45 %), whereas the best recovery is found for a storage in freezer (between 69 and 82 %) (Table II - 10). For the other compounds, losses between 3 and 31 % were observed with storage at ambient temperature but recovery rates are still better with storage in freezer (between 86 to 98 %). Nevertheless, the best storage conditions still imply a loss until 31 % for the lightest compounds after 7 days of storage.

Additional experiments were conducted to check if the loss of the lightest compounds is caused by conversion in heaviest compounds or by diffusion. Storage in ambient temperature, during seven days of only MM or only DMS sampled on *S-Sorbent Tube*₄₅₀ was carried out. A conversion of MM in

other sulfur compounds heavier than DES was observed whereas any conversion of DMS was noticed. These results are in concordance with the literature. Indeed, different studies showed the conversion of MM in dimethyldisulfide (DMDS) during the storage period of cartridges filled with other sorbents (Tenax TA®/Molecular Sieve) (Lestremau, Andersson et al. 2004; Andersen, Hansen et al. 2012). According to the literature, the freezer storage is generally advised to assure quantitative measurements of RSCs (Haberhauer-Troyer, Rosenberg et al. 1999; Mariné, Pedrouzo et al. 2012; Borrás, Tortajada-Genaro et al. 2016).

Table II - 10: Recovery rates of RSCs (%) after 7 days of storage at ambient temperature (23°C) or in freezer (-21°C) (calculated from FPD signals)

Compounds	Average mass per tube (ng)	Recovery for ambient storage (%),		Recovery for freezer storage (%), N	
		N = 7		= 8	
MM	9.7	46		69	
EM	17.8	47		82	
DMS	18.4	69		86	
IPM	15.5	70		92	
TBM	21.5	89		93	
DES	21.3	96		98	

II.3.5. Uncertainties assessment for active sampling of sulfur compounds with *S-Sorbent Tube*₄₅₀

The complete assessment of performances of the measurement method takes into account uncertainties coming from the sampling and analysis steps. This kind of uncertainties assessment (for active sampling on sorbent tubes) is described in details elsewhere (Merlen, Verrielle et al. 2017). This uncertainty calculation includes two terms: a term related to analytical parameters ($u^2(C_{analytical})$) containing the uncertainty measurement of the mass of each RSCs trapped in the cartridge (lack-of-fit of calibration curve, analytical repeatability, standards used, drift between calibrations) and the desorption efficiency, and another term associated to sampling parameters ($u^2(C_{sampling})$) with uncertainties on sampled volume and storage. The expanded uncertainty of RSCs, $U(C)$, was determined with a level of confidence of 95 %, using a coverage factor $k = 2$ (Equation II - 14).

$$U(C) = k \times \sqrt{u^2(C)} = 2 \times \sqrt{u^2(C)} = 2 \times \sqrt{u^2(C_{analytical}) + u^2(C_{sampling})} \quad \text{(Equation II - 14)}$$

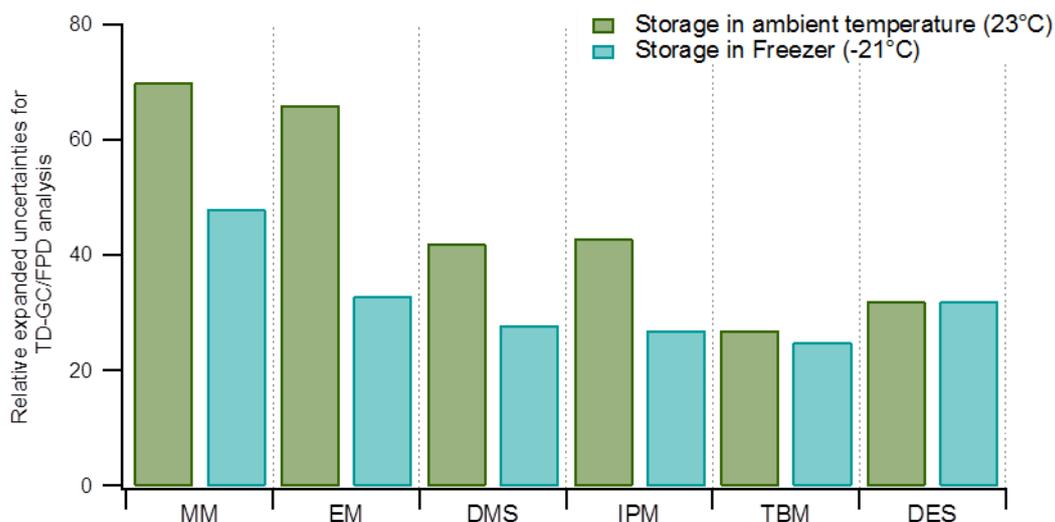


Figure II - 14: Relative expanded uncertainties (U(C)/C) obtained for TD-GC/FPD analysis of RSCs – 75 % RH sampled with drying device on *S-Sorbent Tube*₄₅₀. Green bars are for storage at ambient temperature; Blue bars for storage in freezer

Relative expanded uncertainties of humid RSCs mixtures sampled on *S-Sorbent Tube*₄₅₀ were defined between 27 and 70 % for 7-days storage at ambient temperature (Figure II - 14). For 7-days storage in freezer, relative expanded uncertainties were estimated to a maximal value of 47 % for the lightest compound: MM enabling a semi-quantitative measurement of this compound. For the other targeted compounds, a quantitative measurement is possible with relative expanded uncertainties lower than 30 %. The relative contributions of analytical and sampling parameters were defined according to Equation II - 15 and were illustrated in Figure II - 15.

$$\text{Contribution (\%)} = \frac{u^2_{\text{parameter}}}{u^2(C)} \quad \text{(Equation II - 15)}$$

For the lightest compounds (MM, EM and DMS), the relative expanded uncertainties are led by the sampling parameters and more especially the storage with 50 to 60 % of relative contribution. For the other compounds (IPM, TBM and DES), the relative expanded uncertainties are mainly due to analytical parameters (mass and desorption) with a relative contribution between 60 to 90 %.

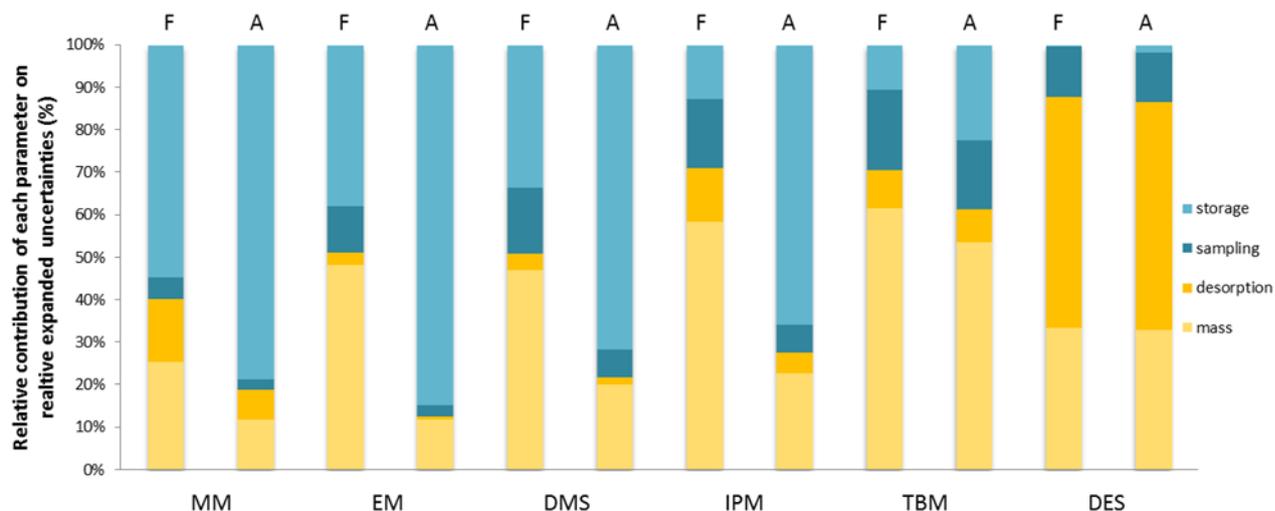


Figure II - 15: Relative contribution of analytical (yellow bars) and sampling (blue bars) parameters in relative expanded uncertainties for RSCs obtained for TD-GC/FPD system. Bars labeled “F” are for contribution with storage in freezer and bars labeled “A” at ambient temperature

II.3.6. Comparison of the performances of two different sampling methods: Tenax TA[®] tube and *S-Sorbent Tube*₄₅₀

The performances of the Tenax TA[®] sampling method reported in (Merlen, Verrielle et al. 2017) are compared to those of the *S-Sorbent Tube*₄₅₀ sampling method described in this paper. Breakthrough volumes, detection limits and relative expanded uncertainties are considered. Nevertheless, these performances are not strictly comparable since Tenax TA[®] method is related to dry nitrogen sampling while *S-Sorbent Tube*₄₅₀ method is related to dried air sampling. The *S-Sorbent Tube*₄₅₀ coupled to a drying device allows a quantitative sampling of all targeted sulfur compounds (even MM contrary to Tenax TA[®]), in conditions of humidity until 75 % of RH, with a breakthrough volume of 2 L (4 times more than for the Tenax TA[®]). This enables to obtain detection limits smaller than odor thresholds (i.e. below 1 ppb, Table II - 11). Moreover, the use of the *S-Sorbent Tube*₄₅₀ reduces by at least a factor 2 the relative expanded uncertainties. Nevertheless, this new sampling device generates many interfering spikes on FID chromatogram, making interpretation of the results difficult.

Table II - 11: Performances of Tenax TA® and *S-Sorbent Tube*₄₅₀ sampling methods

	Tenax TA® (Merlen, Verrielle et al. 2017)	<i>S-Sorbent Tube</i> ₄₅₀ (This study)
Sample dilution matrix	Dry Nitrogen	Humid air at RH = 75%
Breakthrough volume (L)	0.5 L (25 mL min ⁻¹ , 20 min)	2 L (80 mL min ⁻¹ , 25 min)
FPD detection limits (ppt)	MM : - EM : 467 DES : 603	MM : 172 EM : 259 DES : 155
Relative expanded uncertainties with storage in freezer (%):	MM : - EM : 73 % DES : 59 %	MM : 48 % EM : 33 % DES : 32 %

II.4. Conclusion

The quantification of sulfur compounds in ambient air is a challenging subject considering the lot of difficulties in sampling and storage. Several methods are usually used for the RSCs quantification (canister, bag, or sorbent support). According to the trace amounts of sulfur compounds in the environment, the use of a sorbent appears as the most appropriate method. The literature highlights Tenax TA® as the best sorbent but omitting to take into account some parameters like storage and presence of interference species in the sample. In this study, a new sampling method was defined and completely assessed.

After selection of *S-Sorbent Tube*₄₅₀, a CaCl₂ trap was defined as the best compromise to remove humidity present in ambient air. This device does not require gas or electric supply and can be easily set-up on-field. A complete qualification was made for 6 targeted sulfur compounds. For five of them (EM, DMS, IPM, TBM, DES), this method allows a quantitative measurement at ppb level for a sampling of 2 L (80 mL min⁻¹ during 25 minutes) and with relative expanded uncertainty less than 30 %. Only a semi-quantitative measurement is considered for the lightest compound (MM) with a relative expanded uncertainty estimated to 48 %; the storage contributing to 50 % of this value. The on-line measurement (i.e. without any storage of the sample) still remains the unique solution to quantify MM.

Les travaux de ce deuxième chapitre ont présenté la mise en œuvre de deux méthodes chromatographiques off-line pour la mesure des composés soufrés présents dans l'air ambiant.

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à statuer sur la question de l'utilisation du Tenax TA®, souvent présenté dans la littérature comme l'adsorbant le plus adéquat pour la mesure des composés ciblés. Ce fondement est établi généralement à partir de l'étude du pouvoir de rétention d'un adsorbant au regard d'autres dans des conditions opératoires ne permettant pas de rendre compte de l'effet de paramètres environnementaux pouvant induire de nombreux biais sur les mesures effectuées. Aussi ici, la qualification de la méthode a été réalisée d'une part dans des conditions simples (matrice azote, sans humidité) afin d'optimiser les phases d'échantillonnage et d'analyse et d'obtenir des performances notamment des limites de détection en deçà de la ppb, en corrélation avec les seuils olfactifs, une bonne répétabilité en dessous de 10 % et une large gamme de mesure jusque 250 ppb grâce à la double détection (FID/FPD). L'utilisation du Tenax TA® comme support d'adsorption permet une mesure semi-quantitative des composés soufrés les plus retrouvés dans l'air ambiant c'est-à-dire le EM, DMS, IPM, TBM et le DES et une mesure qualitative du MM avec comme principaux biais la présence de l'humidité et la mauvaise conservation des échantillons.

La seconde étude menée a mis en œuvre un nouvel adsorbant développé au sein du laboratoire à partir d'un matériau breveté. Équipant le système de thermodésorption de la chaîne analytique ainsi que le support de prélèvement des composés soufrés, ce nouvel adsorbant a permis l'amélioration des performances de la chaîne analytique après optimisation de la phase d'échantillonnage (volume de prélèvement multiplié par 4 par rapport au Tenax TA®) dans des conditions proches des conditions opérationnelles sur le terrain. Ce travail a présenté également une solution de réduction de l'humidité de l'échantillon (piège composé de CaCl₂) pouvant être déployé sur le terrain de manière rapide et simple. Le développement de cette méthode a abouti sur le calcul d'incertitude de mesure conduisant à une mesure quantitative de tous les composés soufrés étudiés mis à part le méthylmercaptan pour qui une mesure semi-quantitative est possible.

Pour ce dernier composé, seule une mesure chromatographique on-line permettrait d'atteindre les objectifs fixés.

CHAPITRE III

DEVELOPPEMENT DE METHODES ON-LINE POUR LA MESURE EN TEMPS REEL DES COMPOSES SOUFRES DANS L'AIR AMBIANT

Les méthodes chromatographiques off-line développées et présentées dans le chapitre précédent permettent l'évaluation des concentrations en composés soufrés. L'utilisation visée principalement dans ce cas est de pouvoir procéder à l'estimation de la représentation spatiale des niveaux de concentration. Les durées de prélèvement relativement courtes (< 30 minutes) sont également compatibles avec une utilisation pour un suivi temporel des teneurs. Néanmoins, il semble délicat de mettre en œuvre ces dispositifs sur des périodes de temps longues (> 8 heures) compte-tenu des contraintes associées à la mise en place et à la conservation des préleveurs. C'est pourquoi, il est apparu nécessaire de disposer de moyens de mesures permettant un suivi en temps réel des concentrations en composés ciblés sur des périodes de temps plus longues permettant par exemple de qualifier les environnements complexes (contribution de plusieurs émetteurs sur une zone géographique par exemple).

Ce troisième chapitre est donc dédié au développement de moyens de mesures on-line pour la détermination des concentrations en composés soufrés dans l'air ambiant. Dans un premier temps, une méthode chromatographique on-line adaptée d'un dispositif de laboratoire a été mise en œuvre. L'adsorbant constituant le piège de préconcentration a été choisi au regard des expérimentations présentées pour les méthodes off-line au chapitre précédent. Le choix s'est porté sur l'adsorbant breveté obtenu par voie Sol-gel et qui a permis d'améliorer les paramètres d'échantillonnage et les performances analytiques. La qualification complète de ce dispositif d'analyse (détermination du volume de perçage, performances analytiques) a donc été réalisée dans des conditions proches de celles retrouvées dans l'air ambiant (température, humidité relative) pour un mélange de sept composés soufrés (MM, EM, DMS, IPM, TBM, DES et CS₂). Afin de réduire les interactions entre les composés soufrés et la présence d'humidité dans l'air, un système de séchage de l'échantillon a été mis en œuvre selon les préconisations mentionnées dans la seconde partie du chapitre II. Cette méthode a ensuite été évaluée au travers d'un calcul d'incertitude. Pour finir, ce dispositif a pu être mis en place durant une campagne de mesure réalisée dans le Nord de la France sur un site en proximité industrielle pour lequel des nuisances olfactives sont régulièrement répertoriées (jury de nez, plaintes, etc.).

Ces travaux sont présentés sous la forme d'un article scientifique qui sera soumis dans la revue Atmospheric Environment une fois que le brevet concernant la préparation du nouvel adsorbant aura été déposé auprès de l'INPI. Cet article comme les précédents est présenté ici dans sa version anglaise.

Le dispositif développé reste cependant encombrant et délicat à mettre en œuvre sur le terrain, c’est pourquoi dans la seconde partie de ce chapitre nous présentons le développement et la qualification d’une méthode chromatographique on-line compacte couplée à un détecteur spécifique aux composés soufrés de type PFPD (plus grande sensibilité que le détecteur FPD). Comme précédemment, la première étape s’est portée sur le choix de l’adsorbant constitutif du piège de préconcentration. Cette fois, le Tenax TA® a été choisi dans un premier temps afin de déterminer les caractéristiques de base du système au regard des méthodes on-line et off-line couramment utilisées dans la littérature. La qualification de la méthode a été réalisée sur une démarche similaire à celle présentée précédemment (i.e. optimisation des paramètres d’échantillonnage, détermination des performances analytiques) pour un mélange de six composés soufrés : MM, EM, DMS, IPM, TBM, DES. Cette qualification a été réalisée dans le but de pouvoir étudier l’influence d’interférents potentiels comme l’humidité.

L’amélioration des conditions d’échantillonnage ainsi que des performances analytiques par l’utilisation du nouvel adsorbant développé n’a pu être achevée notamment due aux nombreuses problématiques rencontrées durant la mise en œuvre de cet analyseur. Ce dernier système n’a donc pu être qualifié sur le terrain.

I. A FULLY ON-LINE AUTOMATED TRAP GC/FID/FPD METHOD FOR THE QUANTIFICATION OF REDUCED SULFUR COMPOUNDS (RSCs) IN AMBIENT AIR: DEVELOPMENT AND USE ON-FIELD

Merlen Cécilia^{a,b,c}, Verrièle Marie^{*a,b}, Crunaire Sabine^{a,b}, Ricard Vincent^c, Kaluzny Pascal^c, Locoge Nadine^{a,b}

^aIMT Lille Douai, Institut Mines Télécom, Département SAGE, F-59508 Douai France

^bUniversité de Lille, F-59000 Lille, France

^cTERA Environnement, 628 rue Charles de Gaulle, 38920 Crolles, France

*Corresponding author: marie.verriele@imt-lille-douai.fr

ABSTRACT

An on-line method using a new sorbent for preconcentration step (*S-Sorbent trap*) and gas chromatography (GC) with a double detection system FID/FPD (Flame Ionization Detector/Flame Photometric Detector) has been developed and validated for the determination of ambient air sulfur compound concentrations (methylmercaptan, ethylmercaptan, dimethylsulfide, isopropylmercaptan,

tertbutylmercaptan, diethylsulfide and carbon disulfide). Qualification was made from mixtures produced in air with 75 % of relative humidity. However, before analysis the sample is dried and a residual humidity below 5 % is obtained by the use of a cold trap maintained at - 25 °C in a refrigerated circulator. Depending on the compound, an optimized sampling volume of 1.2 L allowed detection limit ranging from 90 to 400 ppt and repeatability between 1.3 and 6 %. The concentration measurements until 6 ppb are permitted for all compounds except for CS₂ for which only 0.3 L sampling are quantitative. For the other targeted compounds, global relative expanded uncertainties under 25 % are in agreement with prerequisites of quantitative measurements in ambient air. The method was set-up during a one-month field campaign in the surrounding of a large industrial area (Jan-Feb 2017). Maximum atmospheric concentrations of CS₂ and DMS were respectively 2.5 ppb and 200 ppt. The overall results of this study suggest that the developed analytical method may be applied to the determination of sulfur compounds in complex ambient air even under ppb-level.

Keywords: Reduced Sulfur Compound (RSCs), TD-GC/FID/FPD, Measurement uncertainty, On-line active sampling, Environmental analysis, on-line gas chromatography, *S-Sorbent trap*

I.1. Introduction

Sulfur compounds are well known for their malodorous, toxicity (Hayes, Stevenson et al. 2014) and reactive properties leading to the modification of sulfur cycle (formation of aerosols and sulfur dioxide, acid rain...) (Last. 1982; Song, Shon et al. 2009). Indeed, citizens are directly facing problems of bad odors especially because of the proximity of the residential and industrial areas with potential emitting sources like paper mills, refineries, animal processing plants or wastewater treatment plants. Sulfur compounds are perceived by the human nose at very low levels closed to the olfactory thresholds (around ppb levels) (Devos. 1990; Nagata and Takeuchi 2003). Numerous of measurement campaigns have been carried out around several emissions sites. Hydrogen sulfide (H₂S), carbon disulfide (CS₂), carbonyl sulfide (COS), methylmercaptan (MM), dimethylsulfide (DMS) and dimethyldisulfide (DMDS) are the most often compounds measured (Kim, Jeon et al. 2007; Susaya, Kim et al. 2011; Fang, Yang et al. 2012, Jo, Kim et al. 2015).

The literature points out gas chromatography and more particularly on-line gas chromatography for the qualification and quantification of sulfur compounds nearby industrial sources (Helmig. 1999; Willig, Lacorn et al. 2004). Coupled with a detector sensible to sulfur element such as Sulfur

Chemiluminescence Detector (SCD), Atomic Emission Detector (AED), Electron-Capture Detector (ECD) or Flame Photometric Detector (FPD), this analytical method allows an excellent separation capacity of complex mixture and a good specific detection of the targeted compounds (Wardencki. 2000). Nevertheless, it requires a preconcentration step on a sorbent like Tenax TA® which is recognized as the most suitable for RSC measurements (Brown, van der Veen et al. 2015). Others measurements techniques are used for RSC such as on-line mass spectrometers techniques (PTR/MS) or electronic noses (Pandey, Kim et al. 2012; Deshmukh, Jana et al. 2014; de Silveira Petrucci and Cardoso 2015), but they are subjected to interferences of different species (VOC, humidity) and could induce biases on sulfur mixture measurements.

The sampling on Tenax TA® sorbent causes significant uncertainties linked to humidity (Merlen, Verrielle et al. 2017). Moreover, the presence of humidity gives rise to the instability of the chromatographic system. Recent studies suggest the use of a cold trap, more convenient to reduce humidity of ambient air in comparison with other drying devices (Nafion dryer, desiccants) (Son, Lee et al. 2013; Merlen, Verrielle et al. (To be submitted)). Moreover, a study points out a new sorbent based on silica material to increase the adsorption capacity of sulfur compounds in comparison with Tenax TA®.

This paper focuses on the development of an on-line gas chromatography method with this new sorbent to enhance the sulfur compounds quantification. A complete assessment of sampling and analytical performances is presented as well as the results obtained during a short measurement campaign from 26 January to 21 February 2017 on a site closed to an industrial complex in the North of France.

I.2. Materials and methods

Analyses of RSCs are performed by an on-line automatic thermal desorption unit (ATD Turbo Matrix, Perkin Elmer) coupled with a capillary gas chromatography (GC) (Clarus 580 model, Perkin Elmer) equipped with a dual detection system: a Flame Photometric Detector (FPD) and a Flame Ionization Detector (FID).

Samples are concentrated on a cold trap (*S-Sorbent trap*) maintained at 10 °C by a Peltier cooling system. The cold trap is quickly heated (40 °C s^{-1}) at 250 °C and maintained at this temperature during 15 minutes, allowing the transfer of RSCs via a heated line (200 °C) and their injection (splitless mode) on the capillary column RTX-1 (105 m × 0.53 mm i.d. and 3 μm film thickness; Restek,

France) at a flow rate of 7.2 mL min⁻¹. A column temperature gradient ensures a good separation of the analytes contained in the complex sulfur mixture. Initial oven temperature of 35 °C is maintained for the first 10 minutes of the program. The oven temperature is then increased at a rate of 5 °C per minute to 150 °C, next programmed to 250 °C at a rate of 15 °C per minute and kept at 250 °C for 3 minutes. At the end of the column, the flow is splitted in equal amount between the two detectors (50 : 50). Other conditions for the GC analysis can be summarized as follows:

- (1) Carrier gas: He 7.2 mL min⁻¹ (30 psi),
- (2) Detector temperatures: FPD at 300 °C and FID at 250 °C;
- (3) Flow rates (mL min⁻¹) of FID detector: air: 450, H₂: 45; of FPD detector: air: 80, H₂: 70

To facilitate the calibration of RSC, the FPD signal is operated in the forced linear mode with the square root function on.

Two calibration standards (cylinders) made by Praxair (France) are used: a first one (A) containing 6 sulfur compounds: methylmercaptan (MM), ethylmercaptan (EM), isopropylmercaptan (IPM), tertbutylmercaptan (TBM), dimethylsulfide (DMS) and diethylsulfide (DES) at equiconcentrations (around 1 ppm certified at ± 5 %) in pure nitrogen and a second (B) containing only CS₂ at 0.80 ppm in pure nitrogen and certified at ± 5 %.

The overall properties (chemical formula, molecular weight, concentration in cylinder and odor threshold) of all these RSCs are summarized in Table III - 1.

A ambient air representative sulfur atmosphere is obtained diluting by a device equipped with mass flow controllers, these primary standards in humid air with relative humidity of about 75 % at 23 ± 2 °C. The complete qualification of the method is carried out in the air-conditioned lab with temperature maintained at 23 ± 2 °C.

According to the literature, to improve measurements of sulfur compounds in ambient air, it is necessary to reduce the level of humidity in the sample. A glass cold trap is used to selectively remove the water whilst maintaining sample integrity in comparison with other drying systems (Nafion membrane, desiccants, ...). This type of trap has previously been used for VOC and RSC analyses (Son , Lee et al. 2013; Merlen, Verrielle et al. (To be submitted)).

So a glass cold trap maintained at -25 °C in a refrigerated circulator bath filled (Ministat 240, Huber) with bath fluid (Thermofluid SiOil, M60.115/200.05, Huber) is used allowing to reduce relative humidity under 5 %. Moreover, because of the high reactivity of sulfur compounds with material

surfaces and to avoid losses, sampling lines are implemented with Sulfinert® tubing. The RSCs standards generation as well as the analytical device are shown schematically in the Figure III - 1.

Furthermore, a certified NPL (National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK) calibration standard containing a mixture of 30 C₂-C₁₀ VOCs at 4 ppb certified at ± 2 % was used to determine Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes (BTEX) responses during the field campaign. NPL standards were injected three times to check the retention times, repeatability (%) and response factors for each VOC.

Table III - 1: Properties of sulfur compounds investigated in this study

		Chemical formula	CAS number	Molecular weight (g mol ⁻¹)	Concentration (ppm)	Odor threshold (ppb) (Devos. 1990; Nagata and Takeuchi 2003)
Gas standard A	Methylmercaptan (MM)	CH ₃ SH	74-93-1	48.1	0.81 ± 0.04	0.1 - 2
	Ethylmercaptan (EM)	C ₂ H ₅ -SH	75-08-1	62.1	1.15 ± 0.06	0.03 - 3
	Dimethylsulfide (DMS)	CH ₃ -S-CH ₃	75-18-3	62.1	1.19 ± 0.06	2.2 - 3
	Isopropylmercaptan (IPM)	C ₃ H ₇ -SH	75-33-2	76.1	0.82 ± 0.04	0.02 - 1.1
	Tertbutylmercaptan (TBM)	C ₄ H ₉ -SH	75-66-1	90.1	0.96 ± 0.05	0.03 - 1.3
	Diethylsulfide (DES)	C ₂ H ₅ -S-C ₂ H ₅	352-93-2	90.2	0.95 ± 0.05	0.03
Gas standard B	Carbon disulfide	CS ₂	75-15-0	76.1	0.80 ± 0.04	210

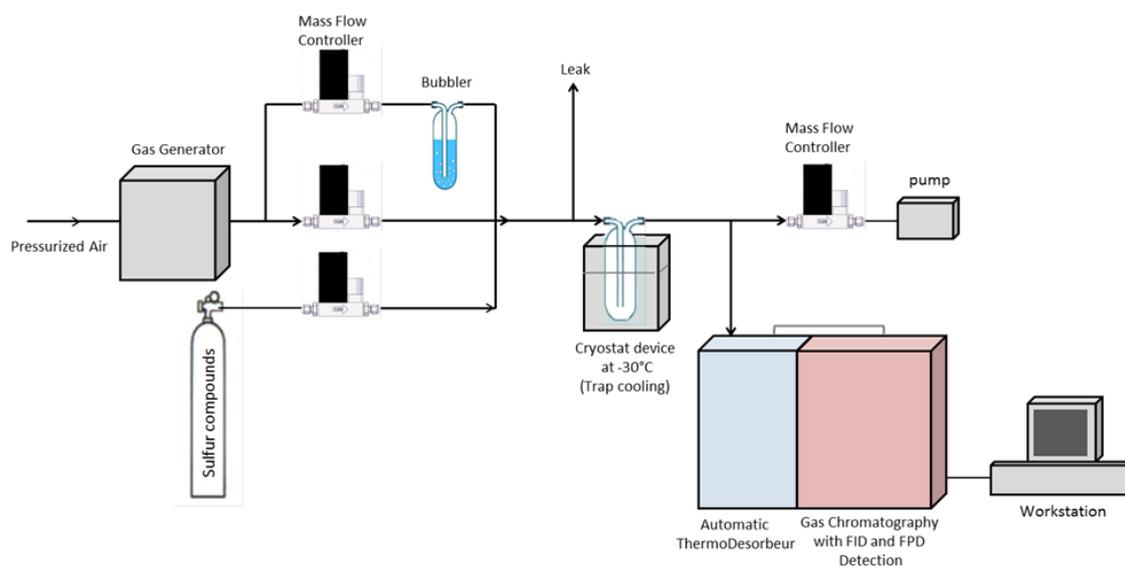


Figure III - 1: Configuration of instrument setup used for the preparation of calibration standards and the on-line analysis of reduced sulfur compounds

I.3. Results and Discussion

I.3.1. Optimization of sampling and analytical parameters

a. Breakthrough volume assessment

The determination of the breakthrough volume, i.e. the maximum sampling volume at a given sampling flow rate is an important parameter to guarantee a quantitative sampling of target compounds. Its determination is obtained by plotting the detector response in function of the sampling volume at a fixed flow. The breakthrough volume corresponds to the end of the linear part of the plotted curve.

Figure III - 2 displays the FPD plots (square root of peak area) for the seven compounds. This test is carried out at a concentration of 1 ppb for MM, EM, DMS, IPM, TBM and DES (Figure III - 2 a to f) and at 5 ppb for CS₂ (Figure III - 2 g), at a sampling flow rate of 30 mL min⁻¹. Concentrations are chosen in accordance with those usually found in ambient air (Song, Shon et al. 2007).

Except for CS₂, no breakthrough are observed until 1.2 L of sampling volume. For CS₂, a linearity break is displayed for a sampling volume less than 300 mL.

A sampling volume of 1.2 L is kept allowing to obtain the best detection limits for 6 of the 7 sulfur compounds. Consequently with this sampling volume, only qualitative measurement is guarantee for CS₂.

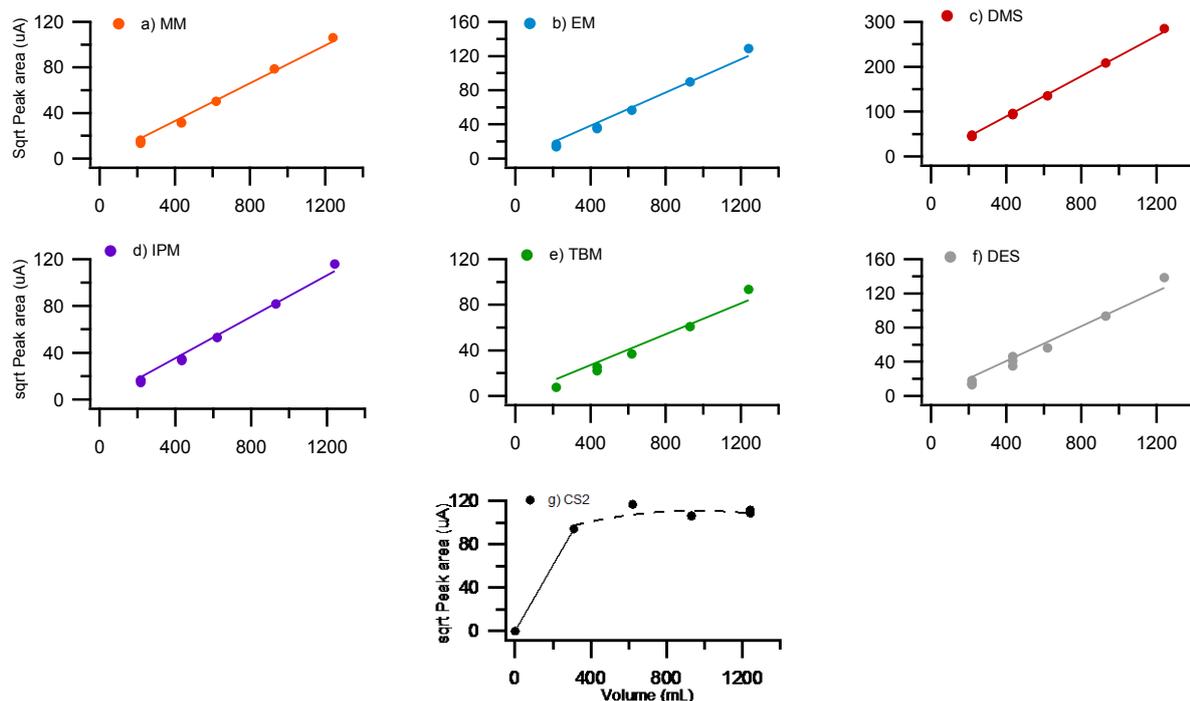


Figure III - 2: Breakthrough curves of targeted compounds adsorbed on *S-Sorbent trap* and analyzed by TD-GC/FPD. Sampling volume vs peak area in Figures a) to f) for 1 ppb of mixture A (MM, EM, DMS, IPM, TBM, DES) and in Figure g) for 5 ppb of mixture B

b. Optimization of desorption temperature

The optimization of desorption temperature allows: (i) to ensure a complete desorption of analytes to avoid any losses of sulfur compounds and (ii) to overcome memory effect and cross-contamination between samples analyses. For this, the signal intensities for each target analyte (A-standard mixture) is assessed after desorption at three different temperatures: 230, 250 and 280 °C for 5 replicates at a concentration level of 1 ppb. The study is not conducted for CS₂ since it cannot be quantified by the present method. Figure III - 3 shows the FID signal responses for each compounds and for the three desorption temperatures. In average, it is shown that the overall responses are similar between all three temperatures (differences less than 5 %). Only the DES is provided an increasing of 9 % between 250 and 280 °C which seems indicate an incomplete desorption of DES at 250 °C. A desorption temperature of 250 °C is applied in order to limit possible long-term degradation of the *S-Sorbent*. Moreover, “blank tube” analysis corresponding to humid air dried sampling at desorption temperature of 250 °C, shown a negligible memory effect.

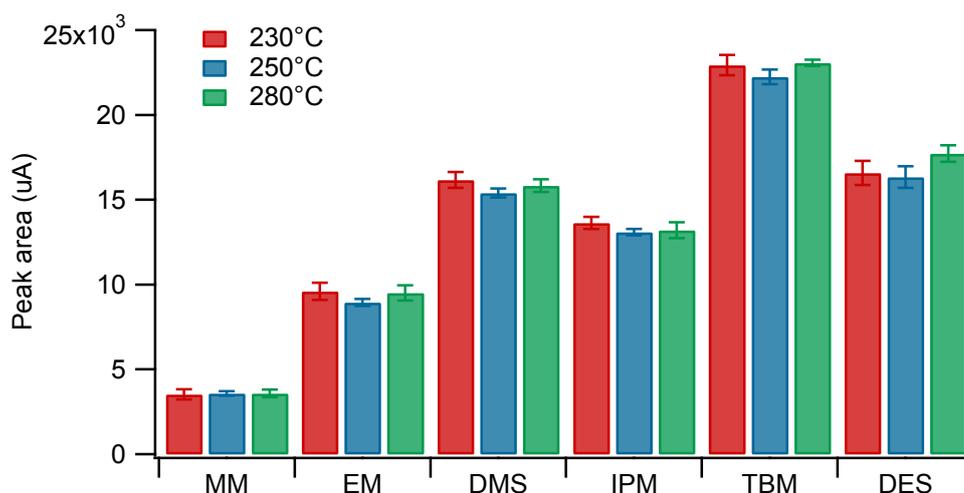


Figure III - 3: Influence of desorption temperature on RSCs adsorbed on *S-Sorbent trap* and analyzed by TD-GC/FID: Mean peak area and standard deviation (N = 5) in function of desorption temperature (230, 250 and 280 °C)

I.3.2. Analytical performances

The initial calibration is established using 0 to 6 ppb sulfur compound concentration range and optimized parameters defined in the above section (Figure III - 4). The linear calibration curves are determined by regressing FID and FPD signals for the 6 analytes (A mixture) against concentrations. The curves are forced to zero taking into account negligible memory effect. For CS₂, the FID response gives a very small signal. In fact, CS₂ yields very few ions on combustion with oxygen in the FID flame (lack of C-H bonds). So for this compound only the FPD signal is used.

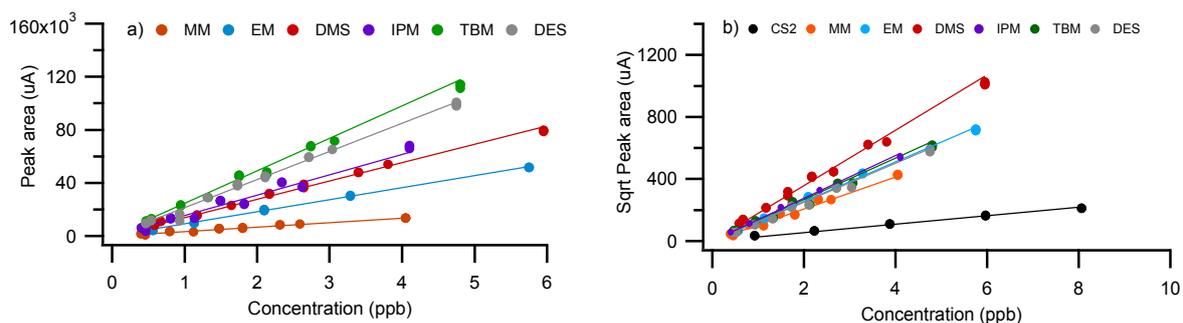


Figure III - 4: RSCs calibrations curves for the dual detection system: in a) TD-GC/FID, in b): TD-GC/FPD

For estimating the detection limits, a signal-to-noise ratio of 3 is considered. Determination of the signal-to-noise ratio is performed by comparing measured signals from samples with respectively 500 ppt and 900 ppt of analytes from A- and B-mixtures with those of blank samples and by establishing the minimum concentration at which analytes can be reliably detected.

The replicate precision, expressed as relative standard deviation based on 8 repeated analyses for about 1 and 2 ppb for respectively A- and B-mixtures is established.

All the results of linearity, detection limits and precision (repeatability) are summarized in Table III - 2.

Table III - 2: Equations of calibration curves, detection limits (in ppt for sample volume of 1.2 L) and repeatability of measurements (RSD on 8 samples in %) for RSCs and considering FID and FPD signals

Compounds	GC/FID			GC/FPD			Relative Standard Deviation (%) for GC/FID/FPD		
	Equation	DL (ppt)	DL ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Equation	DL (ppt)	DL ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Concentration (ppb)	GC/FID	GC/FPD
								(N=8)	(N=8)
MM	3430 x	342	0.7	106.9 x	323	0.6	0.8	4.0	1.3
EM	9042.8 x	232	0.6	127.1 x	256	0.7	1.1	3.2	1.8
DMS	13701 x	90	0.2	174.3 x	163	0.4	1.2	2.5	1.8
IPM	16050 x	147	0.5	135.0 x	355	1.1	0.8	3.3	1.9
TBM	23779 x	110	0.4	128.4 x	356	1.3	0.9	2.7	2.2
DES	21182 x	114	0.4	122.3 x	394	1.5	0.9	5.8	2.3
CS ₂	-	-	-	27.1 x	936	3.0	2.2	-	5.8

The calculated detection limits vary from 90 to 936 ppt depending on the signal used (FID vs FPD) and the compounds. These detection limits are compatible with the olfactory thresholds of the compounds studied (see Table III - 1). Moreover, the method repeatability, expressed as relative standard deviation, averaged 3.6 % and 2.3 % for respectively FID and FPD. This is on the same order of magnitude as others studies and will give reliable measurements in the field (Kim. 2008; Pandey and Kim 2009). Nevertheless, the presence of interfering species desorbed from the sorbent adds undesirable spikes on FID chromatogram, affects the baseline stability and generates a greater relative standard deviation.

I.3.3. Uncertainties of measurements

The measurement of the ambient concentration C_i of a compound i , by means of the analytical system discribed above, is expressed as follow:

$$C_i = \frac{A_i}{k_i} \quad \text{(Equation III - 1)}$$

With C_i , the concentration of the compound i , A_i corresponding to the response obtained for this compound and k_i , the response factor of compound i determined by calibration.

Uncertainties calculation on sulfur concentrations ($u^2(C_i)$) take into account two parameters: the uncertainty related to peak area and the uncertainty linked to the response factor established in the same sampling conditions as those used for measurements. The uncertainty associated to the response factor includes the uncertainties of analytical parameters as lack-of-fit of calibration function, repeatability, concentrations of the calibration standards used and response drift between calibrations. Sampling volume uncertainty and uncertainty related to the humidity in the mixture were not taken into account because the determination of the response factor was made from the same volume of standards made with 75% of relative humidity and dried with the cold trap device. Likewise, the desorption uncertainty was not implemented in the uncertainty assessment because this parameter has been optimized.

The uncertainties associated with the sensitivity coefficients to sample gas pressure, surrounding temperature, electrical voltage and the memory effect should then be added. This last parameter can be neglected due to the absence of memory effect reported here (see I.3.1.b.). Uncertainties attached to the sampling gas pressure sensitivity coefficient and the electrical voltage may also be

neglected due to the small variations of these parameters encountered during the field campaign (pressure ranged between 996.0 and 1033.0 with an average pressure 1017.6 hPa). The uncertainty related to the sensitivity of the surrounding temperature is neglected because the overall analytical system is always used in an air conditioned laboratory ($23 \pm 2^\circ\text{C}$).

So, uncertainties calculation ($u^2(C)$) includes one term corresponding to analytical parameters uncertainties ($u^2(C_{analytical})$). There is only one previous study highlighted uncertainty calculation for sulfur measurement in ambient air in by active sampling on Tenax TA® tubes. The present uncertainty calculation is based on existing standards and guides for uncertainty estimation of analytical methods (Ellison and Williams 2012; Norme NF EN 14662-3. 2015).

The expanded uncertainty $U(C)$ of compounds of interest was determined with a level of confidence of 95 %, using a coverage factor $k = 2$ (Equation III - 2). The contribution of each analytical parameter into the global relative expanded uncertainty can be evaluated according the Equation III - 3.

$$U(C) = k \times \sqrt{u^2(C)} = 2 \times \sqrt{u^2(C)} = 2 \times \sqrt{u^2(C_{analytical}) + u^2(C_{sampling})} \quad \text{(Equation III - 2)}$$

$$\text{Contribution } (\%) = \frac{u^2 \text{parameter}}{u^2(C)} \quad \text{(Equation III - 3)}$$

The relative expanded uncertainties are shown in Table III - 3 for the RSC studied and for FID and FPD detectors. They are in the same order of magnitude for both detectors and yielded between 21 and 41 % for the target RSCs. These uncertainties are consistent with uncertainty results obtained for non-methane hydrocarbons compounds in literature (Song, Shao et al. 2007; Salameh, Sauvage et al. 2016; Debevec, Sauvage et al. 2017) and are compatible with quantitative measurements of sulfur compounds. Concentrations of the calibration standards and lack-of-fit of calibration curves represent the two main parameters of expanded uncertainty. They contribute respectively to 68 and 23 % on DMS global expanded uncertainty (Figure III - 5). For FID detector, uncertainty on MM was estimated to 41 % with the greater contribution coming from lack-of-fit (68 %). Overall, the uncertainties associated with the FID detector are slightly higher than for FPD detector. This may be due to a lowest repeatability in the results especially for MM, provided by the FID detector relative to the FPD detector (factor of 3 between FID and FPD repeatability) induced by the presence of interferences on FID chromatogram.

Table III - 3: Relative expanded uncertainty (U(C)) for RSCs obtained for TD-GC/FID/FPD system

Compounds	Relative expanded uncertainty (%)	
	FID	FPD
MM	41	26
EM	29	21
DMS	21	23
IPM	27	24
TBM	24	27
DES	31	25

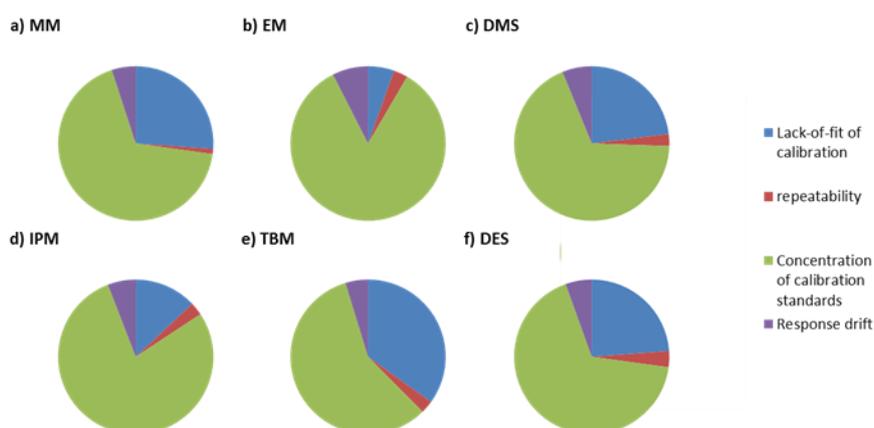


Figure III - 5: Contribution of the different analytical parameters in global expanded relative uncertainties of RSC concentrations obtained for TD-GC/FPD system

I.3.4. Field study

A mobile monitoring station was established between January 26th and February 21st, 2017 in the surroundings of a large industrial complex grouping different types of activities: chemical, waste management area and maritime port served by important traffic roads. RSC concentrations in ambient air were measured hourly with the optimized device described in this study during the entire period and with a time coverage of approximately 67 %. The dual detection permitted to

quantify two types of VOCs: sulfur compounds targeted in this study with the use of FPD but also aromatic compounds, largely present in ambient air especially near industrial activities, with the use of FID.

VOCs concentrations (BTEX and sulfur compounds) (Figure III - 6 - c and d respectively) and the meteorological parameters (wind speed, wind direction (Figure III - 6 - b) and relative humidity (Figure III - 6 - a)) observed during this campaign are presented in Figure III - 6. Twelve short events illustrated by yellow stripe, were noticed showing the presence of two sulphur compounds: DMS and CS₂.

The Table III - 4 gathers the average, maximum and minimum concentrations for the quantified compounds. Benzene, ethylbenzene, *m,p*-xylenes and *o*-xylene showed mean concentrations less than 400 ppt whereas toluene mean concentration was around 2.2 ppb. Levels of concentrations are similar as those of others campaign of measurements carried out in surrounding of industrial complex (Waked, Sauvage et al. 2016).

Moreover, maximal concentrations of 2.5 ppb and 200 ppt respectively for CS₂ and DMS were measured. These concentrations are in the same order of magnitudes than other studies (Ribes, Carrera et al. 2007; Pal, Kim et al. 2009).

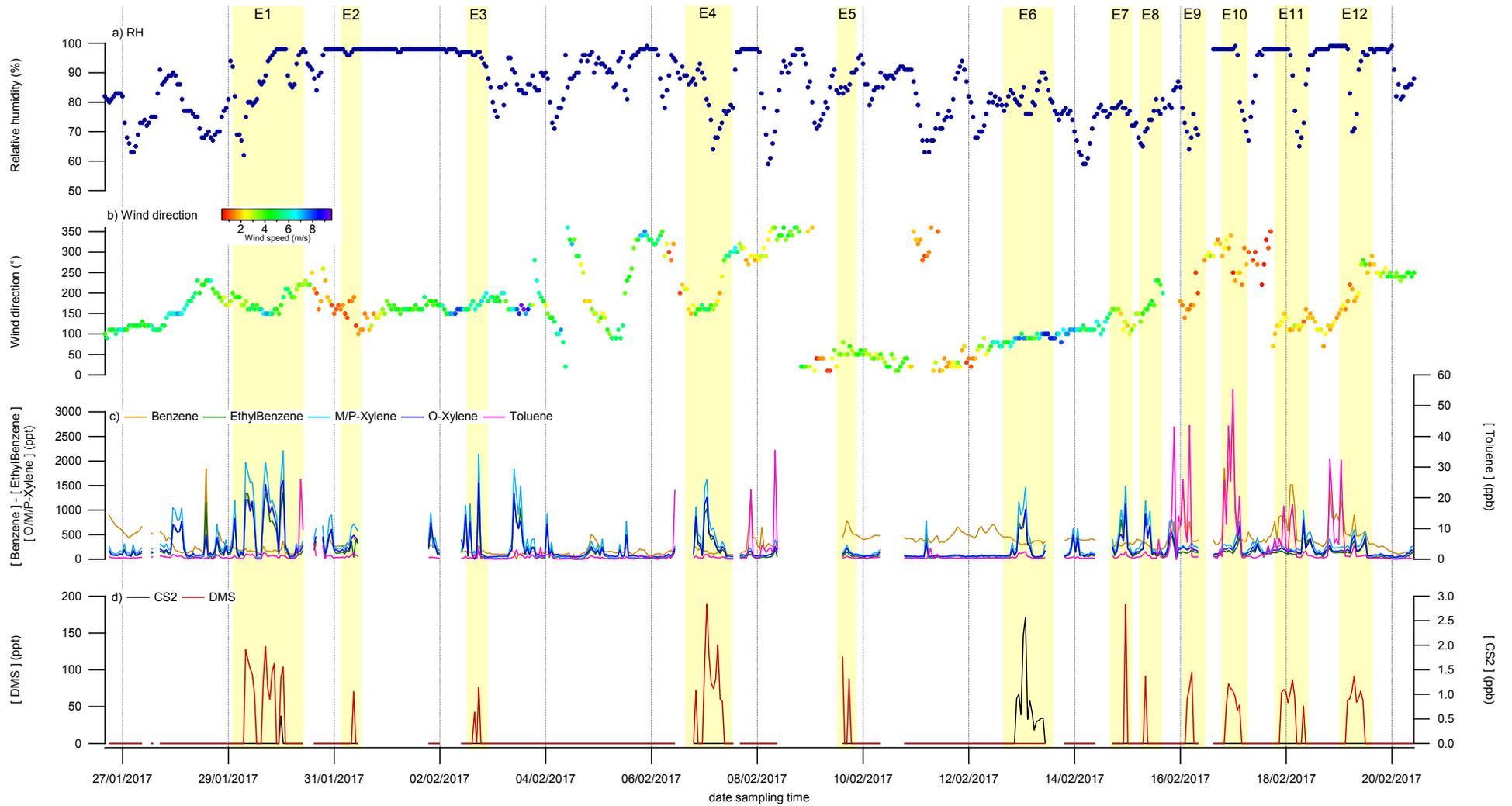


Figure III - 6: Time series plots of BTEX (in Figure c), DMS and CS₂ concentrations (in Figure d) and meteorological parameters (in Figure a - relative humidity (%), in Figure b - wind direction (°) and speed (m s⁻¹)) during the field campaign. The yellow-shaded areas, named E1 to E12, highlight the olfactory events

Table III - 4: Mean, maximum and minimum concentrations of the quantified compounds during the field campaign

Compounds	Concentrations		
	Min (ppt)	Max (ppb)	Mean (ppt)
Benzene	64.1	2.8	360.7
Toluene	53.7	55.3	2136.3
Ethylbenzene	0.7	1.5	180.8
<i>m,p</i> -xylenes	8.7	2.2	281.6
<i>o</i> -xylene	41.0	1.6	214.2
CS ₂	< LD	2.6	< LD
DMS	< LD	0.2	< LD

During this campaign, relative humidity ranged from 63 to 98 % with an average of 86 % and the average wind speed was relatively low 3.9 m s⁻¹ varying from 1.0 to 9.0 m s⁻¹. These wind speed are consistent with the highlighting of the influence of local and non-local emission sources with respectively wind speed lower than 4 m s⁻¹ promoting the accumulation of pollution in the air and with wind speed higher than 4 m s⁻¹ leading to dispersion of pollutants (Fourtziou, Liakakou et al. 2017). The wind direction is shown on Figure III - 7. The wind rose reveals three prevailing wind directions: one from the South, another one from the South-East and the last one from the East.

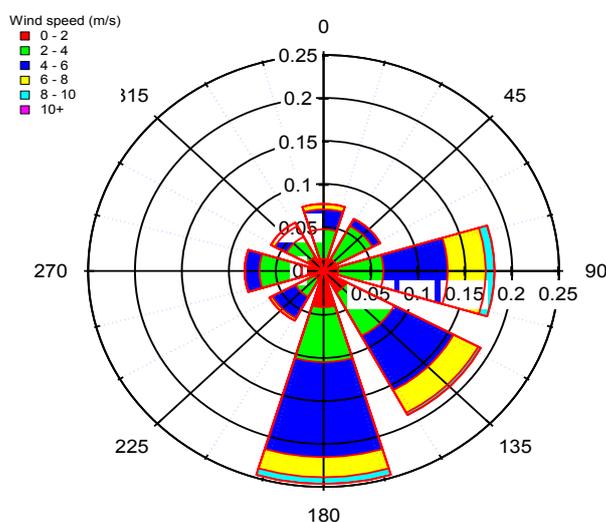


Figure III - 7: Wind rose of the field campaign

Each event involving the detection of a sulfur compounds has been interpreted in order to determine the potential sources around the measurement station. Five of the twelve events (1, 3, 4, 9 and 12) occurred predominantly with South winds. Figures 8 to 10 present respectively the time series plot of BTEX and sulfur compounds associated to wind rose for each event 1, 11, 12 and 6.

During event 1 (Figure III – 8), prevailing winds came from southern, with wind speeds between 4 and 6 m s⁻¹. These relatively high wind speeds is more probably associated with the influence of a non-local source. This event shows correlations between all the compounds studied except benzene and CS₂ (not present during this event) with a first significant increase of concentration at around 07:00-12:00, a second one at 15:00-21:00. These concentration profiles could be associated with combustion activities emission potentially related to transport road (Hua, Li et al. 2003; Badol, Locoge et al. 2008; Salameh, Sauvage et al. 2016) considering the diurnal pattern in accordance with traffic rush hours.

The other concentration profiles with a similar wind direction not represented here (3, 4, 9 and 12) also illustrate this profile with concentration increases between 07:00 - 12:00 and 15:00 - 21:00. Moreover, events 4 and 12 show an increase of xylenes, DMS and ethylbenzene concentrations during the night (20:00 until 8:00). These increases may correspond to rather industrial emissions sources (Badol, Locoge et al. 2008) highlighted by a reduction of the boundary layer during the night.

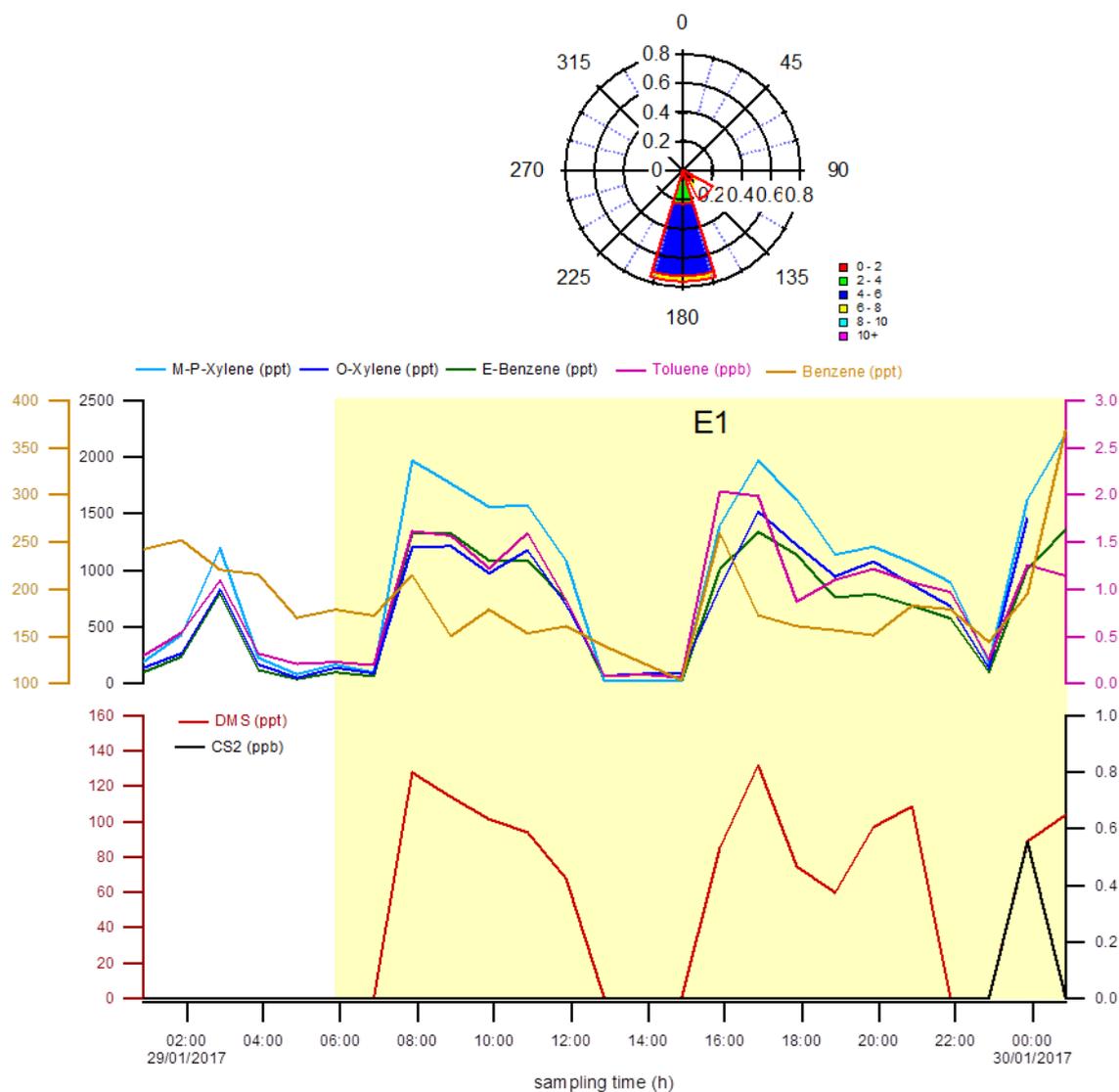


Figure III - 8: Time series plots of BTEX, DMS and CS₂ compounds adsorbed on S-Sorbent trap and analyzed by TD-GC/FID/FPD and wind rose for the E1 event

The others events show, independently of the direction of wind, increases of concentrations in night time as shown in Figure III - 9 (event 11 and 12) with correlations between DMS, xylenes and ethylBenzene (on event 11 with prevailing winds South / South-East) and between DMS, benzene and toluene (on event 12 with South prevailing wind) possibly coming from two potential locales sources considering wind speed lower than 4 m s^{-1} .

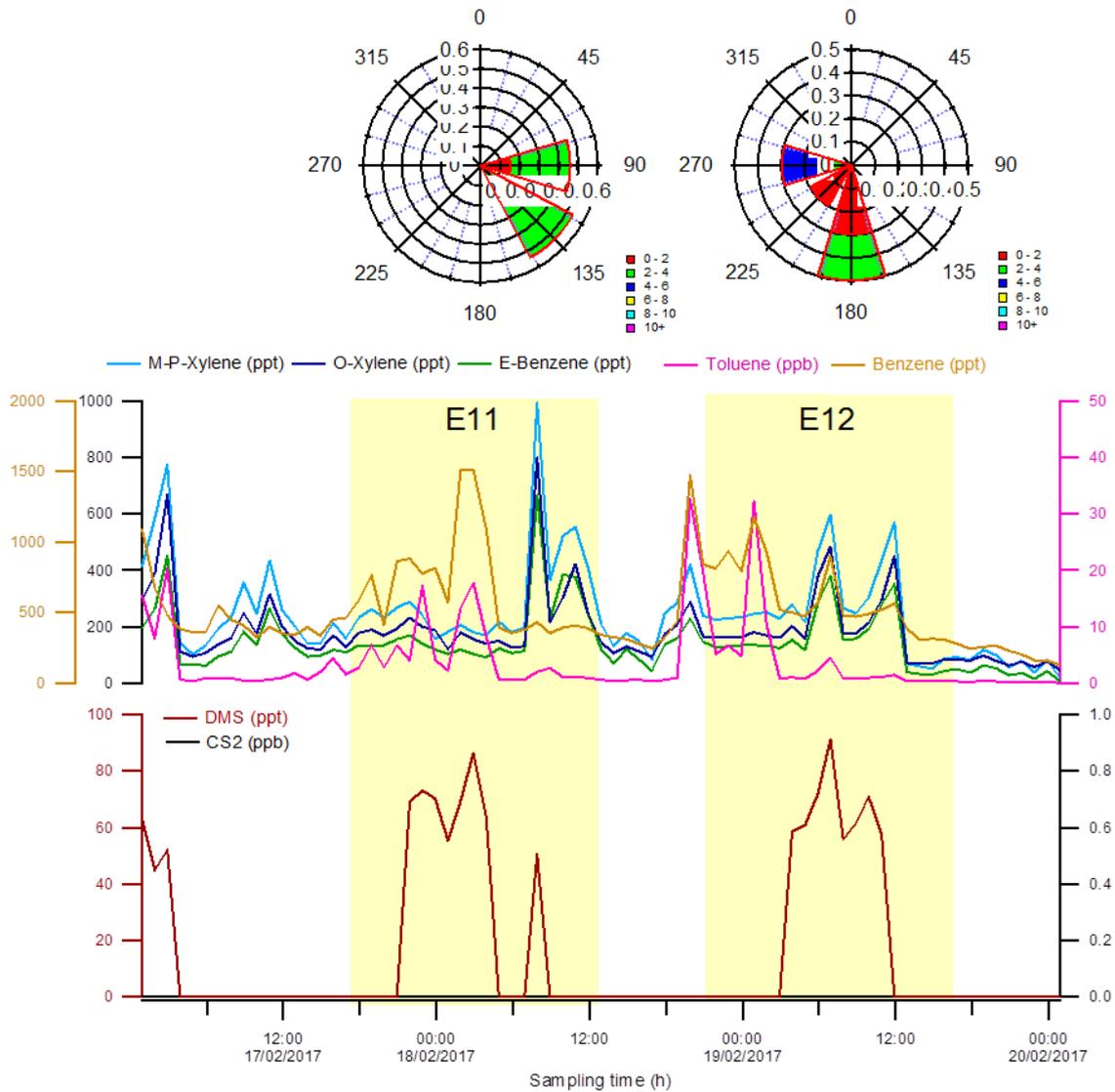


Figure III - 9: Time series plots of BTEX, DMS and CS₂ compounds adsorbed on *S-Sorbent trap* and analyzed by TD-GC/FID/FPD and wind rose for the E11 and E12 events

Event 6 confirms the presence of a potential industrial source in the East direction. Indeed, the temporal variations of the concentrations shown in Figure III - 10 illustrate increases of the concentrations overnight (21:00 to 10:00) of all the compounds except the Benzene and the DMS (absent during this episode) (Figure III - 10).

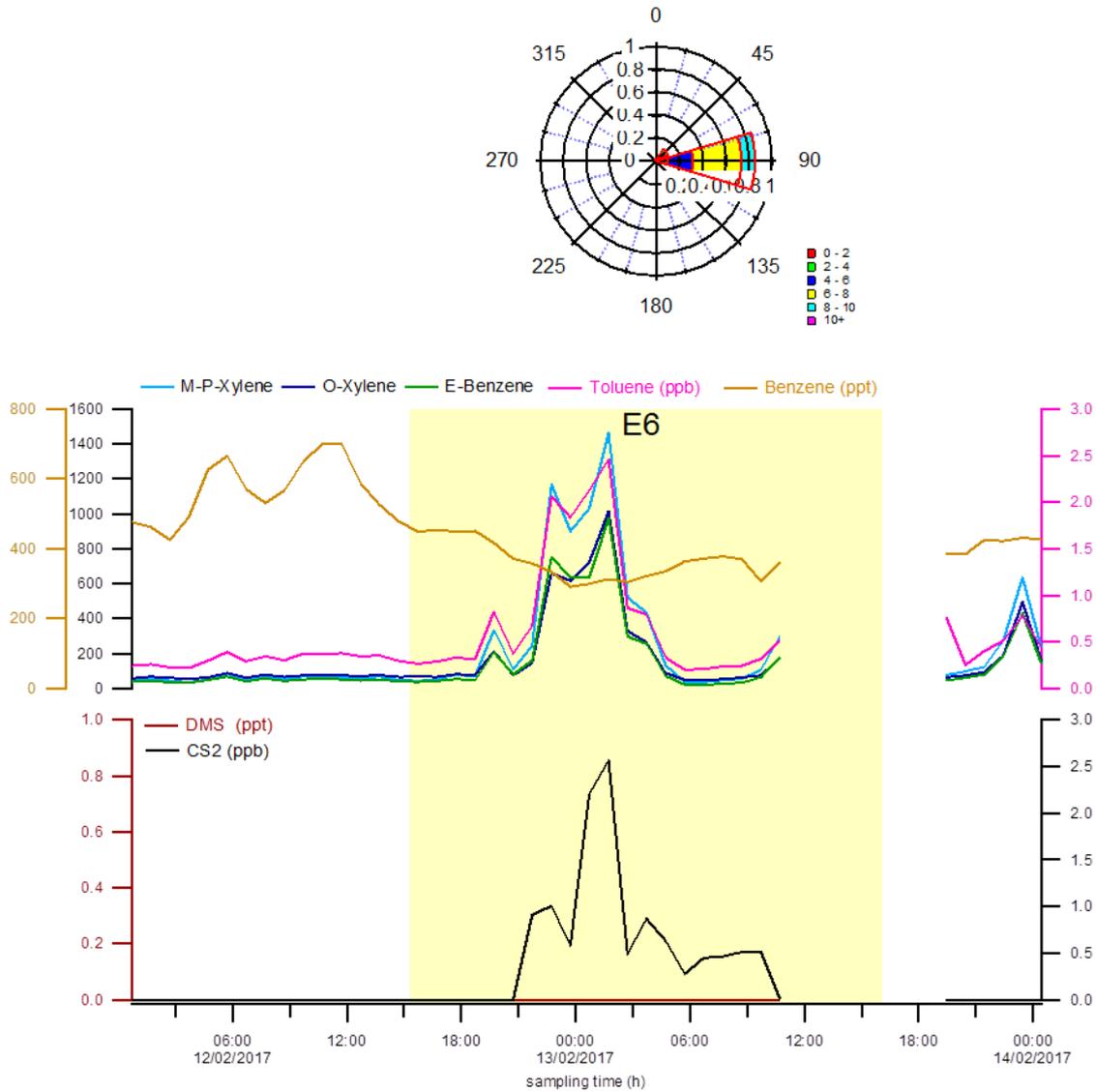


Figure III - 10: Time series plots of BTEX, DMS and CS₂ compounds adsorbed on *S-Sorbent trap* and analyzed by TD-GC/FID/FPD and wind rose for the E6 event

Correlation during all campaign measurements between Ethylbenzene and Benzene, Toluene and Xylenes are illustrated in Figure III - 11. This graph highlights a good correlation between Ethyl-Benzene and Xylenes with R^2 superior than 0.9 and therefore, one potential source of these compounds. Toluene and Benzene correlation with Ethyl-Benzene show bimodal scatterplots which could be associated with two potential sources. These conclusions are in agreement with the results displayed above.

The correlation graphs between Ethyl-Benzene and sulfur compounds seem to be difficult to explain because of lack exploitable point (less than 10 % of the campaign) making them not sufficiently robust and therefore aren't shown here.

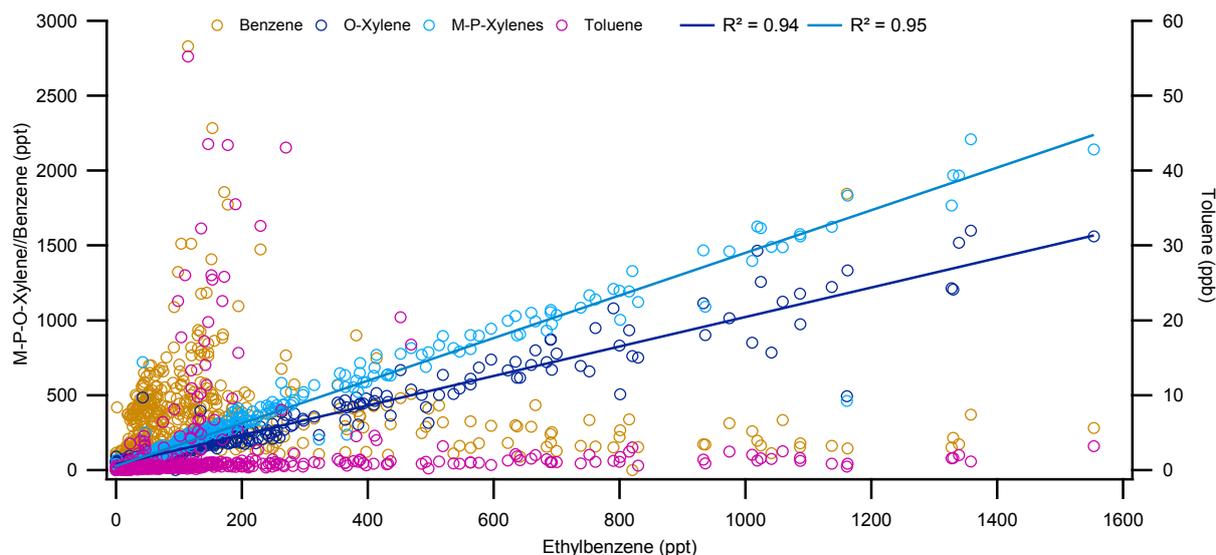


Figure III - 11: Scatterplots of Ethylbenzene versus Benzene, Toluene, M-P-O-Xylene, DMS and CS₂

This measurements campaign closed to industrial complex allowed us to measure the sulfur compounds at low concentrations without interferences with other hydrocarbon VOCs present in the ambient air.

We have seen that the measurement of sulfur compounds is correlated with the measurement of VOCs type BTEX tracers of various type of activities. The wind directions allow to conclude on the presence of several sources, particularly one in the South, one in the South-East, and one another in the East of the measurement site; sometimes combined with a source linked to traffic road. The BTEX measurements couldn't lead to conclusions about the sources closed to the station. The measured sulfur compounds thus provide important information enabling a potential source to be highlighted. The developed measurement method combined with source measurements can allow to identify the tracers of each activity (Waked, Sauvage et al. 2016).

I.4. Conclusion

This present study implements an on-line chromatographic system composed with new sorbent based on silica materials for sulfur compounds measurements in ambient air. A complete qualification of sampling and analytical parameters was made for 7 sulfur compounds (MM, EM, DMS, IPM, TBM, DES and CS₂) in conditions closed to ambient air (75%-RH). This mixture was dried by a cryostat device recognized as the more suitable to remove humidity without caused some sulfur

losses. Optimized sampling parameters of 30 mL min⁻¹ during 40 minutes allow to obtain detection limit less than odor threshold, repeatability varying from 1.3 to 6 % and maximal global uncertainties of 27 % for FPD detector leading to quantitative measurement of all sulfur compounds except CS₂. Indeed, CS₂ submit a breakthrough volume below 300 mL lead to only qualitative measurement for this one. The on-line method was established on field closed to potential sulfur emission area from 26 January to 21 February 2017 and allowing monitoring specific sulfur industrial area at ppb level with short temporal dynamics.

Results showed very few sulfur measurements. Moreover, only two sulfur compounds among the targeted compounds studied in this paper were measured at maximal concentration of 2.2 and 200 ppt respectively for CS₂ and DMS. The dual detector provides access to sulfur and VOC measurements at different order of magnitude. BTEX were also quantify with FID detector showing three potential combustion sources combined to traffic. It could be interesting to set up a long-term campaign in order to finish the characterization of this industrial complex and to determine the tracers of each source. To complete the qualification of this method, it could be interesting to combined different approaches like sensors or other methodology to compare and complete results.

Acknowledgements

The authors wish to thank TERA Environnement for financial support in this study.

II. MESURE DES COMPOSES SOUFRES PAR METHODE CHROMATOGRAPHIQUE COMPACTE

Très peu de systèmes chromatographiques compacts existent dans le commerce pour la mesure des composés soufrés à très faibles teneurs. Ceux disponibles sur le marché affichent une cible de mesure plutôt autour de la dizaine de ppb ; ils sont majoritairement utilisés à proximité des sources et ne contiennent donc pas de module de préconcentration. L'appareil de laboratoire décrit ci-avant, donnant comme on l'a vu, entière satisfaction, reste néanmoins seulement « transportable » car très lourd d'installation. Ce travail de thèse a voulu donc aussi proposer et évaluer un système plus compact, rackable pouvant être déployé facilement dans une station de mesure « classique ». Nous avons donc fait fabriquer un système répondant aux critères de transportabilité et muni d'un piège de préconcentration ainsi que d'un détecteur spécifique pour la détection et la quantification des composés ciblés dans l'air ambiant. Le prototype conçu et fourni par la société Interscience (Belgique) est ainsi constitué de trois modules distincts (Figure III - 12) :

- un module de prélèvement piloté par des vannes rotatives permettant soit une préconcentration sur piège soit un échantillonnage d'air via une boucle à gaz (dispositif prévu en cas d'utilisation sur des mélanges de plus hautes teneurs comme ceux pouvant être prélevés à la source d'émission) ;
- une colonne chromatographique apolaire courte, placée en isotherme dans un four;
- un détecteur PFPD (Pulsed Flame Photometric Detector) spécifique aux composés soufrés.

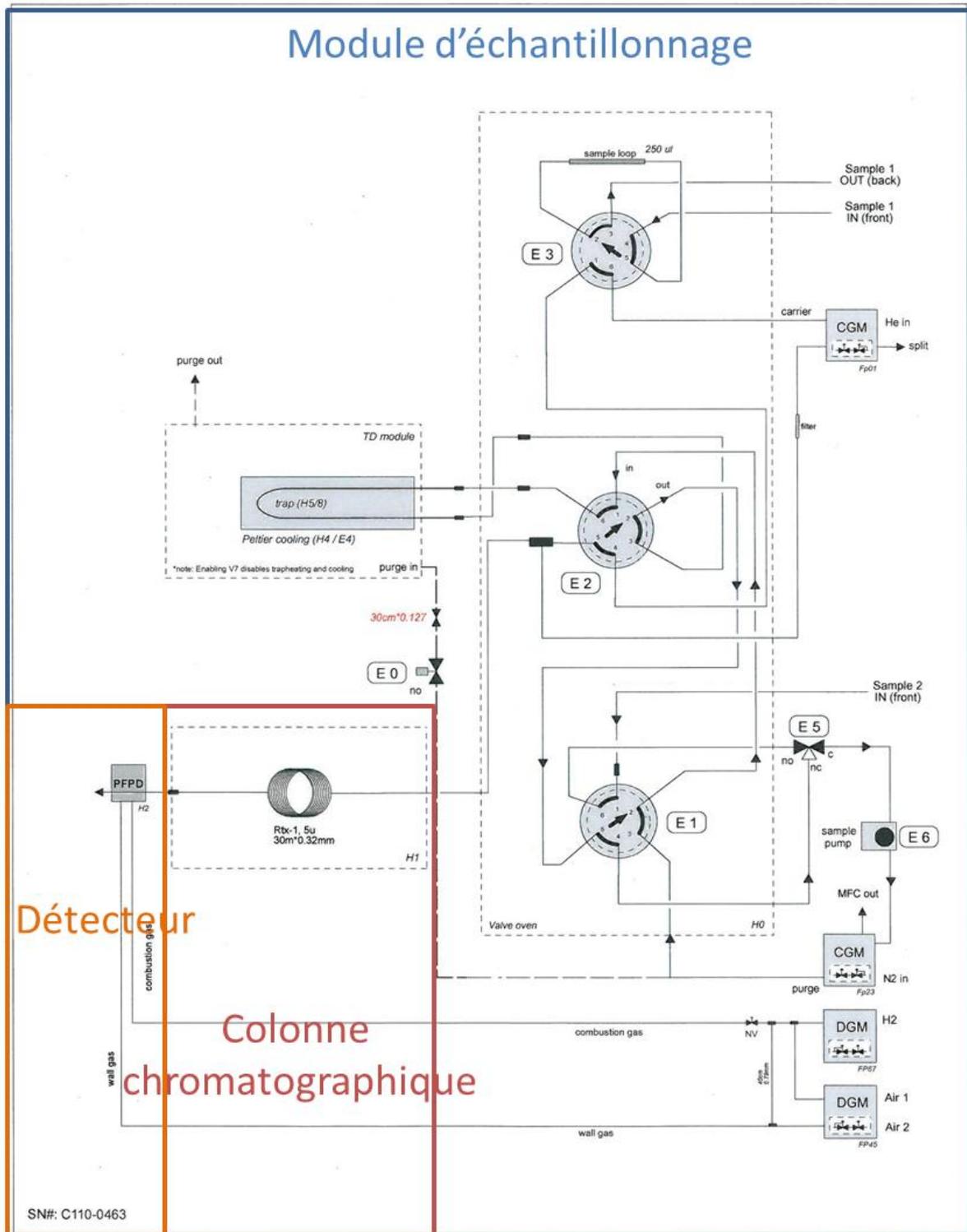


Figure III - 12: Synoptique du dispositif analytique compact GC/PPFD

La partie suivante détaille les différents éléments constitutifs du prototype conçu et présente la méthode d'échantillonnage et d'analyse mise au point. Les performances de ce dispositif, évaluées à partir d'un mélange étalon, sont ensuite décrites. En découlent les difficultés liées à l'utilisation de systèmes compacts qui peuvent générer de nombreux biais sur les mesures et parfois être limitantes dans la conception de la méthode de prélèvement et d'analyse.

II.1. Dispositif analytique

Le module de préconcentration de l'échantillon contient un piège en forme de U placé dans une enceinte isolée. Le tube constituant le piège a une longueur de 15 cm ; ses extrémités ont un diamètre interne de $\frac{1}{16}$ de pouce alors que la partie centrale est élargie à un diamètre de $\frac{1}{8}$ de pouce pour pouvoir contenir une petite quantité d'un adsorbant thermodésorbable (Figure III - 13). Ce piège, et toutes ses soudures sont traitées Sulfinert® afin de limiter les potentielles interactions entre les composés ciblés et le métal constitutif du piège comme évoqué dans la partie III du chapitre I. Les composés sont collectés par pompage via un assemblage de vannes rotatives 6 voies chauffées en permanence à 80°C pour limiter la condensation et les pertes. Lors de l'échantillonnage, le piège est refroidi par effet Peltier à une température subambiante durant la phase de prélèvement puis chauffé très rapidement par chauffage direct lors de la phase de désorption vers la colonne chromatographique, un thermocouple vérifiant en continu la température. Ce piège fabriqué par la société Restek, est fourni rempli de 25 mg de Tenax TA®.

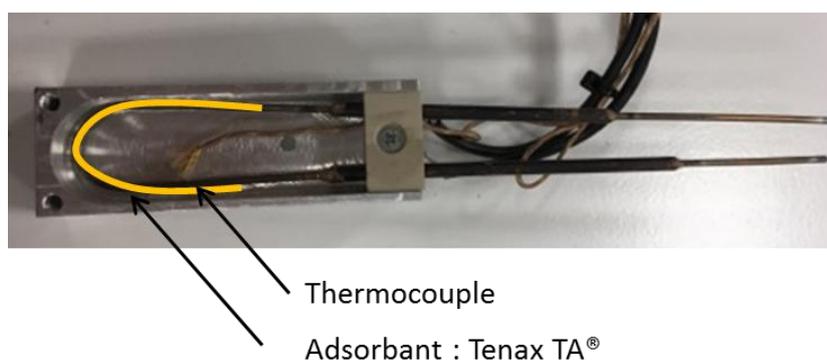


Figure III - 13: Piège de préconcentration du système chromatographique compact

Les limitations techniques de ce type de piège, liées à sa miniaturisation, et à la proximité des différents modules (four colonne, détecteur) ne permettent de refroidir l'enceinte que jusque 10°C et de la chauffer jusque 150°C.

La colonne capillaire équipant ce dispositif est constituée d'une phase stationnaire de type apolaire (Diméthylpolysiloxane) (RTX1 – Restek), d'une longueur de 30 m pour un diamètre de 320 μm . Elle est placée dans un four chauffé en isotherme.

Le détecteur PFPD, a été choisi pour sa sensibilité accrue aux composés soufrés. Bien que présentant un coût trois fois plus important il possède une sensibilité jusqu'à dix fois supérieure à celle du FPD (Fior and Quimby 2001). Il se compose de plusieurs parties :

- une partie placée en sortie de colonne constituée du détecteur lui-même (combustor, ignitor) et permettant d'une part de générer la flamme du mélange air/hydrogène utilisée pour la combustion des composés soufrés et d'autre part d'un photomultiplicateur permettant d'amplifier le signal lumineux émis à la suite de la combustion des composés d'intérêts ;
- une partie placée dans un module annexe et regroupant les circuits électroniques nécessaires à l'alimentation haute tension du photomultiplicateur et à l'amplification et la numérisation de la réponse électrique.

La plus grande sensibilité du PFPD réside sur le fait que l'allumage de la flamme est pulsé à une fréquence de 3 à 4 allumages par seconde, brûlant ainsi les composés sortant de la colonne qui subissent ainsi une réduction en S_2^* . L'émission lumineuse due à la désexcitation des espèces se propage dans le combustor. Comme la cinétique de désexcitation est différente en fonction des espèces, l'intégration lumineuse sur une bande de temps donnée (ici entre 6 et 24 ms) permet de s'affranchir de l'émission lumineuse des autres espèces. L'intégration sur la durée de l'élution chromatographique, de l'émission optique des composés soufrés comme illustrée par la Figure III - 14, nous permet d'obtenir un chromatogramme du mélange étudié.

Le signal du détecteur PFPD tout comme le détecteur FPD délivre une réponse quadratique avec une courbe de calibration de type $ax^2 + bx + c$.

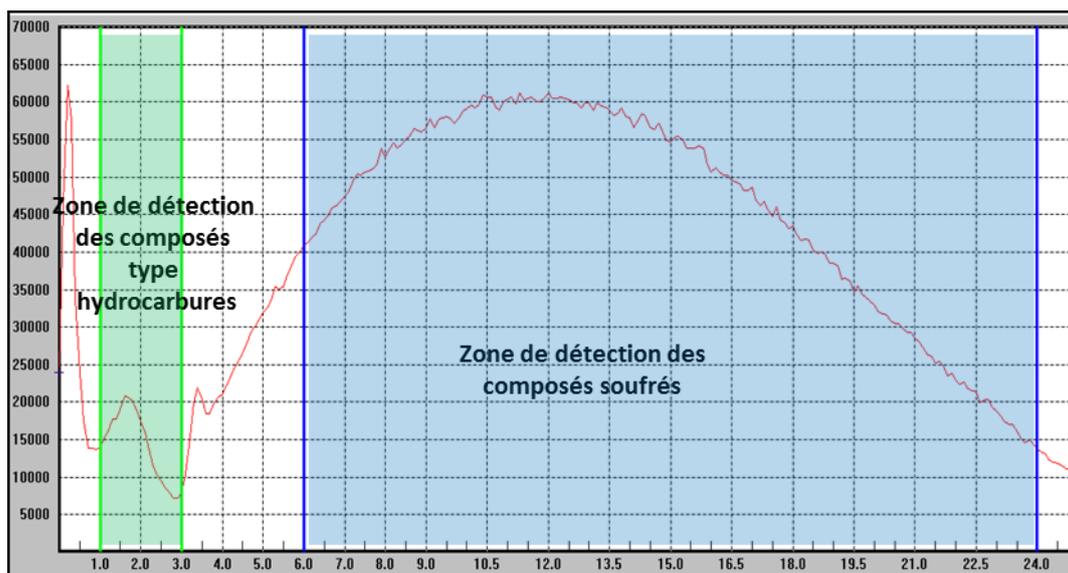


Figure III - 14: Signal du PFPD représentant la variation de l'intensité de l'émission optique en fonction de la durée (en ms) après l'arrêt de la flamme lors du passage d'un composé soufré dans le détecteur

II.2. Développement et optimisation de la méthode compact-GC

La validation de la méthode de mesure des COV nécessite une optimisation de nombreux paramètres spécifiques en lien avec la chaîne analytique mais également avec la phase d'échantillonnage, afin de permettre la mesure des composés ciblés à des seuils proches des seuils olfactifs.

Les essais de qualification sont réalisés dans un premier temps en diluant un étalon soufré constitué des six composés soufrés déjà utilisés au chapitre II et dans la partie précédente de ce chapitre (MM, EM, DMS, IPM, TBM, DES) à une concentration d'environ 1 ppm dans une matrice azote sec. Un système de dilution similaire à celui présenté précédemment dans la partie I du chapitre II de ce manuscrit et constitué de régulateurs de débit massique et d'une pompe permettant de générer un mélange à la teneur souhaitée, a été mis en œuvre.

Dans un premier temps, sont exposés les quelques essais qui ont permis une élution optimale de tous les composés, puis est décrite l'optimisation de l'échantillonnage et notamment le choix des tubulures pour le prélèvement et l'établissement des courbes de perçage.

II.2.1. Optimisation de la méthode d'analyse

❖ Optimisation de la température du four

L'augmentation de la température du four nous permet d'obtenir un chromatogramme comportant des pics plus fins et mieux résolus et permet également d'atteindre une dynamique temporelle plus importante en réduisant les durées d'analyse. En revanche, cette augmentation de température favorise les coélutions de composés. Pour optimiser au mieux cette température, nous avons réalisé plusieurs analyses en faisant varier la température du four entre 50 et 140°C. Les différents chromatogrammes obtenus ont montré des coélutions partielles pour plusieurs composés à partir d'une température de four de 140°C (Figure III - 15).

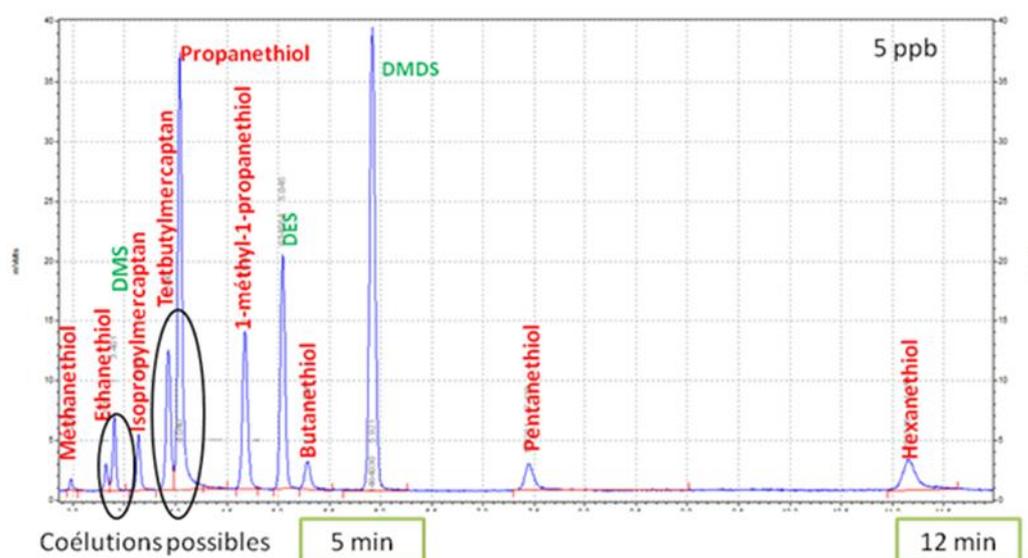


Figure III - 15: Chromatogramme obtenu pour l'analyse d'un échantillon contenant des composés soufrés avec une température de four de 140 °C

En plus de ces coélutions partielles, nous avons remarqué que le système de refroidissement du piège de pré-concentration (Peltier) avait des difficultés à atteindre la température de consigne fixée à 10°C à cause de la dissipation thermique de la chaleur des éléments avoisinants (four, vannes, etc.). Pour pallier aux problèmes de refroidissement de Peltier et de coélutions des composés tout en gardant une résolution temporelle satisfaisante, la température de consigne du four a été fixée à 80°C. Ceci permet de réaliser une analyse complète avec un pas de temps de 15 minutes permettant de quantifier les composés soufrés présents dans l'air ambiant jusqu'à l'hexanethiol (Figure III - 16). Cette durée de cycle est ainsi compatible avec la mise en évidence de pics fugaces de pollution.

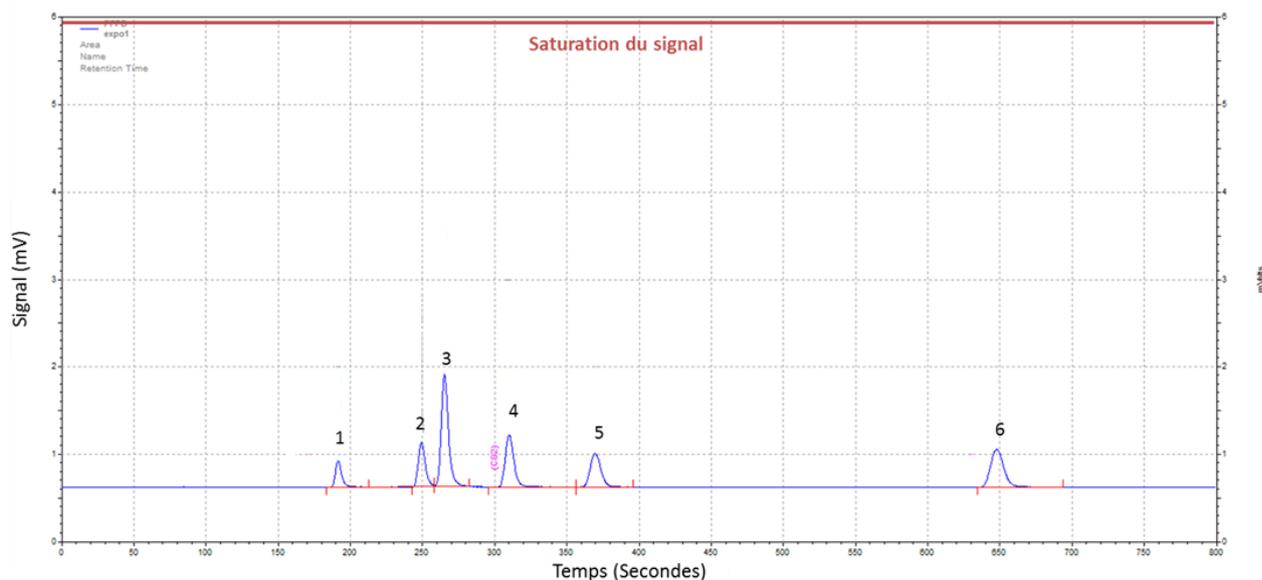


Figure III - 16: Chromatogramme obtenu par injection d'un mélange de composés soufrés à 5 ppb et une température de four de 80°C. (1) Méthylmercaptan, (2) Ethylmercaptan, (3) Sulfure de diméthyle, (4) Isopropylmercaptan, (5) Tertbutylmercaptan, (6) Sulfure de diéthyle

❖ Optimisation des autres paramètres d'analyse

D'autres paramètres liés au détecteur comme la gamme de mesure ainsi que l'atténuation ou encore le mode de prélèvement (split) ont pu être optimisés.

En effet, le changement du niveau d'amplification via le paramètre « range » du détecteur permet d'augmenter la gamme de concentration des composés soufrés analysés. Celui-ci a donc été modifié permettant d'analyser des mélanges de concentration comprise entre 0 et 15 ppb à une gamme de concentration allant jusque 30 ppb sans modification significative du rapport signal sur bruit.

De plus, l'atténuation conseillée pour l'utilisation du compact GC est fixée à 16 par le constructeur. L'optimisation de ce paramètre donne lieu à la détermination du rapport signal/bruit qui doit être le plus élevé possible. Parmi les atténuations testés (8, 16 et 32), l'atténuation 16 a montré le plus grand rapport signal/bruit et a donc été utilisé pour les analyses antérieures.

Le split appliqué au système permet d'envoyer une partie de l'échantillon au détecteur. Celui-ci a été déterminé finement afin d'obtenir le meilleur compromis entre une bonne résolution des pics chromatographique et de bonnes limites de détection du système. Un split de 15 a donc été fixé et appliqué pour la qualification du système.

II.2.2. Optimisation des paramètres d'échantillonnage

a. Influence de la nature des lignes de prélèvements

L'étude bibliographique présentée au premier chapitre a souligné l'importance du choix des matériaux constitutifs des « lignes de prélèvement » et dans notre cas du système de génération. En effet, l'évaluation des performances telle qu'entendue ici suppose que la concentration du mélange gazeux étalon soit stable durant toute la durée des essais. Deux natures ainsi que deux diamètres de lignes ont donc ainsi été comparées : deux lignes en Téflon (PTFE) avec des diamètres externes de $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{8}$ de pouce et une ligne traitée Sulfinert® de $\frac{1}{8}$ de pouce de diamètre externe, reconnue pour ses faibles interactions avec les molécules réactives (Brown, van der Veen et al. 2015). Les lignes de prélèvement lors de campagne de mesure étant dans la plupart des cas, longues, une longueur identique pour chaque matériau de 120 cm a été choisie.

La Figure III - 17 illustre la réponse moyenne des composés au détecteur en fonction de la nature et du diamètre des lignes de prélèvements pour un mélange gazeux généré à 8 ppb. Le diamètre des lignes des prélèvements semble être un paramètre impactant la réponse des composés soufrés et plus particulièrement des mercaptans. En effet, une différence de réponse de 9 à 32 % peut être remarquée pour les mercaptans entre une ligne Téflon ayant des diamètres de $\frac{1}{4}$ '' et $\frac{1}{8}$ '' . Cette différence est cependant moins prononcée pour les sulfures avec une différence de maximum 8% pour le DES.

Les différences de réponses des composés soufrés vis-à-vis de la nature des lignes sont moins marquées avec un écart maximal entre le Sulfinert® et le Téflon de 6 % pour l'éthylmercaptan.

Ces résultats sont en accord avec la littérature (voir Chapitre I). Des lignes en silicone, cuivre ou encore tygon (silicone) sont plutôt à éviter lors d'une génération de composés type soufrés (Kim, Ahn et al. 2006). L'utilisation du Téflon pour la mesure des composés soufrés nécessite une passivation importante des lignes avant toute mise en œuvre. Des lignes traitées Sulfinert® sont donc préférentiellement utilisées pour la génération des composés soufrés.

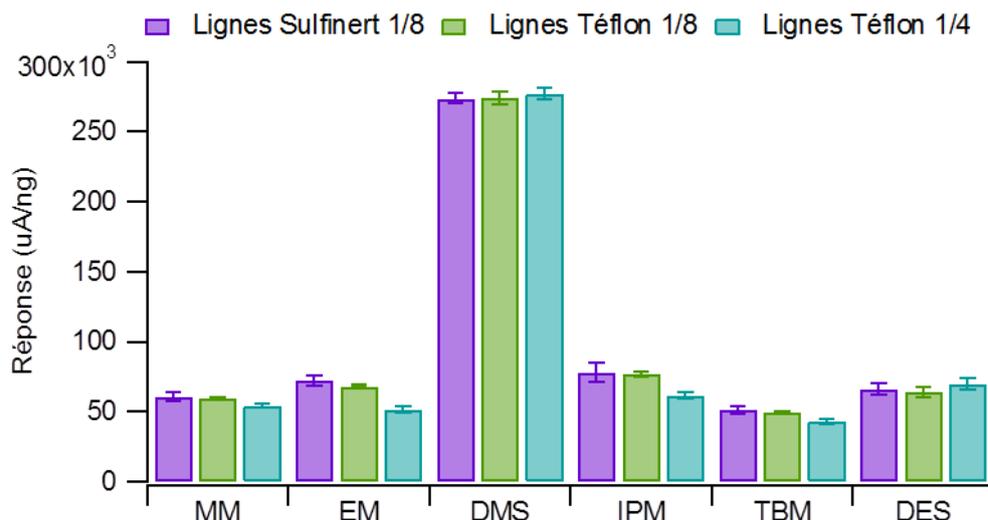


Figure III – 17 : Influence de la nature de la ligne de prélèvement sur le signal au détecteur de 6 composés soufrés: Réponse moyenne d'un mélange à 8 ppb et écart-type pour N = 6 en fonction de la nature de la ligne de prélèvement

b. Etablissement des courbes de perçages

Des courbes de perçage (Figure III - 18 a à f) représentant l'aire de pics obtenus en fonction du volume de prélèvement ont été établies selon la même démarche qu'explicitée dans les trois articles précédents pour un mélange de composés soufrés à 5 ppb dilué dans l'azote. La géométrie du piège ainsi que son remplissage avec un adsorbant engendre une perte de charge importante pour un débit supérieur à 20 mL/min ne pouvant pas être supportée par la pompe du système. Afin d'éviter de solliciter la pompe à sa puissance maximale, un débit de prélèvement de 15 mL/min a été fixé pour l'établissement des courbes de perçage.

On constate au vu des graphiques qu'aucun perçage n'est obtenu jusqu'à 600 mL de prélèvement pour les deux sulfures (le sulfure de diméthyle et le sulfure de diéthyle) et pour deux mercaptans (l'isopropylmercaptan et l'éthylmercaptan) (Figure III - 18). En revanche, une rupture de linéarité est constatée pour le méthylmercaptan pour un volume de prélèvement de 225 mL et pour le tertbutylmercaptan aux alentours de 300 mL. Ces observations sont concordantes avec les volumes de claquage déterminés pour les préleveur actifs remplis de Tenax® (Merlen, Verrielle et al. 2017) (Chapitre II). Le perçage observé pour le méthylmercaptan s'explique par son faible poids moléculaire et sa faible température d'ébullition, et pour le tertbutylmercaptan par son encombrement stérique.

Les conditions d'échantillonnage retenues après ces essais sont limitées à un prélèvement de 15 minutes à 15 mL/min afin de ne pas perdre les composés les plus légers permettant ainsi un prélèvement d'un volume de 225 mL.

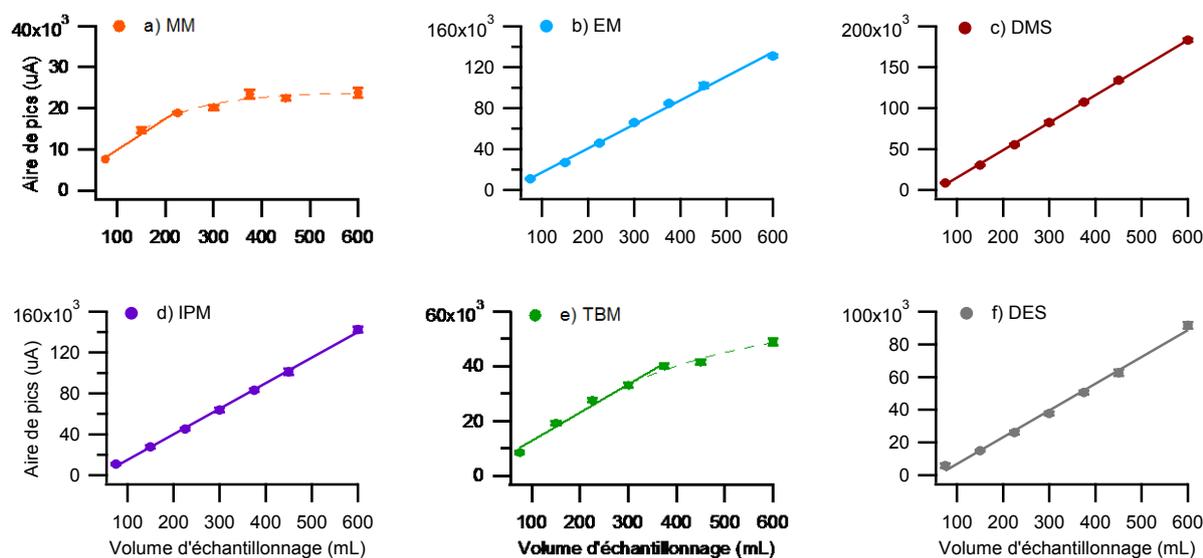


Figure III – 18: Courbes de perçage pour six composés soufrés à une concentration de 5 ppb, analysés par GC compact couplé à un détecteur PFPD

II.3 Détermination des performances du système

Les performances de la méthode à savoir linéarité, répétabilité et limites de détection ont été classiquement déterminées.

D'abord les droites de calibration ont été obtenues en échantillonnant le mélange étalon dilué dans l'azote durant 15 minutes à 15 mL/min à une concentration connue allant de la limite de détection jusqu'à la saturation du détecteur, soit jusque 30 ppb environ. Les courbes de calibration obtenues en traçant l'évolution de la racine de l'aire de pic en fonction de la concentration du standard pour chaque composé ont été établies et sont illustrées par la Figure III - 19. La linéarité de la réponse analytique pour la gamme de concentrations étudiées est excellente avec des coefficients de régression (R^2) supérieurs à 0,99. Toutefois, les droites présentent une ordonnée à l'origine non négligeables, à prendre en compte dans le calcul de la concentration d'un composé.

Ensuite, la répétabilité des mesures a été évaluée à partir du prélèvement répété d'un échantillon concentré à 5 ppb dilué dans l'azote. La répétabilité correspond à l'étroitesse de l'accord entre les

résultats de mesures successives, effectuées dans les mêmes conditions et peut être calculé en utilisant l'Equation III - 4. Celle-ci est comprise entre 1 et 7 % pour l'ensemble des composés et a tendance à diminuer avec le poids moléculaire des composés (Table III - 5).

$$CV_i(\%) = \frac{\sigma_i}{M(A_i)} \quad \text{(Equation III - 4)}$$

Où CV_i est le coefficient de variation du composé, $M(A_i)$ la moyenne des aires de pic associée et σ_i le coefficient de réponse.

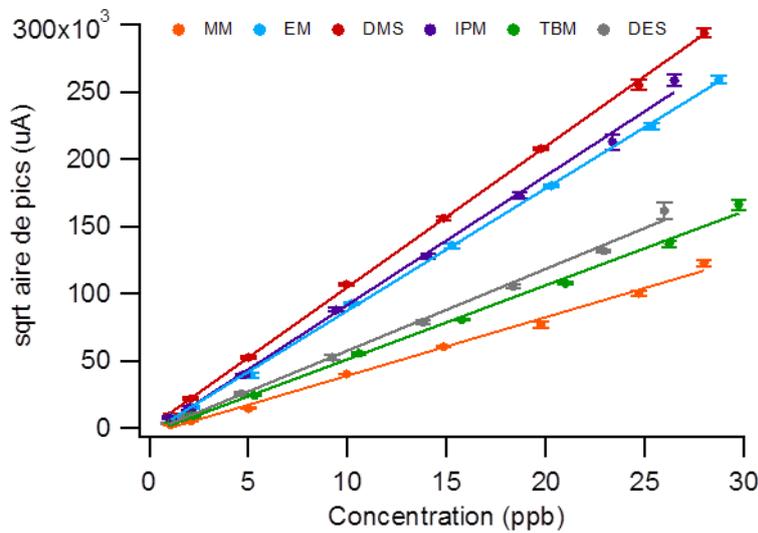


Figure III - 19: Courbes d'étalonnage obtenues pour 6 composés soufrés avec le système compact GC/PFPD

La limite de détection est la quantité minimale détectable d'un soluté donné pour des conditions de prélèvement et d'analyse données. Elle peut être déterminée graphiquement en tenant compte du rapport signal/bruit. Nous constatons que les limites de détection obtenues sont comprises pour ce système entre 0,2 et 1 ppb pour un split 15 (soit entre 10 et 63 pg au détecteur). Elles sont par conséquent inférieures aux seuils olfactifs des différents composés. La grande sensibilité du détecteur PFPD (par rapport au FPD par exemple) compense le faible volume d'échantillonnage contraint d'abord par la faible quantité d'adsorbant contenu dans le piège qui induit un faible volume de claquage et ensuite par un faible débit d'échantillonnage induit par la miniaturisation du piège et de la pompe de prélèvement. En effet, les limites de détection du détecteur FPD ont été estimées dans le chapitre II entre 0,60 et 2,63 ng au détecteur. Il est cependant important afin de comparer

ces systèmes de prendre en compte tout de même, (i) la double détection sur le système FID/FPD de laboratoire qui augmente ces limites de détection d'un facteur 2 et (ii) le rapport de split du détecteur PFPD. Ces éléments montrent ainsi une meilleure sensibilité du détecteur PFPD d'un facteur 10 comme montrée dans la littérature (Wardencki and Zygmunt 1991; Firor and Quimby 2001).

A l'issue de cette partie, il conviendrait de comparer ces performances obtenues sur le système compact avec les performances obtenues par le dispositif « de laboratoire ». Or on aura pu noter que l'ensemble des performances, ainsi que le volume de claquage ont été établies sur un étalon dilué dans l'azote. La partie suivante décrit alors les essais qui ont été menés pour évaluer l'influence de la matrice de dilution sur la mesure.

Table III - 5: Equations des droites de calibration, limites de détections et répétabilité des mesures des composés soufrés (N = 5) sur le système compact GC/PFPD

Composés	Equation	Coefficient de correlation (R ²)	LD (pg)	LD (ppb)	LD (µg m ⁻³)	Répétabilité (N = 5)	
						Concentration (ppb)	Coefficient de variation (%)
MM	4352,5 x - 4579	0,9946	11,54	0,24	0,48	5,6	6,7
EM	9102,4 x - 3705,9	0,9991	60,24	0,95	2,46	5,7	6,2
DMS	10474 x + 17,691	0,9993	10,09	0,16	0,41	5,6	0,8
IPM	9614,1 x - 4537,6	0,9964	45,38	0,59	1,85	5,3	4,9
TBM	5510,9 x - 4081,7	0,9958	60,32	0,66	2,46	5,9	2,7
DES	6089,4 x - 3346,4	0,9966	63,26	0,69	2,58	5,2	1,3

II.4. Influence de la matrice de dilution de l'échantillon

Le chapitre II a clairement mis en évidence l'impact non négligeable de l'humidité sur la mesure des concentrations en composés soufrés lors d'un échantillonnage sur une cartouche contenant du Tenax TA[®]. Pour rappel, une perte allant jusque 50 % a été observée lors de la dilution d'un échantillon dans de l'air humide avec des taux variables d'humidité relative compris entre 25 et 85 % (23 °C ± 2 °C). En revanche, aucune influence de la présence d'oxygène n'avait été notée.

Nous avons néanmoins choisi ici de vérifier d'abord l'influence de la présence d'oxygène sur la mesure, puis ensuite indépendamment l'influence de la présence d'eau.

II.4.1. Influence de la présence d'oxygène dans la matrice de dilution

La Figure III - 20 illustre des réponses moyennes obtenues pour l'analyse de deux mélanges étalons concentrés à 8 ppb et dilués l'un dans l'azote, l'autre dans l'air. Une différence de réponse au détecteur variable de 7 à 29 % indépendante de la nature des composés a été observée. Ces résultats sont différents de ceux obtenus pour un prélèvement off-line sur un support rempli de Tenax TA[®]. En effet, aucune influence de la matrice n'avait été montrée. Cette donnée nous empêche donc de mettre en cause l'adsorbant et tente donc à incriminer le système dans sa globalité. Potentiellement il se pourrait que certaines réactions aient lieu en surface du système (vannes, parois du piège ...) entre l'oxygène de l'air et les composés cibles causant leur perte. Des prélèvements similaires de matrices concentrées via la boucle à gaz ont orientés plus encore vers une oxydation des composés soufrés en paroi du piège puisque aucune différence n'est constatée en fonction de la matrice de dilution.

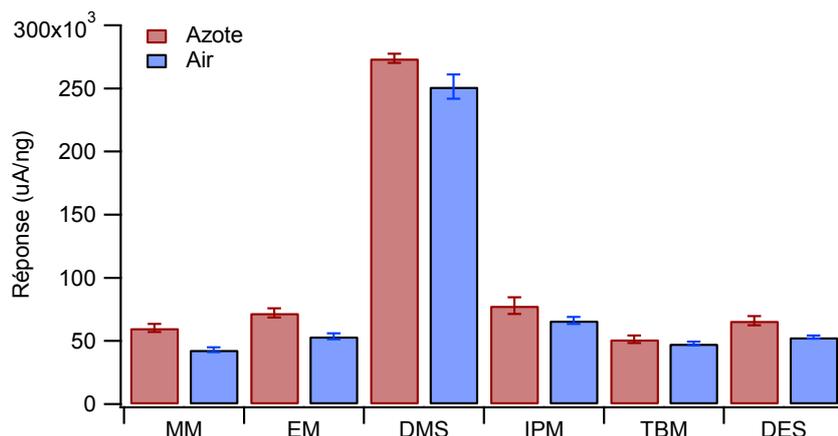


Figure III - 20: Influence de la matrice de dilution sur la réponse des composés soufrés : Réponse moyenne et écart-type pour N=5 en fonction de la matrice

II.4.2. Influence de l'humidité sur la réponse des composés soufrés

La Figure III - 21 présente les réponses moyennes obtenues pour l'analyse de trois mélanges étalons concentrés à 8 ppb et dilués l'un dans l'azote, l'autre dans l'azote humide (75 % HR, 23 ± 2 °C) et enfin dans l'azote humide mais séchée par utilisation d'un piège en verre refroidi à - 25 °C dans un bain cryostatique. On note clairement que la présence d'humidité affecte l'adsorption des composés soufrés de manière significative notamment pour les mercaptans avec une diminution maximale de 33 % de la réponse. Cette figure montre également une augmentation du signal au détecteur pour les deux sulfures d'environ 30 % pour le DES par exemple.

L'humidité peut engendrer différents phénomènes au sein du piège comme déjà évoqué précédemment notamment :

- une compétition d'adsorption entre l'eau et les composés soufrés à la surface. L'eau remplit ainsi les pores de l'adsorbant réduisant ainsi la possibilité d'adsorption des molécules ciblées ;
- L'humidité de l'échantillon peut également engendrer quelques phénomènes de réactivité au sein du piège et ainsi produire d'autres composés soufrés ce qui expliquerait l'augmentation du signal des sulfures ;
- Il est également possible d'avoir un effet combiné de ces deux phénomènes.

L'effet de l'humidité peut être néanmoins compensé comme le montre ces essais par l'utilisation d'un dispositif de séchage de l'échantillon.

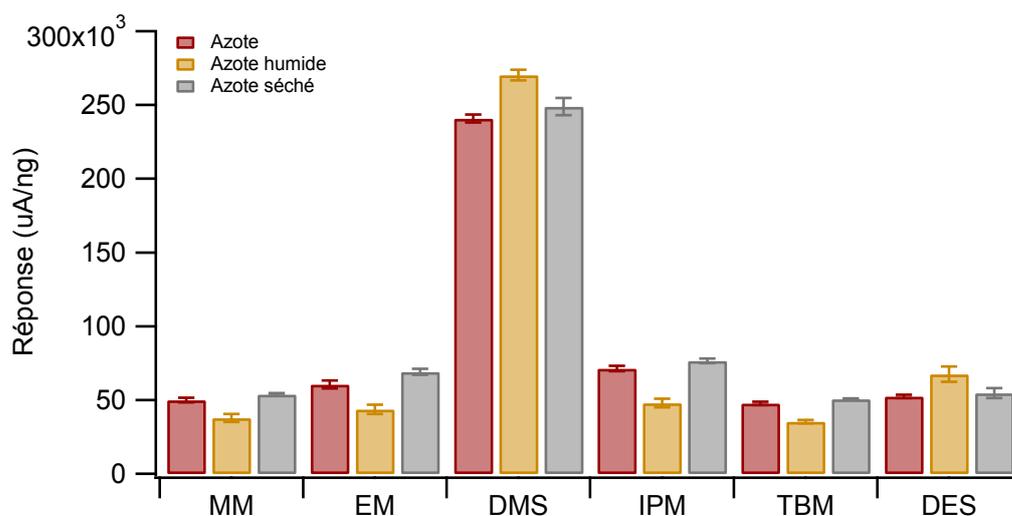


Figure III – 21: Influence de la réponse des composés soufrés en fonction de la matrice de dilution de l'échantillon pour une analyse avec un système compact GC/PFPD : Réponse moyenne et écart-type pour N=5 en fonction de la matrice de dilution (azote, azote humide et azote humide séché)

II.5. Amélioration des performances du GC compact avec l'utilisation d'un nouvel adsorbant

A l'issue de l'ensemble de ces essais, les travaux sur le système de laboratoire et sur les systèmes de prélèvement off-line ayant avancés parallèlement, il nous est paru logique d'équiper le dispositif d'un piège contenant le nouvel adsorbant à base de silice évoqué dans les chapitres précédents. Un piège vide a donc été fourni, rempli par nos soins et mis en place dans l'appareil compact.

Les premiers essais ont consisté à comparer les réponses pour un prélèvement de 15 min à 15 mL/min, d'un échantillon dilué dans l'azote. Donnant des résultats comparables, le même échantillon dilué dans l'air humide a été prélevé. Cette fois des pertes pour les mercaptans ont atteint 50 à 80 %, alors que les sulfures sont bien conservés (perte inférieure à 5 %). Ce résultat surprenant (puisque les essais sur préleveur actif rempli du nouvel adsorbant n'avaient pas montré de telles pertes liées à la présence d'oxygène et/ou d'eau) nous a poussé à fabriquer d'autres pièges. Certains remplis de Tenax TA®, d'autres du nouvel adsorbant.

Indépendamment de l'adsorbant utilisé, aucun des pièges que nous avons remplis, n'ont permis de retrouver les performances décrites auparavant. Ceci a mis en évidence un manque de

reproductibilité dans la fabrication des pièges, dont les parois peuvent interagir en milieu humide avec les mercaptans.

Privilégiant le travail sur la partie off-line et sur le dispositif de laboratoire pour la partie on-line, les investigations sur la fabrication des pièges n'ont pu être poussées plus loin.

II.6. Conclusion

Cette partie avait pour but de développer un système chromatographique compact pour la mesure des composés soufrés dans l'air ambiant. De faible taille, ce dispositif rackable correspond avec la configuration de la plupart des stations de surveillance de la qualité de l'air, et donc particulièrement adapté aux investigations de terrain.

La qualification réalisée à partir d'un échantillon dilué dans une matrice azote sec, a abouti à de bonnes performances analytiques assurant la mesure quantitative des composés soufrés de 1 à environ 30 ppb avec un coefficient de variation inférieur à 7 % synonyme d'une bonne répétabilité des mesures. Les avantages liés à l'utilisation d'un détecteur PFPD ont été clairement démontrés, puisqu'il permet dans le cas présent de compenser le faible volume de prélèvement.

Toutefois ces performances n'ont pu être reconduites avec un échantillon dilué dans l'air et n'ont pu être obtenu également que sur un exemplaire unique de piège. Ce dispositif n'a donc pu aboutir à une qualification complète en matrice réelle et n'a pu être déployé sur le terrain durant la campagne de mesure réalisée avec le dispositif de laboratoire proche d'une source industrielle.

Le travail présenté dans cette partie avait pour but la mise au point de méthodes performantes on-line permettant la mesure en temps réel des composés ciblés dans l'air ambiant.

Dans une première phase, un outil chromatographique on-line de laboratoire et sa complète qualification pour un mélange de 7 composés soufrés (mercaptans et sulfures) a été exposé. L'optimisation des paramètres d'échantillonnages et analytiques ont permis de valider une méthode fiable, performante et robuste avec (i) de faibles limites de détection de l'ordre de plusieurs centaines de ppt parfaitement compatibles avec les études air ambiant et (ii) de faibles incertitudes de mesure pour tous les composés étudiés; tout cela obtenu dans des conditions proche des conditions environnementales.

La mise en œuvre du nouvel adsorbant pour l'adsorption spécifique des composés soufrés permet également la mesure des autres composés organiques volatils retrouvés dans l'air ambiant à de faibles teneurs. En effet, la mise en place de ce dispositif durant une campagne de mesure a permis de suivre l'évolution temporelle de concentration avec une fréquence de l'ordre d'une heure des composés soufrés mais aussi des BTEX traceurs d'activités industriels et routiers.

La deuxième partie de chapitre été dédié au développement d'un système chromatographie on-line compacte pour la mesure exclusive des composés soufrés dans l'air ambiant. La présence d'un piège rempli dans un premier temps de Tenax TA® a donné lieu à une qualification des performances de l'outil dans une matrice azote non représentative des conditions réelles. Celui-ci a montré certaines limitations premièrement dues au format compact de ce système (régulation en température difficile, débit d'échantillonnage limité), mais également certaines incohérences notamment dues à des phénomènes d'oxydation au sein du piège en matrice air.

De plus, la suite des expérimentations ont mis en évidence une non-reproductibilité des résultats lors d'un changement de piège avec un même adsorbant.

Pour finir, l'apport du nouvel adsorbant développé lors de cette thèse sur ce système n'a pas été concluant contrairement au système chromatographique on-line de laboratoire où les performances du système avaient été améliorées.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ces dernières années, gouvernements, instances publiques, associations pour la préservation de l'environnement, citoyens et industriels sont de plus en plus préoccupés par la qualité de l'air. Or la qualité odorante de l'air est un aspect bien moins surveillé et réglementé alors qu'il engendre de nombreuses nuisances auprès des populations.

Soucieux de prendre en compte cette nouvelle problématique, certains industriels, associations agréés pour la qualité de l'air (AASQA) ou encore associations de riverains impactés ont mis en place des politiques de surveillance et de remédiation des nuisances odorantes. Or, l'identification et la quantification des espèces à leur origine, et plus encore la caractérisation de leur dynamique temporelle et spatiale reste un challenge métrologique.

C'est dans ce contexte général que des travaux ont été menés en collaboration entre la société TERA Environnement et le département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE) de l'Institut Mines Télécom Lille Douai. Ces travaux présentent plusieurs objectifs centrés sur le développement et la mise en œuvre de méthodes d'analyse pour la détermination des dynamiques temporelle et spatiale des concentrations en composés odorants et plus particulièrement soufrés. Après une revue de la littérature, il a été montré que dans l'état des connaissances actuelles, les méthodes chromatographiques permettraient de répondre au mieux à l'objectif de l'étude. Néanmoins, la synthèse de l'état de l'art sur le sujet a aussi mis en évidence certaines difficultés liées à la préconcentration sur support solide thermodésorbable de ces composés avant leur analyse. Un réel manque d'évaluation des méthodes référencées dans la littérature a été observé et notamment sur trois points cruciaux :

- la capacité d'adsorption du support solide choisi, et lié à cela le volume d'échantillonnage maximal garantissant une quantification précise des composés d'intérêt ;
- la réactivité (en surface de l'adsorbant ou du dispositif de prélèvement et d'analyse) des composés d'intérêt avec les interférents de l'air ambiant (eau, oxygène, autres COV) ;
- la conservation des échantillons sur les supports de prélèvement choisis.

Ainsi au-delà du développement métrologique de méthodes off-line et on-line pour la mesure de composés soufrés dans l'air ambiant, nous nous sommes attachés à :

- rendre l'échantillonnage robuste par l'optimisation des conditions de prélèvement en terme de volume et de débit mais aussi par le développement de méthodes de réduction de l'humidité de l'échantillon ;
- évaluer précisément les performances des méthodes proposées, et cela en poussant jusqu'à l'évaluation des incertitudes de mesures liées aux phases de prélèvement et d'analyse.

Toutes les optimisations proposées ainsi que toutes les évaluations de performances se sont portées sur une liste de 6 composés d'intérêt (MM, EM, DMS, IPM, TBM et DES), jugés représentatifs des composés majoritairement retrouvés dans l'air ambiant, mais aussi couvrant une plage relativement large de masses molaires, comprenant des mercaptans et des sulfures et offrant des structures chimiques différentes (aliphatiques linéaires ou ramifiés).

Concernant le développement de la méthode chromatographie off-line comprenant une étape de prélèvement sur site suivi d'une étape d'analyse au laboratoire, nous nous sommes orientés d'abord vers un préleveur actif constitué de Tenax TA®. Il permet un volume d'échantillonnage de 500 mL limité par la faible capacité d'adsorption des composés les plus légers sachant qu'il ne permet toutefois pas l'échantillonnage quantitatif du MM. Il a été mis en évidence de grandes interférences avec l'humidité de l'air induisant une incertitude de mesure importante. La durée de conservation des échantillons est courte et il est préférable de recourir à une conservation au congélateur. Ainsi on atteint au mieux des incertitudes de mesures comprises entre 60 et 80 % pour des mesures dans une gamme de concentrations allant de 1 à 250 ppb.

Au vu de ces éléments, des solutions d'amélioration ont été proposées. La sélection d'un nouvel adsorbant, ainsi que l'utilisation d'un dispositif de séchage de l'échantillon ont permis de réduire considérablement l'incertitude de mesure. Ainsi, la nouvelle méthode permet l'échantillonnage d'un volume d'air de 2 L améliorant donc les limites de détection. En conséquence, des incertitudes de mesures de l'ordre de 30 % ont pu être calculées (sauf pour le MM pour lequel on note encore 50 % d'incertitudes). Le nouvel adsorbant sélectionné à base de silice et le procédé de préparation qui lui est associé ont fait l'objet d'un dépôt de brevet. Le système de séchage qui consiste en un tube en verre rempli d'un desséchant (CaCl_2) est peu encombrant et adapté aux prélèvements sur le terrain.

Afin de caractériser la dynamique temporelle des concentrations, une méthode on-line a été développée sur la base du savoir-faire acquis pour la méthode off-line. La chaîne de mesure se compose d'un chromatographe de pailleuse, équipé d'un préconcentrateur contenant l'adsorbant breveté, et précédé d'un système de séchage très performant, à savoir un piège refroidi à $-25\text{ }^\circ\text{C}$ dans un cryostat. Les incertitudes de mesures ont alors été réduites en-dessous de 30 % pour l'ensemble des composés (y compris le MM) et pour des concentrations à partir de 250 ppt. Le dispositif a été mis à l'épreuve sur site durant une campagne de terrain qui a eu lieu du 26 janvier au 21 février 2017. Elle a montré la possibilité de suivre simultanément l'évolution temporelle des concentrations en BTEX et en composés soufrés via la double détection FPD/FID dont est équipé le système. Des niveaux de concentration faibles en composés soufrés ont pu être mesurés (de l'ordre de 200 ppt et 2,5 ppb respectivement pour le DMS et le CS_2). Toutefois, il est à noter que

l'encombrement du dispositif a nécessité la mise à disposition d'un camion-laboratoire et une surveillance quotidienne.

Le développement d'un deuxième système chromatographique on-line sous une forme plus compacte a été envisagé. Rackable, ce « Compact GC » plus transportable qu'un système de laboratoire encombrant est un dispositif innovant dont le prototype a été testé dans un premier temps au laboratoire. Les performances du système sont fortement affectées par les interférences observées de l'humidité. En effet, il n'a pas été possible de reproduire la fabrication de pièges de préconcentration qui ne soient pas sensibles à la présence d'eau dans l'échantillon.

Ce travail de recherche, ou plus précisément de développement métrologique ouvre de nombreuses perspectives. En effet, il serait intéressant à court terme de mener des campagnes de mesure intensives mettant en « concurrence » les mesures on-line et off-line. Menées sur des sites d'intérêt, ces campagnes pourront démontrer la corrélation des concentrations en composés soufrés avec des potentiels traceurs d'activités. Ces outils pourront également être inclus dans des campagnes d'identification des composés responsables de nuisance dans lesquelles l'approche instrumentale sera combinée avec l'approche sensorielle. Il sera donc nécessaire dans cet optique de réaliser les qualifications des outils développés pour une plus large gamme de composés soufrés (disulfure de diméthyle...).

Dans l'optique de l'amélioration technique sur le long terme, deux points peuvent être envisagés :

- Premièrement, il serait intéressant d'échanger avec le fournisseur sur les résultats obtenus suite à l'utilisation de plusieurs pièges sur le compact GC. Cet outil de type compact est très intéressant à déployer sur le terrain du fait de son faible encombrement. Des tests supplémentaires pourront être réalisés afin de mettre en évidence des phénomènes de réactivité au sein du système ;
- Deuxièmement, il serait utile de développer un dispositif de séchage portable mettant en œuvre un système de refroidissement Peltier qui est plus facile à mettre en place lors de campagne de mesure par rapport à un piège constitué d'un desséchant demandant tout de même quelques étapes de préparation. De plus, il serait intéressant d'envisager l'utilisation de préleveurs passifs pour la mesure de la répartition spatiale des concentrations en composés soufrés donnant lieu à l'évaluation de l'exposition des riverains sur le long-terme. Cependant, au vu des résultats mis en évidence dans le cadre de cette thèse, il semble difficile en prenant en compte les différents biais sur le prélèvement actif des composés soufrés, d'élaborer un préleveur passif constitué d'un adsorbant thermodésorbable. En effet,

l'influence de la conservation et de la matrice environnementale engendreraient une sous-estimation des concentrations dans l'air.

Une des pistes d'étude ouverte lors de cette thèse s'est orientée vers l'analyse des composés soufrés par chromatographie liquide. Les premiers essais se sont dirigés vers l'analyse des composés soufrés type mercaptans, dérivés en solution d'après la méthode mis en place par Molinez-Martinez et al. (2016) et analysés par HPLC/TOF/MS. Les résultats préliminaires ont été satisfaisants montrant ainsi un signal caractéristique à chaque mercaptan au spectromètre de masse. Or, nous avons mis de côté cette solution technique car elle nécessitait beaucoup d'étape de préparation de l'échantillon ainsi que des solutions pour la dérivation de ces composés (production journalière). De plus, l'utilisation d'une telle méthode demandait de produire un support d'adsorbant pouvant être chimisorbable comme une membrane ou autre support constitué d'une solution imprégnée. Marcoux et al. (2016) ont développé un support d'adsorbant passif constitué de silice afin de détecter et quantifier les composés soufrés dans des atmosphères de travail dans le domaine de la microbiologie (Marcoux, Guillemot et al. 2014). L'adsorbant développé dans ce brevet a été imprégné d'une molécule réactive aux composés soufrés (molécule sonde : disulfures aromatiques) formant ainsi un produit coloré. Cependant, ces préleveurs permettent la mesure des composés soufrés à des teneurs minimales de l'ordre de la ppm très loin des concentrations retrouvées dans l'air ambiant. Il serait donc intéressant d'adapter ce dispositif pour des mesures des concentrations en composés soufrés dans l'air ambiant.

ANNEXES

Annexe 1: Informations complémentaires en lien avec l'article « Quantitative or only qualitative measurement of sulfur compounds in ambient air at ppb level ? Uncertainties assessment for active sampling with Tenax TA® paru dans le journal Microchemical Journal

Table A: Listing of VOCs used for the selectivity measurements

	Molar Mass (g mol ⁻¹)	Formula	Potential Interferents
acetylene	26.03	C ₂ H ₂	missing compound in the chromatogram
ethylene	28.05	C ₂ H ₄	
ethane	30.07	C ₂ H ₆	
methylacetylene	40.06	C ₃ H ₄	
propylene	42.08	C ₃ H ₆	
propane	44.10	C ₃ H ₈	
ethylacetylene	54.09	C ₄ H ₆	Potential interferents of MM
1,3-butadiene	54.09	C ₄ H ₆	
trans-2-butene	56.11	C ₄ H ₈	
1-butene	56.10	C ₄ H ₈	
cis-2-butene	56.10	C ₄ H ₈	
isobutene	56.10	C ₄ H ₈	
isobutane	58.12	C ₄ H ₁₀	
n-butane	58.12	C ₄ H ₁₀	
isoprene	68.12	C ₅ H ₈	Potential interferents of EM
cyclopentene	68.11	C ₅ H ₈	
2-methyl-1-butene	70.13	C ₅ H ₁₀	
2-methyl-2-butene	70.13	C ₅ H ₁₀	
3-methyl-1-butene	70.13	C ₅ H ₁₀	
cis-2-pentene	70.13	C ₅ H ₁₀	
trans-2-pentene	70.14	C ₅ H ₁₀	
1-pentene	70.13	C ₅ H ₁₀	
isopentane	72.15	C ₅ H ₁₂	Potential interferents of TBM
n-pentane	72.15	C ₅ H ₁₂	
2,2-dimethylpropane	72.14	C ₅ H ₁₂	
benzene	78.11	C ₆ H ₆	
cyclohexane	84.16	C ₆ H ₁₂	
1-hexene	84.16	C ₆ H ₁₂	
n-hexane	86.17	C ₆ H ₁₄	
2,2-dimethylbutane	86.17	C ₆ H ₁₄	
2,3-dimethylbutane	86.17	C ₆ H ₁₄	
isohexane	86.18	C ₆ H ₁₄	
3-methylpentane	86.17	C ₆ H ₁₄	
toluene	92.14	C ₇ H ₈	Potential interferents of DES
n-heptane	100.21	C ₇ H ₁₆	
isoheptane	100.20	C ₇ H ₁₆	

	Molar Mass (g mol ⁻¹)	Formula	Potential Interferents
2,3-dimethylpentane	100.20	C ₇ H ₁₆	Potential interferents of DES
2,2-dimethylpentane	100.20	C ₇ H ₁₆	
2,4-dimethylpentane	100.20	C ₇ H ₁₆	
2,2,3-trimethylbutane	100.20	C ₇ H ₁₆	
n-heptane	100.21	C ₇ H ₁₆	
3,3-dimethylpentane	100.20	C ₇ H ₁₆	
ethylbenzene	106.16	C ₈ H ₁₀	
p-xylene	106.16	C ₈ H ₁₀	
m-xylene	106.16	C ₈ H ₁₀	
o-xylene	106.16	C ₈ H ₁₀	
isooctane	114.22	C ₈ H ₁₈	
n-octane	114.23	C ₈ H ₁₈	
1,3,5-trimethylbenzene	120.19	C ₉ H ₁₂	
1,2,4-trimethylbenzene	120.19	C ₉ H ₁₂	
1,2,3-trimethylbenzene	120.19	C ₉ H ₁₂	
n-nonane	128.2	C ₉ H ₂₀	
n-decane	142.29	C ₁₀ H ₂₂	

Annexe 2: Informations complémentaires en lien avec la partie I du chapitre II : « Quantitative or only qualitative measurement of sulfur compounds in ambient air at ppb level ? Uncertainties assessment for active sampling with Tenax TA® paru dans le journal Microchemical Journal

Table B: Dimethylsulfide uncertainties calculation for FPD detector

The global uncertainty on the concentration of RSCs ($u^2(C)$), described by Equation II -3 depends of two global parameters which gather uncertainties on analytical and sampling parameters.

$$u^2(C) = u^2(C_{analytical}) + u^2(C_{sampling}) \quad \text{(Equation II - 3)}$$

1. Analytical uncertainties assessment

Uncertainties related to the analytical measurement include two terms related to the measurement of the mass of each RSCs trapped in the cartridge and to the desorption efficiency.

$$u^2(C_{analytical}) = u^2(m_{meas}) + u_d^2 \quad \text{(Equation II - 4)}$$

The calculation of the relative uncertainty on mass measurements ($\frac{u^2 m_{meas}}{m_{meas}^2}$) (Equation II - 5)

combines the relative uncertainties related to the lack-of-fit of calibration function (w_F^2), the selectivity of the chromatographic system ($w_{selectivity}^2$), the analytical repeatability (w_{anal}^2), the uncertainty on the concentrations of the calibration standards used (w_{cs}^2) and the response drift between calibrations (w_d^2).

$$\frac{u^2(m_{meas})}{m_{meas}^2} = w_F^2 + w_{selectivity}^2 + w_{anal}^2 + w_{cs}^2 + w_d^2 \quad \text{(Equation II - 5)}$$

- Lack-of-fit of calibration function (w_F^2)

The lack-of-fit of calibration is calculated with the help of Equation II - 16.

$$w_F = \frac{u(m_{reg})}{m_{reg}} = \left| \frac{m_{reg} - m_{cs}}{m_{cs}} \right|_{max} \times \frac{1}{\sqrt{3}} \quad \text{(Equation II - 16)}$$

In which:

m_{reg} : mass of DMS calculated from the regression equation at the level of the calibration standard,

m_{cs} : masse of DMS present in the corresponding calibration standard

- Selectivity of the chromatographic system ($w_{selectivity}^2$)

This parameter is defined by the peak resolution (Equation II - 17). In this case, with FPD detector, the resolution is greater than 1. The relative uncertainty due to selectivity can safely be neglected in the case of FPD detector.

$$R = \frac{\Delta t_r}{0,85 \times (h_b + h_l)} > 1 \quad \text{(Equation II - 17)}$$

In which

Δt_r : Difference in retention time of DMS and interferent (in s)

h : Peak width at half height of the peak (in s), with subscript b referring to DMS and l to interferent.

- Analytical repeatability (w_{anal}^2)

The analytical repeatability uncertainty was calculated by using the *relative standard deviation for 10 DMS measurements* $s(m_D)$ and *DMS Response average* m_D (Equation II - 18).

$$w_{anal} = \frac{s(m_D)}{m_D} \quad \text{(Equation II - 18)}$$

- Calibration standards uncertainty (w_{cs}^2)

The calibration standards uncertainty was calculated to using the Equation II - 19 and depends to

three terms: the sampling flow uncertainty $\frac{u^2(\varphi_{start,STP})}{\varphi_{start,STP}^2}$, the sampling time uncertainty $\frac{u(t)^2}{t^2}$ and

the concentration standard uncertainty $\frac{u^2(C)}{C^2}$.

$$w_{cs}^2 = \frac{u^2(\varphi_{start,STP})}{\varphi_{start,STP}^2} + \frac{u(t)^2}{t^2} + \frac{u^2(C)}{C^2} \quad \text{(Equation II - 19)}$$

- Drift between calibrations (w_d^2)

The drift of response between calibration can be assessed with the Equation II - 20 above. EMT corresponding to the maximum errors (5%) which is established by a control chart.

$$w_d = \frac{1}{x_{derive}} \times \left[\frac{EMT}{\sqrt{3} \times 100} \right] = \frac{EMT}{\sqrt{3} \times 100} \quad \text{(Equation II - 20)}$$

The relative desorption uncertainty (u^2_D), due to incomplete desorption for the RSCs, considers the difference between response of sulfur compounds with a desorption temperature of 250°C and of 280°C (Equation II - 21).

$$u_D^2 = 1 - \Delta A \quad \text{(Equation II - 21)}$$

The uncertainties of each parameters described above and the analytical uncertainties obtained for DMS are summarized in the Table II - 12.

Table II - 12: DMS Analytical uncertainty linked to each parameter studied for FPD detector

	DMS analytical uncertainties (%)
Lack-of-fit of calibration w_F	1.10^{-2}
Analytical repeatability w_{anal}	5.10^{-2}
Calibration Standard w_{cs}^2	$5.34.10^{-3}$
Response drift w_d	$2.89.10^{-2}$
Desorption efficiency u^2_D	$1.31.10^{-2}$
$u^2(C_{analytical})$	$1.88.10^{-2}$

2. Sampling uncertainties calculation

All terms associated to the sampling uncertainty described in the Equation are defined the paragraph 3.6.2. of the publication (Equation II - 6).

$$u^2(C_{sampling}) = u^2(V_{sampling}) + u^2(mass_{matrix}) + u^2(mass_{st}) \quad \text{(Equation II - 6)}$$

3. Relative expanded uncertainties

The Table II - 13 list uncertainties linked to the global concentration uncertainties $u^2(C)$. The uncertainty related to analytical measurement $U(C_{analytical})$ and the overall uncertainty on the RSCs concentrations $U(C)$ were determined with help of Equation II - 10 and Equation II - 11. This global analytical uncertainty and Global concentration uncertainty were assessed respectively to 27.7% and 54.4% for DMS.

$$U(C_{analytical}) = 2 \times \sqrt{u^2(C_{analytical})} = 27,7 \% \quad \text{(Equation II - 10)}$$

$$U(C) = 2 \times \sqrt{u^2(C)} = 54,4 \% \quad \text{(Equation II - 11)}$$

Table II - 13: DMS sampling uncertainties obtained with FPD system for a storage of samples in freezer

	DMS sampling uncertainties (%)
Measurement of DMS mass $u^2(m_{meas})$	$1.9 \cdot 10^{-2}$
Desorption efficiency u^2_D	$1.3 \cdot 10^{-2}$
sampling volume $u^2(V_{sampling})$	$3.3 \cdot 10^{-3}$
Oxygen effect $u(mass_{O_2})$	$7.1 \cdot 10^{-3}$
Humidity effect $u(mass_{RH})$	$2.2 \cdot 10^{-1}$
the storage of samples in freezer $u(mass_{st})$	$5.4 \cdot 10^{-2}$
$u^2(C)$	$7.4 \cdot 10^{-2}$

The global concentration uncertainty allow to assess the contribution of each parameter into the overall uncertainty (Equation II - 12). The contribution of each parameter into analytical and global uncertainties are summarized in the Table II - 14.

$$\text{Contribution } (\%) = \frac{u^2 \text{parameter}}{u^2(C)} \quad \text{(Equation II - 12)}$$

Table II - 14: Contribution of parameters into the global concentration uncertainty (Table a) and contribution of parameters into analytical uncertainty (Table b) for FPD system and storage of samples in freezer

a)	DMS global contribution parameters (%)
Measurement of DMS mass $u^2(m_{meas})$	25
Desorption efficiency u^2_D	0
sampling volume $u^2(V_{sampling})$	5
Oxygen effect $u(mass_{O_2})$	0
Humidity effect $u(mass_{RH})$	66
Storage of samples in freezer $u(mass_{st})$	4
<hr/>	
b)	DMS analytical contribution parameters (%)
Lack-of-fit of calibration w_F	53
Analytical repeatability w_{anal}	13
Calibration Standard w_{cs}^2	28
Response drift w_d	4.4
Desorption efficiency u^2_D	1

BIBLIOGRAPHIE

Aatamila, M., P. K. Verkasalo, et al. (2011). "Odour annoyance and physical symptoms among residents living near waste treatment centres." Environmental Research **111** (1): 164-170.

ADEME. (2005). Agence de l'Environnement et de la maîtrise de l'énergie: Pollution olfactives: Origine, Législation, Analyse, Traitement.

Agapiou, A., J. P. Vamvakari, et al. (2016). "Volatile emissions during storing of green food waste under different aeration conditions." Environmental Science and Pollution Research **23**(9): 8890-8901.

Ahn, J.-H., K.-H. Kim, et al. (2016). "Characterization of quality assurance properties of biogenic volatile organic compounds with an emphasis on the breakthrough behaviour, recovery, and temporal stability." Microchemical Journal **125**: 142-150.

Air Languedoc-Roussillon. (2005). "Air intérieur – Etude odeurs: Ecole maternelle de Codognan (30)."

Air Normand. (2012). Tournée olfactive ponctuelle: Oissel, Saint-Etienne-du-Rouvray, Petit-Couronne, Le Grand-Quevilly.

Air PACA. (2017). Lettre des odeurs – Région PACA.

Ait-Helal, W., A. Borbon, et al. (2014). "Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban Paris: variability, origin and importance for SOA formation." Atmos. Chem. Phys. **14**(19): 10439-10464.

Andersen, K. B., M. J. Hansen, et al. (2012). "Minimisation of artefact formation of dimethyldisulphide during sampling and analysis of methanethiol in air using solid sorbent materials." Journal of Chromatography A **1245**: 24-31.

Anet, B., M. Lemasle, et al. (2013). "Characterization of gaseous odorous emissions from a rendering plant by GC/MS and treatment by biofiltration." Journal of environmental management **128**: 981-987.

ANSES. (2011). L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail: Risques liés aux émissions gazeuses des algues vertes pour la santé des populations avoisinantes, des promeneurs et des travailleurs.

Arrhenius, K., A. S. Brown, et al. (2016). "Suitability of different containers for the sampling and the storage of biogas and biomethane for the determination of the trace-level impurities – A review." Analytica Chimica Acta **902**: 22-32.

ASPA. (2012). "Evaluation de la qualité de l'air au voisinage de la sucrerie d'Erstein."

Atkinson, R. (2000). "Atmospheric chemistry of VOCs and NOx." Atmospheric Environment **34**(12-14): 2063-2101.

Atkinson, R. and J. Arey (2003). "Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds." Chemical Reviews **103**(12): 4605-4638.

Atmo Normandie. (2014). "La Gazette des nez – Résultats: Les Couronnez – 3^{ème} campagne de veille".

Atmo Normandie. (2015). "La Gazette des nez – Résultats: Les Nouveaux Cyrano – 3^{ème} campagne de veille".

Badol, C., N. Locoge, et al. (2008). "Using a source-receptor approach to characterize VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions: Part II: Source contribution assessment using the Chemical Mass balance (CMB) model." Science of The Total Environment **389**(2): 429-440.

Baltussen, E., F. David, et al. (1999). "On the performance and inertness of different materials used for the enrichment of sulfur compounds from air and gaseous samples." Journal of Chromatography A **864**(2): 345-350.

Baltussen, E., F. David, et al. (1998). "Sorption Tubes Packed with Polydimethylsiloxane: A New and Promising Technique for the Preconcentration of Volatiles and Semi-Volatiles from Air and Gaseous Samples." Journal of Separation Science **21**(6): 332-340.

Barczak, R. J. and A. Kulig (2017). "Comparison of different measurement methods of odour and odorants used in the odour impact assessment of wastewater treatment plants in Poland." Water Science and Technology **75**(4): 944-951.

Barone, G., Shelow, P., Smith, D., (2000). Pitton 2000, New Orléans (USA), Poster.

Bashkova, S., A. Bagreev, et al. (2002). "Effect of Surface Characteristics on Adsorption of MethylMercaptan on Activated Carbons." Industrial & Engineering Chemistry Research **41**(17): 4346-4352.

Bertoni, G., F. Bruner, et al. (1981). "Some critical parameters in collection, recovery and gas chromatographic analysis of organic pollutants in ambient air using light adsorbent." Journal of Chromatography A **203**: 263-270.

Blake, R. S., P. S. Monks, et al. (2009). "Proton-transfer reaction mass spectrometry." Chemical reviews **109**(3): 861-896.

Boeker, P., T. Haas, et al. (2010). "New odour sampling method: adsorption and reconstitution of odours." Chemical Engineering Transactions **23**: 49-54.

Bonnefoy, B., (1997). "Perception et évaluation de l'environnement olfactif : le cas du métro parisien." Thèse.

Borràs, E., M. Rôdenas, et al. (2012). "Development of a gas chromatography – mass spectrometry method for the determination of carbon disulphide in the atmosphere." Microchemical Journal **101**(0): 37-42.

Borràs, E., L. A. Tortajada-Genaro, et al. (2016). "Determination of reduced sulphur compounds in air samples for the monitoring of malodor caused by landfills." Talanta **148**: 472-477.

Boulinguez, B. And P. Le Cloirec (2010). "Chemical transformations of sulfur compounds adsorbed onto activated carbon materials during thermal desorption." Carbon **48**(5): 1558-1569

Bramanti, E., L. D'Ulivo, et al. (2006). "Determination of hydrogen sulfide and volatile thiols in air samples by mercury probe derivatization coupled with liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry." Analytica Chimica Acta **579**(1): 38-46.

Brown, A. S., A. M. van der Veen, et al. (2015). "Sampling of gaseous sulfur-containing compounds at low concentrations with a review of best-practice methods for biogas and natural gas applications." TrAC Trends in Analytical Chemistry **64**:42-52.

Bruno, P., M. Caselli et al. (2007). "Monitoring of odor compounds produced by solid waste treatment plants with diffusive samplers." Waste Management **27**(4): 539-544.

Buck, L. and R. Axel (1991). "A novel multigene family may encode odorant receptors: a molecular basis for odor recognition." Cell **65**(1): 175-187.

Campos, V. P., A. S. Oliveira, et al. (2010). "Optimization of parameters of sampling and determination of reduced sulphur compounds using cryogenic capture and gas chromatography in tropical urban atmosphere." Microchemical Journal **96**(2): 283-289.

Capelli, L., S. Sironi, et al. (2014). "Electronic Noses for Environmental Monitoring Applications." Sensors **14**(11):19979.

Capelli, L., S. Sironi, et al. (2013). "Measuring odours in the environment vs. dispersion modelling: A review." Atmospheric Environment **79**:731-743.

Carrier, P. (1985). "L'Ozone serait-il l'oxydant principal du sulfure de diméthyle en milieu océanique ?" Atmospheric Ozone: Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium held in Halkidiki, Greece 3-7 September 1984. C. S. Zerefos and A. Ghazi Dordrecht, Springer Netherlands: 815-819.

Crunaire, S., M. Verrielle, et al. (2014). "Rapport d'études LCSQA: Mesure de l'ammoniac et des composés soufrés – Nuisances olfactives."

Da Silveira Petrucic, J. F. and A. A. Cardoso (2015). "Sensitive luminescent paper-based sensor for the determination of gaseous hydrogen sulfide." Analytical Methods **7**(6): 2687-2692.

Dabek-Zlotorzynska, E. and M. McGrath (2000). "Determination of low-molecular-weight carboxylic acids in the ambient air and vehicle emissions: a review." Fresenius' Journal of Analytical Chemistry **367**(6): 507-518.

De Blas, M., M. Navazo, et al. (2017). "Continuous measurement of atmospheric reduced sulphur compounds as key tracers between odour complaints and source apportionment." Environmental monitoring and assessment **189**(3).

De Melo Lisboa, H., J.-M. Guillot, et al. (2006). "Dispersion of odorous gases in the atmosphere – Part I: Modeling approaches to the phenomenon." Science of The Total Environment **361**(1): 220-228.

Debevec, C., S. Sauvage, et al. (2017). "Origin and variability of volatile organic compounds observed at an Eastern Mediterranean background site (Cyprus)." Atmos. Chem. Phys. Discuss. **2017**: 1-62.

Décret-n°2011-1728 (2011). "Décret n°2011-1728 du 2 décembre 2011 relatif à la surveillance de la qualité de l'air intérieur dans certains établissements recevant du public." Legifrance.

Delcourt, J. and J. P. Sandino (2000). "Evaluation des performances du badge GABIE® dans des atmosphères industrielles – Etudes de cas." **N° 181**.

Delmas, R., G. Mégie, et al. "Physique et chimie de l'atmosphère."

Delva, J., P. Cobut, et al. (2017). "De l'odeur à l'impact sur le territoire." **2268-3798**.

Deshmukh, S., R. Bandyopadhyay, et al. (2015). "Application of electronic nose for industrial odors and gaseous emissions measurement and monitoring – An overview." Talanta **144**: 329-340.

Deshmukh, S., A. Jana, et al. (2014). "Quantitative determination of pulp and paper industry emissions and associated odor intensity in methyl mercaptan equivalent using electronic nose." Atmospheric Environment **82**: 401-409.

Detournay, A., S. Sauvage, et al. (2011). "Development of a sampling method for the simultaneous monitoring of straight-chain alkanes, straight-chain saturated carbonyl compounds and monoterpenes in remote areas." Journal of Environmental Monitoring **13**(4): 983-990.

Dettmer, K. and W. Engewald (2002). "Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds." Analytical and Bioanalytical Chemistry **373**(6): 490-500.

Devai, I. and R. D. Delaune (1996). "Evaluation of various solid adsorbents for sampling trace levels of methanethiol." Organic geochemistry **24**(8): 941-944.

Devos, M. (1990). Standardized human olfactory thresholds, Oxford University Press, USA.

Directive CE. (1999). Directive n° 1999/13/CE du 11/03/99 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations.

Dräger, (1989). "Dräger sampling tubes and systems Dräger-Tubes."

Du, X., M. Song, et al. (2015). "Identification of sulphur volatiles and GC-olfactometry aroma profiling in two fresh tomato cultivars." Food Chemistry **171**: 306-314.

Egwim, I. O. C. and H. J. Gruber (2001). "Spectrophotometric Measurement of Mercaptans with 4,4'-Dithiodipyridine." Analytical Biochemistry **288**(2): 188-194.

Ellison, S. L. R. and A. Williams (2012). "Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third Edn., ISBN 978-0-948926-30-3, available from: www.eurachem.org."

Fang, J.-J., N. Yang, et al. (2012). "Odor compounds from different sources of landfill: characterization and source identification." Waste Management **32**(7): 1401-1410.

Fang, J., H. Zhang, et al. (2013). "Gaseous pollutants emitted from a mechanical biological treatment plant for municipal solid waste: Odor assessment and photochemical reactivity." Journal of the air & Waste Management Association **63**(11): 1287-1297.

Fanlo, J.-L. and J. Carre (2006). "Pollution olfactives, sources d'odeurs, cadre réglementaires, techniques de mesure et proceds de traitement – Etat de l'art."

Farwell, S. O., W. H. Chatham, et al. (1987). "Performance Characterization and Optimization of the AgNO₃-Filter/FMA Fluorimetric Method for Atmospheric H₂S Measurements." JAPCA **37**(9): 1052-1059.

Feilberg, A., D. Liu, et al. (2010). "Odorant emissions from intensive pig production measured by online proton-transfer-reaction mass spectrometry." Environmental Science & Technology **44**(15): 5894-5900.

Feng, Y., S. Wen, et al. (2005). "Ambient levels of carbonyl compounds and their sources in Guangzhou, China." Atmospheric Environment **39**(10): 1789-1800.

Firor, R. L. and B. D. Quimby (2001). "A comparison of sulfur selective detectors for low level analysis in gaseous streams." Agilent Technology publication.

Fischer, K. (2002). "Environmental analysis of aliphatic carboxylic acids by ion-exclusion chromatography." Analytica chimica acta **465**(1): 157-173.

Forest, J., M. Midroit, et al. (2017). "La plasticité hors du commun du système olfactif." 2268-3798.

Fourtziou, L., E. Liakakou, et al. (2017). "Multi-tracer approach to characterize domestic wood burning in Athens (Greece) during wintertime." Atmospheric Environment **148**(Supplement C): 89-101.

Gallego, E., F. Roca, et al. (2012). "Characterization and determination of the odorous charge in the indoor air of a waste treatment facility through the evaluation of volatile organic compounds (VOCs) using TD-GC/MS." Waste Management **32**(12): 2469-2481.

Gallego, E., F. J. Roca, et al. (2010). "Comparative study of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of volatile organic compounds (VOCs)." Talanta **81**(3): 916-924.

Gardner, J. W. and P. N. Bartlett (1994). "A brief history of electronic noses." Sensors and Actuators B: Chemical **18**(1-3): 210-211.

Godayol, A., R. M. Marcé, et al. (2013). "Development of a method for the monitoring of odor-causing compounds in atmospheres surrounding wastewater treatment plants." Journal of Separation Science **36**(9-10): 1621-1628.

Gomez, J. S., H. Lohmann, et al. (2016). "Determination of volatile organic compounds from biowaste and co-fermentation biogas plants by single-sorbent adsorption." Chemosphere **153**: 48-57.

Gouronnec, A. M. and V. Tomasso (2000). "Measurement of odours by sensors analysis of olfactometry." Analisis **28**(3): 188-199.

Greim, H., D. Bury, et al. (1998). "Toxicity of aliphatic amines: Structure-activity relationship." Chemosphere **36**(2): 271-295.

Guillot, J.-M. and P. Le Cloirec (2008). Mesures et Traitements de Polluants de L'air en Agroalimentaire, Ed. Techniques Ingénieur.

Guillot, J.-M. and C. Luillery (2017). "Evolution des normes de mesure des odeurs et des composés odorants." 2268-3798.

Haberhauer-Troyer, C., E. Rosenberg, et al. (1999). "Evaluation of solid-phase microextraction for sampling of volatile organic sulphur compounds in air for subsequent gas chromatographic analysis with atomic emission detection." Journal of Chromatography A **848**(1): 305-315.

Haberhauer-Troyer, C., E. Rosenberg, et al. (1999). "Investigation of membrane dryers and evaluation of a new ozone scrubbing material for the sampling of organosulphur compounds in air." Journal of Chromatography A **852**(2): 589-595.

Harper, M. (2000). "Sorbent trapping of volatile organic compounds from air." Journal of Chromatography A **885**(1-2): 129-151.

Hayes, E. T., A. B. G. Leek, et al. (2004). "The influence of diet crude protein level on odour and ammonia emissions from finishing pig houses." Bioresource Technology **91**(3): 309-315.

Hayes, J., R. Stevenson, et al. (2014). "The impact of malodour on communities: a review of assessment techniques." Science of the Total Environment **500**: 395-407.

Helmig, D. (1999). "Air analysis by gas chromatography." Journal of chromatography A **843**(1): 129-146.

Hua, R., Y. Li, et al. (2003). "Determination of sulfur-containing compounds in diesel oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with a sulfur chemiluminescence detector." Journal of Chromatography A **1019**(1): 101-109.

Hynes, A. J. and P. H. Wine (1987). "Kinetics of the hydroxyl radical + methyl mercaptan reaction under atmospheric conditions." The Journal of Physical Chemistry **91**(13): 3672-3676.

INERIS. (2011). Institut national de l'environnement industriel et des risques: "Caractérisation des concentrations en hydrogène sulfuré et autres composés soufrés sur la plage de la baie de Morieux (22) et à l'embouchure du Gouessant."

INRS. (2007). Institut National de Recherche et de Sécurité: "Fiche toxicologique, mercaptans."

INRS. (2009). Institut National de Recherche et de Sécurité: "Fiche toxicologique, Sulfure d'hydrogène."

Iqbal, M. A., J. E. Szulejko, et al. (2014). "Determination of methylamine, dimethylamine, and trimethylamine in air by high-performance liquid chromatography with derivatization using 9-fluorenylmethylchloroformate." Analytical Methods **6**(15): 5697-5707.

Alferes, J., G. Adam, et al. (2017). "Advanced on-line monitoring at wastewater treatment plants: Coupling e-nose technology and modelling techniques." Conference: 12th IWA Specialized Conference on Instrumentation, Control and Automation, Canada.

Jang, S., K.-T. Park, et al. (2016). "An analytical system enabling consistent and long-term measurement of atmospheric dimethyl sulfide." Atmospheric Environment **134**: 217-223.

Jardine, K., A. M. Yanez-Serrano, et al. (2015). "Dimethyl sulphide in the Amazon rain forest." Global Biogeochemical Cycles **29**(1): 19-32.

Jaubert, J.-N. (2005). "Les odeurs dans l'air: de la pollution osmique à la gêne olfactive." Environnement, Risques & Santé **4**(1): 51-61.

Jaubert, J.-N. (2010). "Surveiller la qualité odorante de l'air." 2268-3798.

Jaubert, J.-N., G. Gordon, et al. (1987). "Une organisation du champ des odeurs. II: Modèle descriptive de l'organisatio de l'espace odorant." Parfums, cosmétiques, arômes (78): 71-82.

Jee, J. and F.-M. Tao (2006). "Reaction Mechanisms and Kinetics for the Oxidations of Dimethyl Sulfide, Dimethyl Disulfide, and Methyl Mercaptan by the Nitrate Radical." The Journal of Physical Chemistry A **110**(24): 7682-7689.

Jo, S.-H., K.-H. Kim, et al. (2015). "Odor characterization from barns and slurry treatment facilities at a commercial swine facility in South Korea." Atmospheric Environment **119**: 339-347.

Jo, S.-H., K.-H. Kim, et al. (2012). "Identification of control parameters for the sulfur gas storability with bag sampling methods." Analytica chimica acta **738**: 51-58.

Kabir, E. and K.-H. Kim (2012). "Use of solid phase microextraction (SPME) in the analysis of the reduced sulfur compounds (RSC) and its experimental limitations." Microchemical Journal **103**: 42-48.

Karbiwnyk, C. M., C. S. Mills, et al. (2002). "Minimization of water vapor interference in the analysis of non-methane volatile organic compounds by solid adsorbent sampling." Journal of Chromatography A **958**(1): 219-229.

Khan, M., M. Whelan, et al. (2012). "Analysis of low concentration reduced sulfur compounds (RSCs) in air: Storage issues and measurements by gas chromatography with sulfur chemiluminescence detection." Talanta **88**: 581-586.

Kieloaho, A.-J., H. Hellén, et al. (2013). "Gas-phase alkylamines in a boreal Scots pine forest air." Atmospheric Environment **80**: 369-377.

Kim, K.-H. (2008). "A method to test the detectability of GC/PFPD for an extended concentrations range with respect to reduced sulfur compounds." Journal of Separation Science **32**(10): 1761-1768.

Kim, K.-H., J.-W. Ahn, et al. (2006). "The loss patterns of reduced sulfur compounds in contact with different tubing materials." Journal of Chromatography A **1132**(1): 228-233.

Kim, K.-H., G.-H. Choi, et al. (2006). "The effects of sampling materials selection in the collection of reduced sulfur compounds in air." Talanta **68**(5): 1713-1719.

Kim, K.-H., G.-H. Choi, et al. (2005). "Characterization of malodorous sulfur compounds in landfill gas." Atmospheric Environment **39**(6): 1103-1112.

Kim, K.-H., Y.-J. Hong, et al. (2008). "Investigation of carbonyl compounds in air from various industrial emission sources." Chemosphere **70**(5): 807-820.

Kim, K.-H., E.-C. Jeon, et al. (2007). "An on-line analysis of reduced sulfur gases in the ambient air surrounding a large industrial complex." Atmospheric Environment **41**(18): 3829-3840.

Kim, K.-H., D.-W. Ju, et al. (2005). "The evaluation of recovery rate associated with the use of thermal desorption systems for the analysis of atmospheric reduced sulfur compounds (RSC) using the GC/PFPD method." Talanta **67**(5): 955-959.

Konz-Coste, A., R. Lagache, et al. (2016). "Réglementation en matière d'odeur." Techniques de l'ingénieur, Gestion des odeurs et des nuisances olfactives base documentaire: TIB610(ref. article: g2910).

Köster, E. P. (1991). "Tonalité affective et maîtrise de la pollution odorante." Odeurs et désodorisation dans l'environnement, TEC et DOC. Paris: Lavoisier: 61-78.

Kumar, A. and I. Viden (2007). "Volatile organic compounds: Sampling methods and their worldwide profile in ambient air." Environmental monitoring and assessment **131**(1-3): 301-321.

Lamaa, L., C. Ferronato, et al. (2013). "Evaluation of adsorbents for volatile methyl siloxanes sampling based on the determination of their breakthrough volume." Talanta **115**: 881-886.

Last, F. (1982). "Effects of atmospheric sulphur compounds on natural and man-made terrestrial and aquatic ecosystems." Agriculture and Environment **7**(3-4): 299-387.

Lee, H.-D., S.-B. Jeon, et al. (2013). "A novel assessment of odor sources using instrumental analysis combined with resident monitoring records for an industrial area in Korea." Atmospheric Environment **74**(0): 277-290.

Léger, C. (2017). "Le langage des Nez®, nouveau référentiel mis en place pour le suivi des odeurs. Expérience d'Air Normand, association agréée de surveillance de la qualité de l'air en Haute-Normandie." 2268-3798.

Lestremau, F., F. Andersson, et al. (2004). "Investigation of artefact formation during analysis of volatile sulphur compounds using solid phase microextraction (SPME)." Chromatographia **59**(9): 607-613.

Lestremau, F., V. Desauziers, et al. (2003). "Development of a quantification method for the analysis of malodorous sulphur compounds in gaseous industrial effluents by solid-phase microextraction and gas chromatography-pulsed flame photometric detection." Journal of Chromatography A **999**(1): 71-80.

Li, Q.-L., D.-X. Yuan, et al. (2004). "Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as an adsorbent for trapping volatile organic compounds from environmental samples." Journal of Chromatography A **1026**(1): 283-288.

Li, W., K. Yang, et al. (2008). "Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars." Industrial Crops and Products **28**(2): 190-198.

LIMAIR. (2015). "Plan de surveillance de la qualité de l'air – Syded 87 – Alveol."

Liu, C., Y. Mu, et al. (2016). "Development of gas chromatography-flame ionization detection system with a single column and liquid nitrogen-free for measuring atmospheric C2-C12 hydrocarbons." Journal of Chromatography A **1427**: 134-141.

Lopez, P., R. Batlle, et al. (2007). "Use of new generation poly(styrene-divinylbenzene) resins for gas-phase trapping-thermal desorption: Application to the retention of seven volatile organic compounds." Journal of Chromatography A **1139**(1): 36-44.

Lu, X., C. Fan, et al. (2012). "Headspace solid-phase microextraction for the determination of volatile sulfur compounds in odorous hyper-eutrophic freshwater lakes using gas chromatography with flame photometric detection." Microchemical Journal **104**: 26-32.

Madinin'air. (2016). "Suivi des concentrations en hydrogène sulfuré à proximité des zones d'échouages des algues sargasses."

Mao, I. F., M. R. Chen, et al. (2012). "Method development for determining the malodour source and pollution in industrial park." Science of The Total Environment **437**:270-275.

Marc, M., M. Tobiszewski, et al. (2015). "Current air quality analytics and monitoring: A review." Analytica Chimica Acta **853**(0): 116-126.

Marcoux, P., L.-H. Guillemot, et al. (2014). "Matériau et procédé pour piéger, détecter et quantifier des composés soufrés volatils."

Maria, S. F., L. M. Russell, et al. (2004). "Organic aerosol growth mechanisms and their climate-forcing implications." Science **306**(5703): 1921-1924.

Mariné, S., M. Pedrouzo, et al. (2012). "Comparison between sampling and analytical methods in characterization of pollutants in biogas." Talanta **100**: 145-152.

Matisová, E. and S. Skrabàková (1995). "Carbon sorbents and their utilization for the preconcentration of organic pollutants in environmental samples." Journal of Chromatography A **707**(2): 145-179.

May, W. J. (1989). "Gas detection by diffusive samplers – Theory and application to the Draeger range of samplers." The Annals of Occupational Hygiene **33**(1): 69-78.

Medjkoune, M., S. Harispe, et al. (2016). "Towards a Non-oriented Approach for the Evaluation of Odor Quality." Information Processing and Management of Uncertainty in Knowledge-Based Systems: 16th International Conference, IPMU 2016, Eindhoven, The Netherlands, June 20-24,

2016, Proceedings, Part I., J. P. Carvalho, M.-J. Lesot, U. Kaymak et al. Cham, Springer International Publishing: 238-249.

Merlen, C., M. Verrièle, et al. (2017). "Quantitative or only qualitative measurements of sulfur compounds in ambient air at ppb level? Uncertainties assessment for active sampling with Tenax TA®." Microchemical Journal **132**: 143-153.

Merlen, C., M. Verrièle, et al. (submitted). "A preconcentration method based on a new sorbent for the measurement of selected reduced sulfur compounds at ppb level in ambient air." Analytica Chimica Acta.

Mesbah, B. and M. Selvanizza (2017). "Odotrace: recherche des sources à l'origine des nuisances olfactives." 2268-3798.

Meullenet, J.-F., R. Xiong, et al. (2008). Multivariate and probabilistic analyses of sensory science problems, John Wiley & Sons.

Meusinger, C., A. B. Bluhme, et al. (2017). "Treatment of reduced sulphur compounds and SO₂ by Gas Phase Advanced Oxidation." Chemical Engineering Journal **307**: 427-434.

Michelot, N., C. Marchand, et al. (2013). "Monitoring indoor air quality in French schools and day-care centers." HVAC&R Research **19**(8): 1083-1089.

Mochalski, P., B. Wzorek, et al. (2009). "Improved pre-concentration and detection methods for volatile sulphur breath constituents." Journal of Chromatography B **877**(20-21): 1856-1866.

Mochalski, P., B. Wzorek, et al. (2009). "Suitability of different polymer bags for storage of volatile sulphur compounds relevant to breath analysis." Journal of Chromatography B **877**(3): 189-196.

Moliner-Martinez, Y., R. Herràez-Hernàndez, et al. (2013). "More about sampling and estimation of mercaptans in air samples." Talanta **106**: 127-132.

Murphy, K. R., G. Parcsi, et al. (2014). "Non-methane volatile organic compounds predict odor emitted from five tunnel ventilated broiler sheds." Chemosphere **95**: 423-432.

Murphy, S. M., A. Sorooshian, et al. (2007). "Secondary aerosol formation from atmospheric reactions of aliphatic amines." Atmos. Chem. Phys. **7**(9): 2313-2337.

Mustafa, M. F., Y. Liu, et al. (2017). "Volatile compounds emission and health risk assessment during composting of organic fraction of municipal solid waste." Journal of Hazardous Materials **327**: 35-43.

Nagata, Y. and N. Takeuchi (2003). "Measurement of odor threshold by triangle odor bag method." Odor measurement review **118**: 127.

Nastasi, V., (2017). "Gestion des odeurs émises par les stations de traitement d'eaux résiduaires dans le monde." 2268-3798.

Ngwabie, N. M., G. W. Schade, et al. (2008). "Abundances and Flux Estimates of Volatile Organic Compounds from a Dairy Cowshed in Germany All rights reserved. No part of this periodical

may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording, or any information storage and retrieval system, without permission in writing from the publisher." Journal of Environmental Quality **37**(2): 565-573.

Nicolas, J., P. Denne, et al. (2007). "Campagne de mesure des odeurs sur le CET de Malvoisin: Estimation des nuisances olfactives." Université de Liège, Département des Sciences et de Gestion de l'Environnement, Arlon.

Nicolas, J., A.-C. Romain, et al. (2008). "Les odeurs dans l'environnement: dimensions sensorielles et méthodes d'évaluation." Journal des Ingénieurs (Le) **109**: 12-15.

Nielsen, A. T. and S. Jonsson (2002). "Quantification of volatile sulfur compounds in complex gaseous matrices by solid-phase microextraction." Journal of Chromatography A **963**(1): 57-64.

Norme EN. 14662-1. (2004). "Ambient air quality – Standard method for measurement of benzene concentrations – Part 1: Pumped sampling followed by thermal desorption and gas chromatography."

Norme NF EN 1076 (2010). "Exposition sur les lieux de travail – Procédures pour le mesurage des gaz et vapeurs à l'aide de dispositifs de prélèvement par pompage – Exigences et méthodes d'essai."

Norme NF EN 13725. (2003). "Qualité de l'air – Détermination de la concentration d'une odeur par olfactométrie dynamique." 65p.

Norme NF EN 14662-3. (2015). "Ambient air – Standard method for the measurements of benzene concentrations – Part 3: Automated pumped sampling with in situ gas chromatography." 39p.

Norme NF EN 16841-1. (2016). "Air ambiant – Détermination de la présence d'odeurs par mesures de terrain – Partie 1: Méthode de la grille." 64p.

Norme NF EN 16841-2. (2016). "Air ambiant – Détermination de la présence d'odeurs par mesures de terrain – Partie 2: Méthode du panache." 52p.

Norme NF X43-103. (1996). "Qualité de l'air – Mesurage olfactométriques – Mesurage de l'odeur d'un effluent gazeux – Méthodes supraliminaires." 22p.

Ohira, S.-I. and K. Toda (2006). "Ion chromatographic measurement of sulfide, methanethiolate, sulfite and sulfate in aqueous and air samples." Journal of Chromatography A **1121**(2): 280-284.

OMS. (2000). "Air quality Guidelines for Europe." Organisation Mondiale de la Santé, Second Edition.

Oury, V. and A. PEITIER (2002). "Prélèvement et dosage de l'acide acétique par chromatographie ionique. Application à l'évaluation de l'exposition professionnelle." Cahier de notes documentaires, Institut national de recherche et de sécurité: 89-100.

Pal, R., K.-H. Kim, et al. (2009). "Reduced sulfur compounds in ambient air surrounding an industrial region in Korea." Environmental monitoring and assessment **148**(1): 109-125.

Pandey, S. K. and K.-H. Kim (2009). "Comparison of different calibration approaches in the application of thermal desorption technique: a test on gaseous reduced sulfur compounds." Microchemical Journal **91**(1): 40-46.

Pandey, S. K. and K.-H. Kim (2009). "A review of methods for the determination of reduced sulfur compounds (RSCs) in air." Environmental Science & Technology **43**(9): 3020-3029.

Pandey, S. K., K.-H. Kim, et al. (2012). "A review of sensor-based methods for monitoring hydrogen sulfide." TrAC Trends in Analytical Chemistry **32**: 87-99.

Peng, C.-Y. and S. Batterman (2000). "Performance evaluation of a sorbent tube sampling method using short path thermal desorption for volatile organic compounds." Journal of Environmental Monitoring **2**(4): 313-324.

Pennequin-Cardinal, A., H. Plaisance, et al. (2005). "Dependance on sampling rates of Radiello® diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time." Talanta **65**(5): 1233-1240.

Penza, M., D. Suriano, et al. (2015). "A case-study of microsensors for landfill air-pollution monitoring applications." Urban Climate **14**: 351-369.

Perraud, V., S. Meinardi, et al. (2016). "Challenges associated with the sampling and analysis of organosulfur compounds in air using real-time PTR-ToF-MS and offline GC-FID." Atmos. Meas. Tech. **9**(3): 1325-1340.

Plaisance, H., T. Leonardis, et al. (2008). "Assessment of uncertainty of benzene measurements by Radiello diffusive sampler." Atmospheric Environment **42**(10): 2555-2568.

Pourtier, L. and H. Piet (2007). "Modélisation de la dispersion atmosphérique des odeurs." Ed. Techniques de l'ingénieur.

Pourtier, L. and C. Rognon (2010). "Mesurer les odeurs." Techniques de l'ingénieur – Gestion des odeurs et des nuisances olfactives, **base documentaire: TIB610** (réf. Article : g2940).

Radon, K., A. Schulze, et al. (2007). "Environmental exposure to confined animal feeding operations and respiratory health of neighboring residents." Epidemiology **18**(3): 300-308.

Ramel, M. and N. Nomine (2000). "Physicochemical characterisation of odours." Analisis **28**(3): 171-179.

Ramirez, N., R. M. Marcé, et al. (2011). "Determination of volatile organic compounds in industrial wastewater plant air emissions by multi-sorbent adsorption and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry." International Journal of Environmental Analytical Chemistry **91**(10): 911-928.

Rantala, P., J. Aalto, et al. (2015). "Annual cycle of volatile organic compound exchange between a boreal pine forest and the atmosphere." Biogeosciences Discussions **12**(12).

Ras, M. R., F. Borrull, et al. (2008). "Determination of volatile organic sulfur compounds in the air at sewage management areas by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry." Talanta **74**(4): 562-569.

Ras, M. R., F. Borrull, et al. (2009). "Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples." TrAC Trends in Analytical Chemistry **28**(3): 347-361.

Rebetez, M., H. Mayer, et al. (2006). "Heat and drought 2003 in Europe: a climate synthesis." Ann. For. Sci. **63**(6): 569-577.

Ribes, A., G. Carrera, et al. (2007). "Development and validation of a method for air-quality and nuisance odors monitoring of volatile organic compounds using multi-sorbent adsorption and gas chromatography/mass spectrometry thermal desorption system." Journal of Chromatography A **1140**(1): 44-55.

Robin, D. and P.-C. Maria (2017). "Les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air face aux nuisances olfactives." 2268-3798.

Rognon, C. and L. Pourtier (2000). "Les odeurs dans l'environnement.", Ed. Techniques de l'ingénieur.

Rognon, C. and L. Pourtier (2014). "Les odeurs dans l'environnement.", Techniques de l'ingénieur: Gestion des odeurs et des nuisances olfactives, **base documentaire: TIB610** (réf. Article: g2900).

Roig, B., E. Chalmin, et al. (2002). "Spectroscopic study of dissolved organic sulfur (DOS): a case study of mercaptans." Talanta **56**(3): 585-590.

Romain, A.-C., J. Delva, et al. (2008). "Complementary approaches to measure environmental odours emitted by landfill areas." Sensors and Actuators B: Chemical **131**(1): 18-23.

Rothweiler, H., P. A. Wager, et al. (1991). "Comparison of Tenax TA and Carbotrap for sampling and analysis of volatile organic compounds in air." Atmospheric Environment. Part B. Urban Atmosphere **25**(2): 231-235.

Rouadjia, I. (2009). "Le champ des odeurs". Infos matériaux.

Roukos, J., H. Plaisance, et al. (2009). "Development and validation of an automated monitoring system for oxygenated volatile organic compounds and nitrile compounds in ambient air." Journal of Chromatography A **1216**(49): 8642-8651.

Roussel, I. and G. Schmitt (2004). "Les odeurs, une préoccupation de santé publique urbaine, la réponse d'un dispositif "citoyen"." Pollution Atmosphérique **181**: 7-14.

Rumsey, I.C., V. P. Aneja, et al. (2014). "Characterizing reduced sulfur compounds emissions from a swine concentrated animal feeding operation." Atmospheric Environment **94**: 458-466.

Salameh, T., S. Sauvage, et al. (2016). "Source apportionment vs. emission inventories of non-methane hydrocarbons (NMHC) in an urban area of the Middle East: local and global perspectives." Atmos. Chem. Phys **16**: 3595-3607.

Santé Publique France. Site internet: <http://invs.santeubliquefrance.fr/Espace-presse/Communiqués-de-presse/2012/Intoxication-au-monoxyle-de-carbone-3-000-victimes-chaque-année-en-France>.

- Sashikala, M. and H. Ong (2015). "Analytical Techniques For Odour Assessment."
- Schiffman, S. S., J. L. Bennett, et al. (2001). "Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina." Agricultural and Forest Meteorology **108**(3): 213-240.
- Schinasi, L., R. A. Horton, et al. (2011). "Air pollution, lung function, and physical symptoms in communities near concentrated swine feeding operation." Epidemiology **22**(2): 208-215.
- Scotto, C. and X. Fernandez (2017). "La pollution olfactive en environnement urbain: cas particulier des odeurs des restaurants." 2268-3798.
- Shon, Z.-H., and K.-H. Kim (2006). "Photochemical oxidation of reduced sulphur compounds in an urban location based on short time monitoring data." Chemosphere **63**(11): 1859-1869.
- Shon, Z.-H., K.-H. Kim, et al. (2005). "Photochemistry of reduced sulfur compounds in a landfill environment." Atmospheric Environment **39**(26): 4803-4814.
- Shusterman, D. (1999). "The health significance of environmental odour pollution: revisited." Journal of Environmental Medicine **1**(4): 249-258.
- Sintermann, J. and A. Neftel (2015). "Ideas and perspectives: on the emission of amines from terrestrial vegetation in the context of new atmospheric particle formation." Biogeosciences **12**(11): 3225.
- Sironi, S., L. Capelli, et al. (2007). "Continuous monitoring of odours from a composting plant using electronic noses." Waste Management **27**(3): 389-397.
- Sivret, E. C., B. Wang, et al. (2016). "Prioritisation of odorants emitted from sewers using odour activity values." Water research **88**: 308-321.
- Son, Y.-S., G. Lee, et al. (2013). "Development of a pretreatment system for the analysis of atmospheric reduced sulphur compounds." Analytical chemistry **85**(21): 10134-10141.
- Song, S.-K., Z.-H. Shon, et al. (2009). "Photochemical oxidation and dispersion of gaseous sulfur compounds from natural and anthropogenic sources around a coastal location." Atmospheric Environment **43**(18): 3015-3023.
- Song, S.-K., Z.-H. Shon, et al. (2007). "Monitoring of atmospheric reduced sulfur compounds and their oxidation in two coastal landfill areas." Atmospheric Environment **41**(5): 974-988.
- Song, S.-K., Z.-H. Shon, et al. (2008). "Dispersion and photochemical oxidation of reduced sulfur compounds in and around a large industrial complex in Korea." Atmospheric Environment **42**(18): 4269-4279.
- Song, Y., M. Shao, et al. (2007). "Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing." Environmental science & technology **41**(12): 4348:4353.
- Strandberg, B., A.-L. Sunesson, et al. (2005). "Evaluation of two types of diffusive samplers and adsorbents for measuring 1,3-butadiene and benzene in air." Atmospheric Environment **39**(22): 4101-4110.

Sulyok, M., C. Haberhauer-Troyer, et al. (2002). "Observation of sorptive losses of volatile sulphur compounds during natural gas sampling." Journal of Chromatography A **946**(1): 301-305.

Sunesson, A.-L., C.-A. Nilsson, et al. (1995). "Evaluation of adsorbents for sampling and quantitative analysis of microbial volatiles using thermal desorption-gas chromatography." Journal of Chromatography A **699**(1): 203-214.

Susaya, J., K.-H. Kim, et al. (2011). "Assessment of reduced sulphur compounds in ambient air as malodor components in an urban area." Atmospheric Environment **45**(20): 3381-3390.

Szulejko, J. E. and K.-H. Kim (2015). "Derivatization techniques for determination of carbonyls in air." TrAC Trends in Analytical Chemistry **64**: 29-41.

Szylak-Szydłowski, M. (2015). "Odour samples degradation during detention in Tedlar® bags." Water, air, and soil pollution **226**(7).

Toda, K., H. Kuwahara, et al. (2014). "Gas analyser for continuous monitoring of trace level methanethiol by microchannel collection and fluorescence detection." Analytica chimica acta **841**: 1-9.

Toupance, G., A. Person, et al. (2004). "Pollution atmosphérique gazeuse: Recommandations techniques." Techniques de l'ingénieur – Analyses dans l'environnement: eau et air, **base documentaire: TIB831DUO** (ref article: p4032).

Van Huffel, K., P. M. Heynderickx, et al. (2012). "Measurement of odorant in livestock buildings: SIFT-MS and TD-GC-MS." Chemical Engineering **30**.

Vega, E., J. Lemus, et al. (2013). "Adsorption of volatile sulphur compounds onto modified activated carbons: Effect of oxygen functional groups." Journal of Hazardous Materials **258-259**: 77-83.

Vellingiri, K., K.-H. Kim, et al. (2016). "Insights into the adsorption capacity and breakthrough properties of a synthetic zeolite against a mixture of various sulfur species at low ppb levels." Journal of environmental management **166**: 486-492.

Verrielle, M., H. Plaisance, et al. (2012). "Determination of 14 amines in air samples using midjet impingers sampling followed by analysis with ion chromatography in tandem with mass spectrometry." Journal of Environmental Monitoring **14**(2): 402-408.

Vinas, M. G., N. Garrido, et al. (2001). "Free choice profiling of Chilean goat cheese." Journal of sensory studies **16**(3): 239-248.

Waked, A., S. Sauvage, et al. (2016). "Multi-year levels and trends of non-methane hydrocarbon concentrations observed in ambient air in France." Atmospheric Environment **141**(Supplement C): 263-275.

Wardencki, W. (2000). "Sulfur compounds: gas chromatography." Chemistry **60**(2719): 4285-4301.

Wardencki, W. and B. Zygmunt (1991). "Gas chromatographic sulphur-sensitive detectors in environmental analysis." Analytica Chimica Acta **255**(1): 1-13.

Wastine, B., C. Léger, et al. (2017). "Vers une meilleure gestion des situations incidentelles ou accidentelles: instruction gouvernementale du 12 août 2014. Bilan de l'expérimentation par trois Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA)." 2268-3798.

Willig, S., M. Lacorn, et al. (2004). "Development of a rapid and accurate method for the determination of key compounds of pig odor." Journal of chromatography A **1038**(1): 11-18.

Wu, B.-Z., T.-Z. Fen, et al. (2006). "Sampling and analysis of volatile organics emitted from wastewater treatment plant and drain system of an industrial science park." Analytica Chimica Acta **576**(1): 100-111.

Wu, T. and X. Wang (2015). "Emission of oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) during the aerobic decomposition of orange wastes." Journal of Environmental Sciences **33**: 69-77.

Yaman, B., Y. M. Aydin, et al. (2015). "Biogenic volatile organic compound (BVOC) emissions from various endemic tree species in Turkey." Aerosol Air Qual. Res **15**: 341-356.

Zheng, J., T. Ma, et al. (2015). "Measurement of atmospheric amines and ammonia using the high resolution time-of-flight chemical ionization mass spectrometry." Atmospheric Environment **102**: 249-259.

RESUME

Les composés organiques odorants forment une classe de composés qui joue un rôle dans la chimie atmosphérique et a des impacts sur le climat et la santé. Parmi ces composés, les composés soufrés ont des seuils olfactifs très bas et une odeur typique souvent caractérisée comme celle du « chou pourri ». Ils engendrent de nombreuses nuisances olfactives qui incommode les populations notamment à proximité des sources d'émission. Compte tenu de la nature réactive des composés soufrés et de leurs faibles niveaux de concentration dans l'atmosphère, l'objectif principal de cette thèse est de développer, de qualifier et mettre en œuvre des méthodes de mesures pour la détermination des concentrations en composés soufrés à des échelles spatiales et temporelles fines. La méthodologie proposée se décompose en trois phases majeures : (i) le prélèvement et la concentration des composés d'intérêts sur des adsorbants, (ii) l'analyse par un système couplant thermodesorption et chromatographie en phase gazeuse, (iii) la détection et la quantification de chaque composé par des détecteurs spécifiques. Les principaux travaux réalisés ont permis la sélection d'un support adsorbant, la définition de conditions optimales d'échantillonnage et d'analyse adaptées à la plupart des situations potentielles de nuisance olfactive.

Mots clés : composés organiques volatils odorants, composés soufrés, méthodes de mesure chromatographiques on-line et off-line, prélèvement actif, adsorbants, incertitudes de mesure

ABSTRACT

Odorous organic compounds play an important role in atmospheric chemistry and have impacts on climate and health. Among these compounds, the sulfur compounds have low olfactory thresholds and pungent smells like "rotten eggs, rotten cabbage or vegetables". They cause olfactory annoyances to the people living nearby emission sources. The growing demand from local populations in terms of quality of life and well-being increases the number of olfactory assessment studies in industrial field. Due to the reactive nature of sulfur compounds and their low concentration levels in the atmosphere, the main objective of this thesis is to develop, qualify and implement measurement methods for the determination of spatial and temporal sulfur compounds concentrations. The methodology is divided into three major steps: (i) the sampling and concentration of interest compounds on sorbent, (ii) the analysis by a system combined thermodesorption and gas chromatography, (iii) the detection and the quantification of each compound by specific detectors. The main works carried out allowed the selection of sorbent, the determination of optimal sampling conditions and analysis adapted to most potential situations of olfactory nuisance.

Keywords: Odorous volatile organic compounds, sulfur compounds, on-line and off-line chromatographic methods, active sampling, sorbent, uncertainties measurements