

---

## Développement des paramètres techniques d'analyse et identification des composés organiques volatils dans les couches jetables

**Auteur :** Damseaux, Caroline

**Promoteur(s) :** Focant, Jean-Francois

**Faculté :** Faculté des Sciences

**Diplôme :** Master en sciences chimiques, à finalité spécialisée

**Année académique :** 2016-2017

**URI/URL :** <http://hdl.handle.net/2268.2/2480>

---

### *Avertissement à l'attention des usagers :*

*Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.*

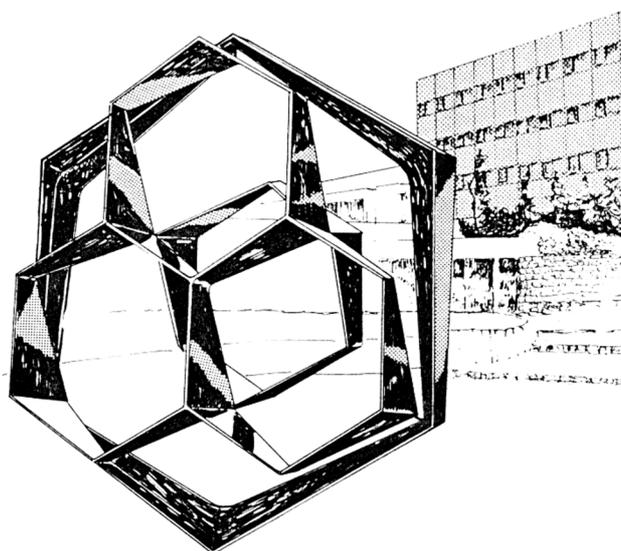
*Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.*

---

**FACULTE DES SCIENCES**  
**Département de Chimie**

**Chimie Analytique Organique et Biologique – Professeur Jean-François FOCANT**

**Développement des paramètres techniques**  
**d'analyse et identification des composés**  
**organiques volatils dans les couches jetables**



Année académique 2016-2017

Dissertation présentée par  
Caroline Damseaux  
en vue de l'obtention du diplôme de  
Master en Sciences Chimiques

## Table des matières

Remerciements .....	III
Abréviations .....	IV
Chapitre 1: Introduction .....	- 1 -
1.1. ExxonMobil Chemical .....	- 1 -
1.2. Composés organiques volatils (VOCs) .....	- 2 -
1.3. Couches Pampers® .....	- 3 -
1.3.1. Partie absorbante .....	- 3 -
1.3.2. Adhésifs.....	- 4 -
1.4. Problématique.....	- 5 -
1.5. Techniques d'échantillonnage et d'injection des VOCs .....	- 5 -
1.5.1. HS-SPME.....	- 6 -
1.5.2. DHS .....	- 6 -
1.5.3. SBSE .....	- 6 -
1.5.4. TD.....	- 7 -
1.5.5. Radiello® .....	- 7 -
1.5.6. Impinger .....	- 8 -
1.6. Approche .....	- 8 -
1.6.1. Chromatographie gazeuse en pétrochimie.....	- 9 -
Chapitre 2: Matériel et méthodes .....	- 10 -
2.1. Chromatographie gazeuse bidimensionnelle exhaustive (GC×GC).....	- 10 -
2.1.1. Méthodes multidimensionnelles.....	- 10 -
2.1.2. Principe de la chromatographie gazeuse bidimensionnelle exhaustive.....	- 11 -
2.2. Modulateur .....	- 13 -
2.3. Injection.....	- 14 -
2.4. Colonnes.....	- 15 -
2.5. Détecteur : Spectrométrie de masse à temps de vol (TOFMS) .....	- 16 -
2.6. Préparation de l'échantillon.....	- 17 -
2.7. Logiciels de traitement de données .....	- 18 -
2.7.1. Modèle sur GC Image .....	- 18 -
2.7.2. Logiciel statistique R.....	- 19 -
2.7.3. Rapport de Fisher (RF).....	- 19 -
2.7.4. Analyse en composantes principales (PCA).....	- 20 -
2.7.5. Logiciel statistique Unscrambler® X.....	- 20 -

2.7.6.	Caractérisation des pics .....	- 21 -
2.8.	Paramètres expérimentaux .....	- 21 -
Chapitre 3:	Résultats et discussion.....	- 23 -
3.1.	Plan d'expérience .....	- 23 -
3.1.1.	Optimisation de la fibre.....	- 23 -
3.1.2.	Conception du plan d'expérience .....	- 24 -
3.1.3.	Plan d'expérience quantitatif.....	- 28 -
3.2.	Génération des profils de VOCs.....	- 31 -
3.2.1.	Analyse des couches.....	- 34 -
3.2.2.	Analyse de l'absorbant et de l'adhésif.....	- 38 -
3.2.3.	Analyse des emballages.....	- 42 -
3.2.4.	Conclusion.....	- 46 -
Chapitre 4:	Conclusions et perspectives.....	- 47 -
Chapitre 5:	Annexes .....	A
5.1.	Tableaux des paramètres expérimentaux.....	A
5.2.	Paramètres instrumentales .....	C
5.2.1.	Paramètres GC×GC.....	C
5.2.2.	Paramètres TOFMS.....	C
Chapitre 6:	Bibliographie .....	h

# Remerciements

---

Tout d'abord, je tiens à remercier l'ensemble des personnes qui m'ont aidée de près ou de loin lors de la réalisation de ce travail.

Je dédie un merci tout particulier à mon promoteur, le Professeur Jean-François Focant, pour m'avoir permis d'effectuer mon mémoire dans son laboratoire et pour m'avoir donné la possibilité de découvrir le monde de l'entreprise américaine par la même occasion. Je le remercie également pour ses conseils, ses explications et pour nos discussions lors de l'analyse des résultats.

Je tiens à remercier les membres de mon comité de lecture, le Professeur J-F. Focant, le Professeur G. Eppe, le Professeur L. Quinton et le docteur C. Brasseur pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Mes plus vifs remerciements sont à l'égard de Romain Pesesse pour son encadrement tout au long de mon mémoire, au sein du laboratoire, ainsi que pour son temps passé à répondre à mes multiples questions, pour ses relectures et ses conseils avisés.

Merci à l'entreprise ExxonMobil Chemical pour avoir fourni le sujet de recherche et tout spécialement Catherine Brasseur.

Un grand merci à Romain Pesesse et Lena Dubois pour leurs explications sur les méthodes statistiques.

Encore merci à Romain Pesesse, Nicolas DiGiovanni et Anupam Giri pour la bonne humeur régnant dans le bureau, ainsi que pour leurs réponses à mes questions.

Un merci particulier à mes relecteurs, Maman, Romain Pesesse et particulièrement Emilie pour sa relecture finale si précieuse.

Finalement, je remercie sincèrement l'ensemble de ma famille de m'avoir donné la chance de faire des études universitaires passionnantes et pour leur soutien de ces 5 dernières années. Mais également mes amis pour les moments d'écoute et d'encouragement lors de mes années passées à l'Université.

# Abréviations

---

CAR/PDMS : Carboxène/polydiméthylsiloxane

DHS : Dynamic Headspace (Espace de tête dynamique)

DVB/CAR/PDMS : Divinylbenzène/carboxène/polydiméthylsiloxane

F.R. : Fisher Ratio (Rapport de Fisher)

GC : Gas Chromatography (Chromatographie gazeuse)

GC×GC : Chromatographie gazeuse bidimensionnelle exhaustive

GC-MS : Chromatographie gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse

GC×GC-TOFMS : GC×GC couplée à un spectromètre de masse à temps de vol

HS-SPME : Headspace solid phase microextraction  
(Micro extraction en phase solide sur l'espace de tête)

LOD : Limit of detection (Limite de détection)

PCA : Principal components analysis (Analyse en composantes principales)

PDMS : Polydiméthylsiloxane

Ppb : Part per billion (Part par milliard)

Ppt : Part per trillion (Part par milliard)

RT : Room temperature (Température ambiante)

SBSE : Stir-bar sorptive extraction (Extraction par sorption avec un barreau d'agitation)

SPME : Solid phase microextraction (Micro extraction en phase solide)

TD : Thermal desorption (Désorption thermique)

TOFMS : Time-of-flight mass spectrometry (Spectrométrie de masse à temps de vol)

$^1t_R$  : Temps de rétention de la première dimension

$^2t_R$  : Temps de rétention de la deuxième dimension

VOCs : Volatile organic compounds (Composés organiques volatils)

# Chapitre 1: Introduction

---

L'objectif de cette étude est de générer un profil complet des composés organiques volatils émis par les couches jetables par la méthode de chromatographie gazeuse à deux dimensions couplées à la spectrométrie de masse à temps de vol (GC×GC-TOFMS) et d'identifier la contribution des différents composants dans le profil total des composés organiques émis.

## 1.1. ExxonMobil Chemical

D'un point de vue financier/commercial, ExxonMobil est la deuxième plus grande société mondiale de pétrole et de gaz <sup>[1]</sup>. Elle utilise la technologie et l'innovation pour répondre aux besoins énergétiques grandissant à travers le monde <sup>[2]</sup>. Cette industrie pétrolière est l'un des leaders mondiaux pour la raffinerie intégrée, pour le marketing des produits dérivés du pétrole et pour la fabrication des produits chimiques <sup>[3]</sup>.

Une grande partie des produits chimiques est issue des fractions du pétrole. ExxonMobil Chemical représente 10% de la compagnie et prend en charge cette partie pétrochimique du marché en fabriquant des produits chimiques, principalement pour l'industrie du plastique, en partant de ses propres produits raffinés.

La pétrochimie est apparue en 1882 ; elle est presque aussi ancienne que l'industrie du pétrole <sup>[4]</sup>. Un chercheur du nom d'Herman Frasch est parvenu à développer une méthode pour séparer les sulfures du kérosène. Il a également inventé la lampe à pétrole qui servait à éclairer les foyers à cette époque <sup>[5]</sup>. Cependant, ce n'est qu'en 1920 qu'une application à base d'alcool isopropyle (IPA), un produit de la pétrochimie, fut commercialisé pour un produit de cosmétique. Ce n'est qu'à partir des années soixante que l'interminable croissance du plastique commença et que l'industrie pétrochimique ExxonMobil prit de l'ampleur. Aujourd'hui, ExxonMobil Chemical est un leader mondial dans l'industrie pétrochimique, appliquant des technologies révolutionnaires pour créer les produits qui améliorent la qualité de la vie pour les gens dans le monde entier <sup>[6]</sup>.

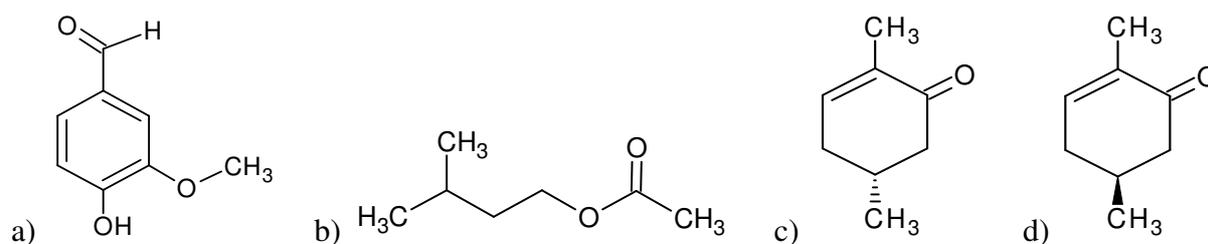
De nos jours, il est difficile d'imaginer un monde sans plastique et sans tous les dérivés qui découlent de la raffinerie du pétrole comme les caoutchoucs, les adhésifs et autres

polymères que l'on retrouve dans la société actuelle. ExxonMobil joue un rôle primordial dans le développement de ces matériaux <sup>[7]</sup>.

## 1.2. Composés organiques volatils (VOCs)

Les composés organiques volatils sont à la base de cette étude. Il s'agit de composés ayant une pression de vapeur élevée à température ambiante, ce qui leur confère une basse température d'ébullition <sup>[8]</sup>. Ils se présentent donc sous forme de gaz dans l'environnement. Ces volatils sont nombreux et variés ; ils peuvent provenir de l'environnement, de la nature ou d'origine anthropogénique. L'analyse des VOCs a déjà été réalisée dans beaucoup de domaines comme la pétrochimie <sup>[9-12]</sup>, l'environnement <sup>[13]</sup>, la médecine <sup>[14]</sup> et la forensique <sup>[15, 16]</sup>.

Les odeurs sont à la base de cette étude et par conséquent les VOCs aussi. Les odeurs et les parfums que nous percevons sont des composés organiques volatils (Figure 1) et se distinguent par leurs caractéristiques. Les molécules odorantes dépendent de leur volatilité pour qu'elles puissent diffuser dans l'air, et de leur concentration pour qu'on puisse les percevoir dans l'ambiance extérieure. Les propriétés olfactives varient beaucoup par rapport à la structure moléculaire qui change radicalement d'odeur en fonction de leur chiralité, de leur orientation et de leur isomérisation (Figure 1 : c et d). Les molécules odorantes sont aussi caractérisées par leur polarité et par leur solubilité car elles possèdent un caractère lipophile ce qui leur confère une affinité pour les corps gras <sup>[17]</sup>.



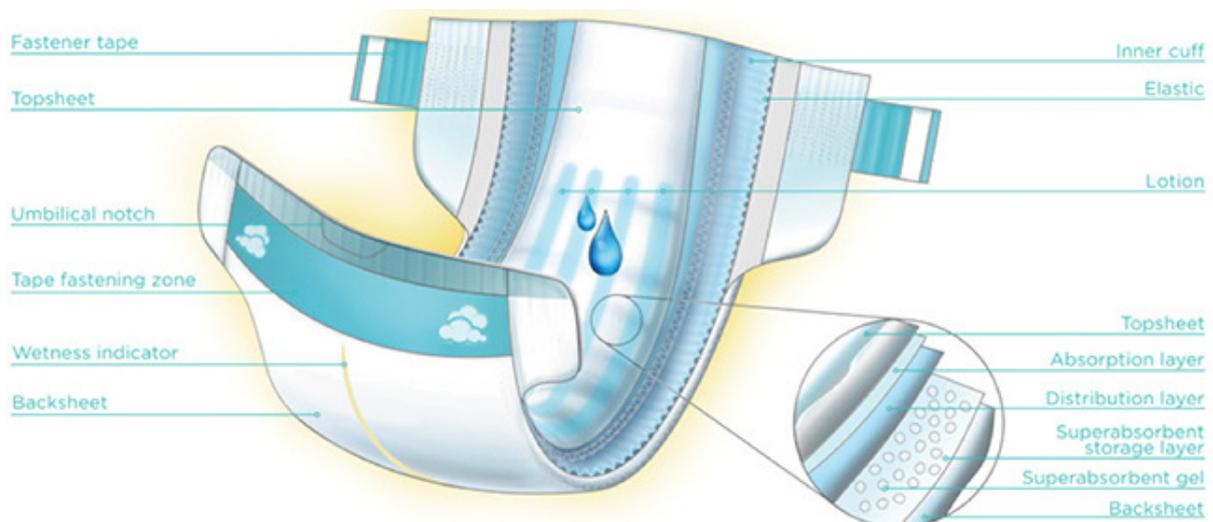
**Figure 1:** a) Vanilline, odeur de vanille, b) acétate d'isopentyle, odeur de banane, c) S-carvone, odeur d'aneth, d) R-carvone, odeur de menthe verte <sup>[18, 19]</sup>

Le système olfactif des êtres vivants permet de percevoir les différentes odeurs rencontrées tous les jours et fait référence aux effets chimiques, physiques et biologiques causés par les interactions entre les récepteurs olfactifs et les molécules odorantes <sup>[18, 20]</sup>. Ce système olfactif traite des millions d'informations grâce aux récepteurs et des travaux récents sur la compréhension du traitement de l'information par le système olfactif a permis l'avancement dans ce domaine d'expertise <sup>[21]</sup>.

### 1.3. Couches Pampers®

Les couches jetables pour bébé sont généralement constituées de cinq parties/épaisseurs principales (Figure 2) :

- La feuille supérieure, l'épaisseur la plus proche de la peau, est une matière douce dont le tissu est du polypropylène [22, 23].
- La couche de distribution en-dessous de la feuille supérieure est faite de polyester et des fibres de cellulose pour capturer le flux d'urine et le transférer au cœur absorbant.
- La structure principale absorbante est faite de gel superabsorbant et dans certaines couches, d'une pulpe de cellulose contenue dans une couverture de polypropylène [24, 25].
- La feuille arrière, ou la couverture extérieure de la couche, est typiquement faite d'un film de polyéthylène respirable avec une couverture de polypropylène.
- Les attaches sont faites de polypropylène et de polyester. Les attaches incluent les crochets de fermeture qui sont attachés sur l'avant du linge.



**Figure 2: Schéma de la composition d'une couche Pampers® commercialisée [26]**

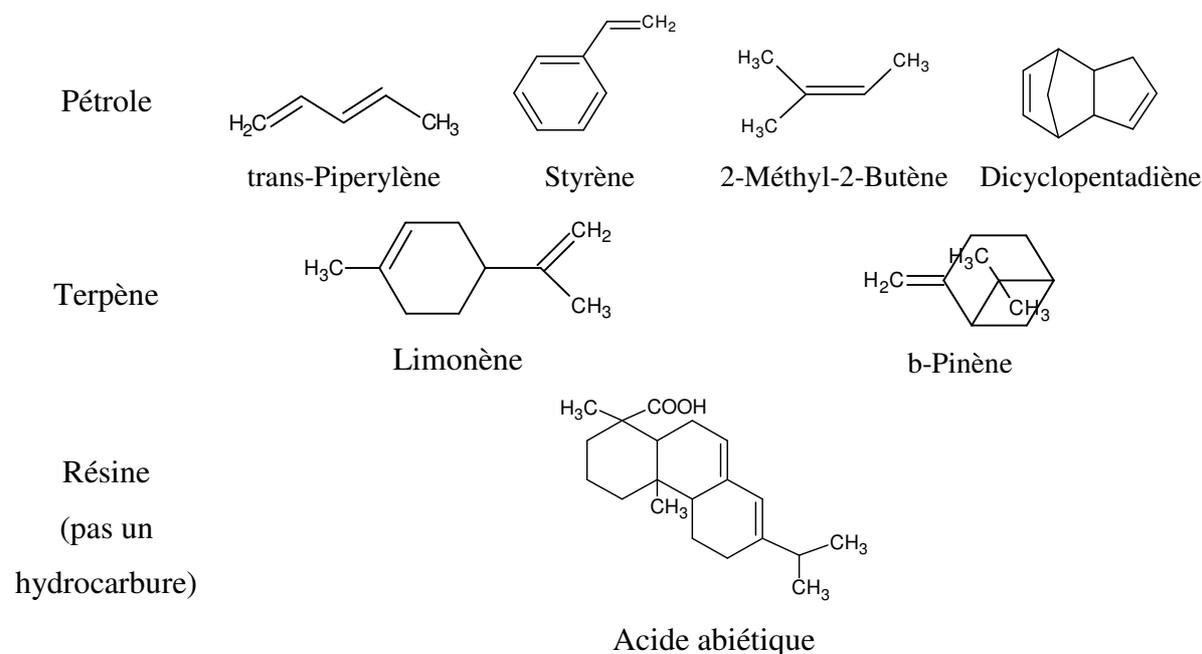
#### 1.3.1. Partie absorbante

Les couches Pampers® sont constituées de différents matériaux pour le bien-être du bébé, pour qu'il puisse bouger, jouer et dormir librement [26]. Généralement, il y a plusieurs épaisseurs superposées comme sur la Figure 2 ci-dessus : la feuille supérieure, la couche d'absorption, la couche de distribution, la couche de stockage super absorbante, le gel super absorbant et la feuille arrière. Les différentes épaisseurs sont nécessaires pour transférer le

liquide à travers les couches jusqu'au cœur absorbant pour qu'il ne reste pas en contact avec la peau du bébé et ne le dérange pas. Pampers® utilise aussi des petites quantités d'adhésifs à base de polymère pour maintenir les épaisseurs du cœur absorbant ensemble. C'est une lotion à base de pétrole qui est conçue pour maintenir la santé de la peau en la protégeant de l'humidité. Procter & Gamble® ajoute un peu de parfum dans leurs couches pour s'assurer qu'elles ne sentent pas les matières premières et la colle.

### 1.3.2. Adhésifs

Les adhésifs des couches jetables sont des adhésifs thermofusibles et sont utilisés pour attacher les différentes parties ensemble et fermer la couche. Il s'agit d'un mélange de résines collantes fait de polymères à haut poids moléculaire, d'huiles ou de cires et d'agents adhésifs (Figure 3).



**Figure 3 : Résines collantes hydrocarbonées définies** [source interne ExxonMobil]

Les adhésifs des couches utilisés chez ExxonMobil Chemical sont formulés avec un tackifiant Escorez™ 5300 <sup>[27]</sup>. Ce dernier est préférentiellement utilisé en raison des faibles odeurs émises. Les molécules polymériques doivent être enchevêtrées après l'arrangement (chimiquement liées). L'enchevêtrement réduit la perte de cohésion à de hautes températures et préserve ainsi la force des adhésifs thermofusibles. Les attaches incluent les crochets de fermeture qui sont attachés sur le devant de la couche.

Un adhésif efficace doit remplir deux caractéristiques essentielles : force et résistance. La force entre l'adhésif et le substrat peut être augmentée avec une bonne mouillabilité, ce qui équivaut à une faible viscosité. La résistance des liaisons adhésives a besoin d'une résistance au cisaillement, ce qui correspond à une haute viscosité. Cependant, aucune molécule seule ne présente ces deux caractéristiques. C'est pourquoi il est recommandé d'utiliser une formulation de produits multiples.

#### 1.4. Problématique

La qualité de vie est devenue un facteur important pour les consommateurs ; la demande est plus exigeante en ce qui concerne le confort et la sécurité. Pour ce faire, les chaînes d'approvisionnement tentent de trouver des moyens pour réduire les émissions et les odeurs des matériaux.

Ces émissions sont caractérisées par la libération des VOCs. Dans ce contexte, les couches jetables relâchent des VOCs et il y a une demande croissante pour réduire ces odeurs, spécifiquement celles perçues lors de l'ouverture de l'emballage.

L'un des dérivés de la raffinerie d'ExxonMobil sont les résines qui sont utilisées en partie pour former des adhésifs. Ceux-ci peuvent varier au niveau du collage, de la durée, de la surface d'adhésion etc., en fonction de leur application. La marque Pampers<sup>®</sup>, commercialisée par Procter & Gamble<sup>®</sup>, est confrontée au problème qu'est le bien-être du client. Elle a reçu des plaintes de certains consommateurs en ce qui concerne les odeurs émises lors de l'ouverture des paquets d'emballages de couches pour bébé. Comme ExxonMobil se charge des adhésifs permettant de fermer les couches jetables, de la partie absorbante de la couche et non de l'emballage, il est nécessaire de prouver que la majorité des odeurs dérangeantes émises ne proviennent pas de leurs adhésifs mais qu'elles pourraient venir de l'emballage ou des encres d'impression. S'ils n'arrivent pas à prouver que le problème ne provient pas d'eux, ils pourraient perdre leur client, Procter & Gamble<sup>®</sup>, et ressentir de graves retombées commerciales.

#### 1.5. Techniques d'échantillonnage et d'injection des VOCs

Pour trouver la source du problème, nous allons dans un premier temps établir un profil des VOCs émis par les couches jetables et identifier la contribution des différents composants dans le profil total des VOCs émis.

Beaucoup de méthodes ont été développées au cours des dernières décennies pour capturer les molécules gazeuses avant de les analyser. Le choix était vaste pour réaliser cette étude.

### 1.5.1. HS-SPME

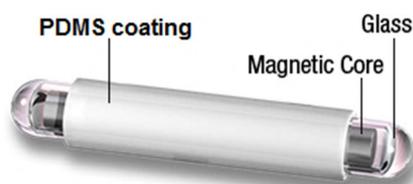
La méthode HS-SPME, micro extraction en phase solide sur l'espace de tête, est très répandue en laboratoire. Elle consiste à piéger les analytes dans l'espace gazeux au-dessus d'un échantillon solide ou liquide sur une fibre SPME recouverte d'une phase adsorbante ou adsorbante. Il n'est pas facile de déterminer la concentration dans l'échantillon par cette extraction car il existe une compétition sur la sélection de la fibre [28]. Néanmoins, la concentration peut être déterminée par l'ajout d'un standard deutéré qui va se fixer comme ses semblables en hydrogène. L'avantage de la SPME est qu'en une seule étape, l'intégration, l'extraction, la concentration et l'introduction de l'échantillon sont réalisées, ce qui constitue un gain de temps considérable dans la préparation de l'échantillon [29]. De plus, elle possède une LOD faible de l'ordre du ppb et l'extraction est réalisée sans solvant, ce qui est un atout majeur pour les injections en chromatographie.

### 1.5.2. DHS

La technique DHS, espace de tête dynamique, est très similaire à la HS-SPME car elle fonctionne de la même façon : elle extrait et concentre les gaz de l'espace de tête d'un échantillon solide ou liquide. La différence est représentée par un mode dynamique qui agite l'espace de tête pendant le temps de purge grâce à un flux contrôlé de gaz inerte envoyant les VOCs dans un tube de désorption. Ce flux a l'avantage de contrôler l'extraction et de la rendre efficace [30]. Si on compare la limite de détection de la DHS à celle de la HS-SPME, elle est encore plus basse pour la DHS grâce au mode dynamique qui mélange les gaz.

### 1.5.3. SBSE

La méthode SBSE, extraction par sorption avec un barreau d'agitation, est une méthode adsorbante qui consiste à piéger les analytes de l'échantillon au moyen d'un matériel adsorbant (Figure 4). La particularité de l'adsorbant sur ce barreau est que les matériaux polymériques qui le constituent sont au-dessus de leur température de transition vitreuse ( $T_g$ ) [31]. L'adsorbant n'est désormais pas sous forme solide mais il est dans un état caoutchouteux conservant ainsi, temporairement, des liens avec les molécules gazeuses par la dissolution.



*Figure 4: Schéma d'un barreau d'agitation Gerstel utilisé pour la SBSE* <sup>[32]</sup>

L'avantage de SBSE est sa capacité d'extraction de jusqu'à 50 fois supérieure que la micro extraction de phase solide (SPME) parce qu'il permet une plus grande récupération <sup>[33]</sup>. E. D. Guerrero a rapporté que la SPME détecte moins de composés en comparaison à la SBSE mais ceux qui ont été mesurés par les deux méthodes montrent une corrélation entre les valeurs de concentrations <sup>[34]</sup>.

#### 1.5.4. TD

Une des techniques pour l'introduction dans la GC est la désorption thermique, TD. C'est une technique de préconcentration avant la GC <sup>[35]</sup>. Cette étape de préconcentration est la meilleure façon d'être au-dessus de la LOD qui est jusqu'à 1000 fois supérieure qu'une méthode équivalente d'extraction par solvant (ppt/ppb). D'abord, l'échantillon est rassemblé sur un adsorbant à l'intérieur de tubes d'acier inoxydable ou de verre. Après l'échantillonnage, le tube est chauffé à la température élevée pour refocaliser un maximum tous les composés en tête de colonne, sous forme d'un pulse afin de ne pas séparer l'analyte avant le début de l'injection <sup>[36, 37]</sup>.

#### 1.5.5. Radiello<sup>®</sup>

L'échantillonneur passif Radiello<sup>®</sup> est moins commun vu son nombre de contraintes. Il s'agit d'un tube renfermant du charbon actif qui possède deux faces avec des propriétés différentes, l'une laisse passer les molécules gazeuses, la surface diffuse, tandis que l'autre les absorbe, la surface absorbante (Figure 5). Ce tube peut être placé sur une personne pour analyser l'air de son environnement ou à un support fixe. Les gaz traversent la première paroi et vont se fixer sur la seconde <sup>[38]</sup>. Ce dispositif est facilement transportable et fournit des analyses reproductibles mais il absorbe beaucoup l'humidité de l'air qui tend à détériorer les colonnes de la GC.

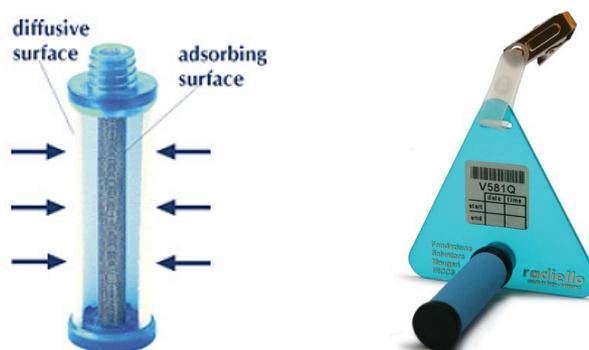


Figure 5 : Schéma d'un tube radiello® et dispositif radiello® [39]

### 1.5.6. Impinger

Cette dernière méthode présentée est le matériel impinger qui va collecter les gaz dans un liquide, dont ils pourront ensuite être extraits pour analyse. Pour cela, la solution type impinger est placée dans le tube de l'impinger qui est lui-même connecté à une pompe. La pompe va mélanger la solution en provoquant des bulles qui remontent à la surface. L'air entre par le haut du tube et descend au niveau de la zone de collection [40]. L'avantage de l'impinger est que plusieurs d'entre eux peuvent être connectés en série pour une meilleure extraction (Figure 6). Cette technique est principalement utilisée pour collecter les composés potentiellement dangereux en suspension dans l'air comme les polluants organiques ou les bactéries.

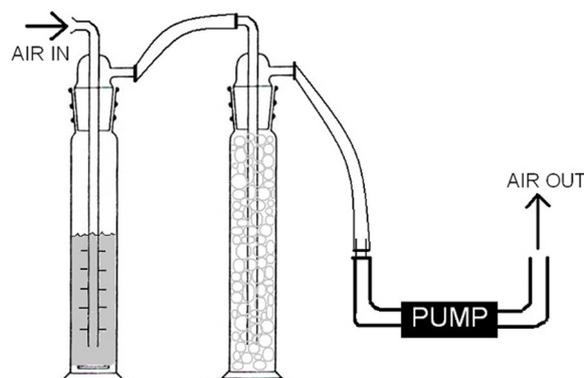


Figure 6 : Schéma de la méthode d'échantillonnage de l'impinger [41]

## 1.6. Approche

Dans le cadre de cette étude, le prélèvement des VOCs sera réalisé en employant la micro extraction en phase solide de l'espace de tête (HS-SPME), puis les VOCs seront analysés dans leur totalité par la méthode de chromatographie gazeuse bidimensionnelle couplée à un spectromètre de masse à temps de vol (GC×GC-TOFMS, 2.1 et 2.5). L'optimisation des

paramètres expérimentaux sera effectuée avant les analyses par l'application d'un plan d'expérience (3.1).

Grâce à ces techniques, nous allons pouvoir analyser les gaz émis par les couches, par leurs adhésifs et leurs absorbants et les comparer. Ainsi, nous pourrions déterminer d'où provient le problème en analysant les profils correspondant aux différentes parties des couches. En déterminant les gaz émis, nous pourrions peut-être dire si ceux-ci possèdent une odeur perceptible et s'il s'agit des composés organiques volatils perçus par les clients.

### 1.6.1. Chromatographie gazeuse en pétrochimie

Les applications de chromatographie gazeuse sont primordiales pour le secteur de la pétrochimie. Etant donné que la majorité des analyses nécessite une séparation type des groupes de composés plutôt que des analyses ciblant des composés particuliers, la chromatographie gazeuse, uni- ou multi-dimensionnelle, est une bonne option. En pétrochimie, la plupart des analyses cibles exécutées sont des analyses d'hétéro-composés, c'est-à-dire des analyses contenant de l'oxygène, du soufre ou de l'azote [42].

La majorité des études de VOCs est soutenue par l'utilisation de la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Les rapports utilisant la chromatographie gazeuse bidimensionnelle couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol pour l'analyse de VOCs (GC×GC-TOFMS) sont plus rares vu leur spécificité. P. Vera a étudié des composés odorants d'adhésifs utilisés dans des matériaux d'emballages alimentaires [43, 44] et R. A. Bazemore [45] et Ezquerro, Óscar [46-48] ont travaillé sur des odeurs venant de l'emballage. Mais aucun n'a analysé des odeurs d'emballage de couches ou d'autres produits d'hygiène par GC×GC.

Nous avons également travaillé en collaboration avec ExxonMobil Chemical sur les odeurs émises à l'intérieur des emballages de couches pour bébé. Durant cette recherche, différentes techniques d'échantillonnage ont été employées et comparées pour analyser au mieux les odeurs dérangeantes produites dans les emballages Pampers®. Mais là encore, les analyses ont été réalisées par chromatographie gazeuse conventionnelle couplée à spectromètre de masse à quadrupôle.

## Chapitre 2: Matériel et méthodes

---

Ce chapitre traite des instruments et des méthodes employées lors de ce travail, ainsi que de la nature et des traitements des échantillons. Les logiciels et les paramètres expérimentaux sont également présentés.

### 2.1. Chromatographie gazeuse bidimensionnelle exhaustive (GC×GC)

#### 2.1.1. Méthodes multidimensionnelles

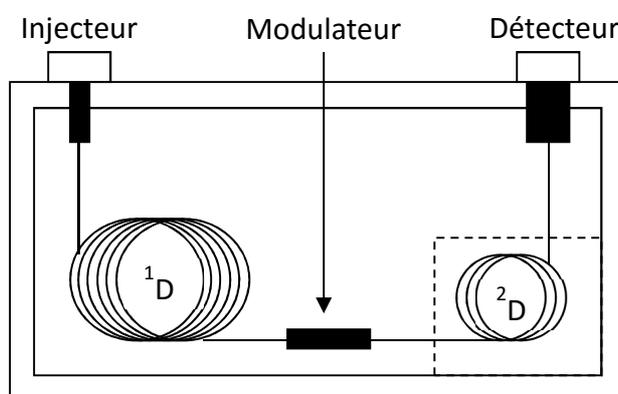
Lorsque l'on est confronté à des mélanges complexes comme ceux issus de la pétrochimie [9-11, 49-51], de l'industrie cosmétique [52], de l'industrie alimentaire [53], de l'haleine expirée [14], de la forensique [15], etc., les méthodes d'analyses classiques ne sont pas suffisantes. La séparation unidimensionnelle n'étant plus assez performante, des techniques d'analyses multidimensionnelles sont mises en place. Elle consiste à séparer les mélanges complexes selon plusieurs critères pour augmenter le pouvoir de séparation. Par ces méthodes, les composés qui co-élueraient vont pouvoir être mieux différenciés [54]. La chromatographie gazeuse bidimensionnelle exhaustive ou compréhensive est l'une d'entre elles et doit suivre les règles de Giddings [55, 56]:

- 1) L'entièreté de l'échantillon doit être séparée par au moins deux dimensions comprises dans la séparation selon des critères différents. Ces dimensions sont dites orthogonales.
- 2) Tous les analytes séparés lors de la première dimension doivent également l'être dans la seconde dimension.
- 3) La séparation obtenue selon les dimensions précédentes doit être conservée durant tout le processus.

Ces règles de Giddings introduisent la notion d'orthogonalité. Celle-ci décrit la dépendance des critères de séparation selon les différentes dimensions. Une technique multidimensionnelle possédant plusieurs dimensions doit avoir des critères de séparation différents pour chacune de ses dimensions pour être orthogonale.

### 2.1.2. Principe de la chromatographie gazeuse bidimensionnelle exhaustive

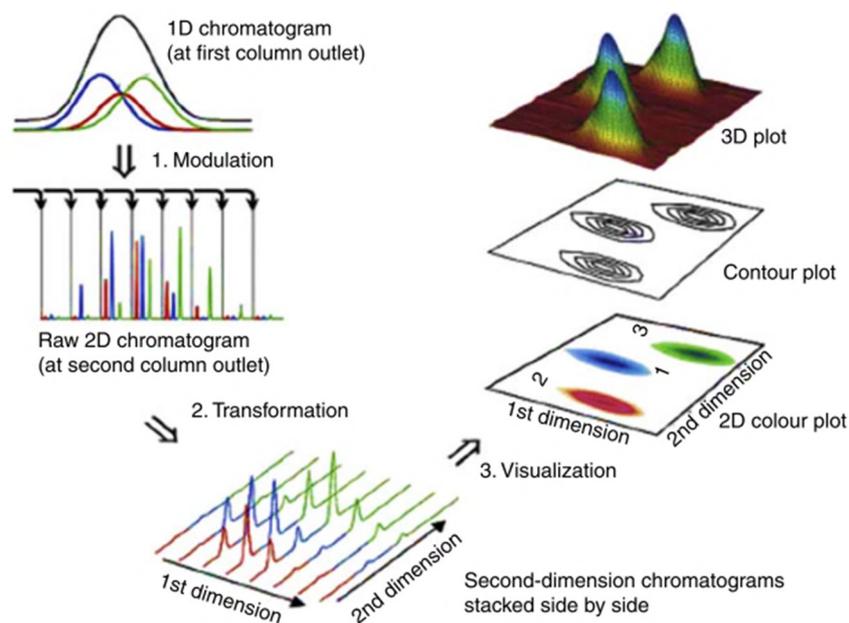
La chromatographie gazeuse bidimensionnelle exhaustive (GC×GC) est une technique de séparation puissante développée par J. Phillips et al. <sup>[57]</sup>. Le fonctionnement principal est le même que pour la chromatographie gazeuse conventionnelle sauf que la séparation est réalisée à l'aide de deux colonnes et non pas selon une seule dimension. Le but premier est évidemment d'obtenir une meilleure séparation basée sur plusieurs critères. Il s'agit de deux colonnes de phases stationnaires différentes et couplées en série par un modulateur (Figure 7).



*Figure 7: Schéma classique d'une chromatographie gazeuse à deux dimensions* <sup>[54]</sup>

Ce dispositif GC×GC permet d'augmenter le nombre de pics théoriques grâce à une meilleure séparation à l'aide du modulateur. Celui-ci va fractionner les pics sortant de la première colonne afin de réduire leur largeur <sup>[54]</sup>. Ce principe augmente la sensibilité du système qui est conservée en plaçant une deuxième dimension ayant une longueur et un diamètre de colonne nettement inférieur à la première. Ceci a pour effet de diminuer le temps de résidence dans la colonne et d'empêcher les analytes de s'étendre. L'interface entre les deux colonnes est un modulateur et a pour but premier de réinjecter les fractions d'analytes sortant de la première colonne dans la seconde.

Cette technique de séparation multidimensionnelle fournit un résultat en trois dimensions avec comme base XY, les séparations dans les deux dimensions, et où l'axe Z représente l'intensité des pics (Figure 8). Pour visualiser les chromatogrammes plus facilement, ils peuvent être obtenus en deux dimensions avec la même base XY et où l'intensité des pics est représentée par des courbes d'iso contours (Figure 8).



**Figure 8: Schéma illustrant le principe de modulation de la GCxGC et illustrant la reconstruction des chromatogrammes 2D et 3D de la GCxGC <sup>[54]</sup>**

Le nombre de données est nettement plus important que celui obtenu avec une chromatographie à une dimension, ce qui augmente considérablement le temps d'analyse de celles-ci. Il est donc nécessaire d'avoir des ordinateurs capables de produire un grand nombre d'opérations à la seconde sachant que le détecteur échantillonne 100 fois par seconde. Cela équivaut à traiter 360 000 données pour une injection d'une heure. Les pics sortant de la deuxième dimension ont une largeur de 50 à 600 ms, une haute fréquence d'acquisition d'au moins quatre à cinq points par pic d'éluion est nécessaire pour les caractériser. Puisque la reconstruction appropriée d'un pic chromatographique nécessite au moins 6 points d'acquisition, n'importe quel détecteur ne peut pas être placé après une GCxGC, elle requiert un détecteur avec une vitesse d'acquisition minimale de 20 à 100 Hertz. Il est préférable de choisir un détecteur possédant une vitesse d'acquisition de 50 à 100 Hertz pour se situer dans des conditions d'analyses largement confortables.

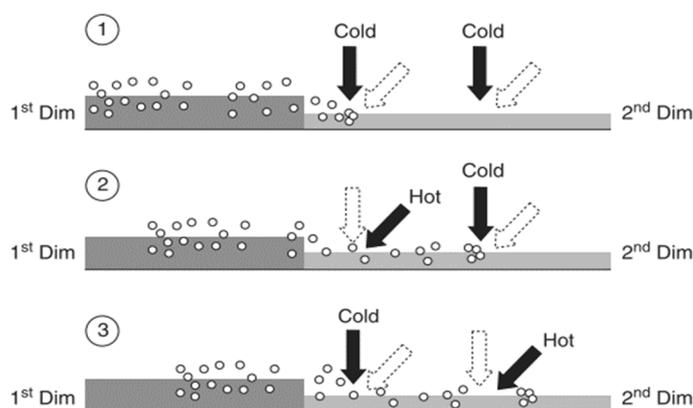
De la même manière, le programme doit générer le chromatogramme en 2D ou 3D. Il lui faut calculer les indices de rétentions des deux dimensions pour chaque pic ( $^1t_R$  et  $^2t_R$ ) qui constitueront les axes X et Y respectivement. Comme le nombre de pics détecté est plus important qu'en chromatographie unidimensionnelle, l'utilisation d'outils statistiques pour affiner les résultats et pour le traitement des données sera nécessaire (2.7).

## 2.2. Modulateur

Le modulateur est l'interface entre la première colonne et la deuxième colonne de la chromatographie gazeuse bidimensionnelle. Il assure un transfert et une conservation de l'échantillon entre les deux, par la règle de conservation de Giddings qui dit que la séparation obtenue dans les dimensions précédentes doit être conservée dans les suivantes (2.1.1). Il existe deux types de modulateurs : les modulateurs à valves et les modulateurs thermiques. Ils fonctionnent selon deux mécanismes différents mais ont le même rôle qui est de collecter les analytes sortant de la première colonne, durant quelques secondes (2 à 8 secondes) pour les refocaliser et les réinjecter dans la deuxième colonne. Le temps de relocalisation dans le modulateur est appelé période de modulation (PM) [58].

Les modulateurs thermiques fonctionnent par des refroidissements rapides dans le modulateur par du liquide cryogénique (CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>) afin de contrôler ce qui rentre dans la deuxième dimension en bloquant des portions de composés provenant de la première dimension. Ce sont des pulses de jet chaud qui remettent en mouvement les analytes et les réinjectent dans la seconde colonne.

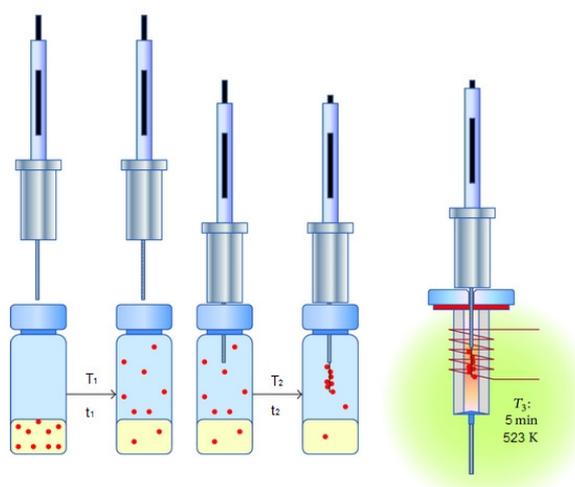
Le mécanisme utilisé pour cette étude est le modulateur à quatre jets (Figure 9). Il consiste à produire un premier jet froid au niveau de la sortie de la première colonne pour bloquer les composés. Ensuite, au même endroit, un jet chaud remplace ce jet froid, ce qui lance les analytes dans le modulateur avant de les arrêter à nouveau par un deuxième jet froid à l'entrée de la deuxième colonne. Finalement, le premier jet redevient froid pour éviter aux analytes sortant de la première colonne de se mélanger avec les précédents sortant de la modulation. En même temps, le deuxième jet devient chaud pour injecter les analytes dans la seconde colonne. Cette variation de jets chaud/froid est répétée durant la totalité de l'analyse chromatographique.



**Figure 9: Fonctionnement du modulateur à quatre jets** [54]

### 2.3. Injection

Il existe différentes méthodes d'injection en chromatographie gazeuse, ici nous allons échantillonner et injecter par micro extraction en phase solide sur l'espace de tête (HS-SPME). Les VOCs préalablement absorbés/adsorbés sur la fibre SPME seront thermiquement désorbés dans l'injecteur splitless de la colonne à 250°C (Figure 10) et mélangés au gaz porteur d'azote avant d'être envoyés en tête de colonne. L'avantage de ce mode d'injecteur est qu'il adapte la quantité de produit passant dans la colonne, en fonction de la quantité injectée. De plus la méthode HS-SPME est une méthode de prélèvement sans solvant ce qui empêche les contaminations de la colonne <sup>[59]</sup>. L'ajout de liquide pour injecter l'échantillon en GC est une source d'erreur et induit un large pic provenant du solvant sur le chromatogramme. Finalement, il est donc préférable d'éviter d'ajouter des solvants car, lors de la mise en solution, il arrive de perdre des VOCs qui ne seront pas analysés ce qui faussera les résultats.



**Figure 10: Schéma de l'appareillage HS-SPME, échantillonnage et injection <sup>[60]</sup>**

L'appareillage utilisé pour la SPME ressemble à une seringue se composant d'un support de fibres, un ensemble de fibres, auxquels est relié une longue fibre SPME rétractable en son bout (Figure 10). Dans le cas des VOCs, la fibre SPME optique en silice fondue est recouverte d'une couche mince de polymère pour absorber/adsorber les composés en trace. Le principe de la SPME est d'extraire et de concentrer les composés dans les analytes liquides ou gazeux par absorption/adsorption au niveau de la fibre rétractable. Ensuite, la fibre SPME peut directement être insérée dans l'injecteur de la chromatographie pour être désorbée à haute température afin de relâcher la totalité des analytes absorbés/adsorbés, mais sans dégrader le polymère de la fibre <sup>[61]</sup>. L'avantage de la SPME est qu'en une seule étape, l'intégration, l'extraction, la concentration et l'introduction de l'échantillon sont réalisées, ce qui constitue

un gain de temps considérable dans la préparation de l'échantillon <sup>[29]</sup>. Cependant, il n'est pas facile de déterminer la concentration dans l'échantillon car il existe une complexité sur la sélection de la fibre où il peut y avoir une compétition entre les analytes <sup>[28]</sup>.

## 2.4. Colonnes

Pour que le principe d'orthogonalité soit respecté, deux séparations différentes et indépendantes doivent être réalisées (2.1.1) sur les colonnes de la chromatographie gazeuse bidimensionnelle qui sont connectées en séries, en continu. Pour les instruments employés dans cette étude, la deuxième colonne est placée dans le four principal pour l'AccuTOF™ GCv 4G (JEOL® Corporation, USA). Elle est située dans un four secondaire à l'intérieur du four principal dans le cas du Pegasus GC-HRT 4D (LECO® Corporation, St. Joseph, MI, USA). Pour ce dernier, la température de la deuxième colonne est toujours supérieure à la première colonne d'une dizaine de degrés pour prévenir des influences de pression de vapeur.

Le cas le plus courant, pour les analyses de VOCs, est que le système GC×GC combine une première colonne d'une longueur entre 15 et 60 mètres avec une phase stationnaire moyennement polaire, et une seconde colonne de quelques mètres seulement avec une phase stationnaire polaire. Grâce à ces deux étapes de séparation, les composés sont dispersés premièrement en fonction de leur point d'ébullition dans la première colonne au moyen d'une élévation constante de la température et en fonction de leur polarité suite à leur affinité avec la phase polaire de la deuxième colonne <sup>[62]</sup>. Plus ils seront volatils, plus ils sortiront tôt de la colonne. On observe le contraire pour l'affinité avec la colonne : si la colonne est polaire, les composés fortement polaires sortiront plus tard de la colonne et inversement. L'analyte est donc séparé par deux paramètres différents et indépendants, ce qui réfère au principe d'orthogonalité normal. Ce type de séparation est plus utile sur des composés apolaires car ils sont moins retenus dans la seconde colonne.

Pour cette étude, deux instruments sont employés : l'AccuTOF™ GCv 4G (JEOL® Corporation, USA) et l'instrument Pegasus GC-HRT 4D (LECO® Corporation, St. Joseph, MI, USA) qui contiennent tous deux un set de colonnes Rxi-624Sil MS (Restek® Corporation), composé de 6% cyanopropylphényl - 94% diméthylpolysiloxane, et Stabilwax (Restek® Corporation) composé de polyéthylène glycol, respectivement pour la première et la deuxième dimension. Ce choix de phases stationnaires s'est établi dans le laboratoire par rapport aux différentes études sur les VOCs qui ont déterminé que ce set de colonnes était tout à fait adapté <sup>[15, 16, 63, 64]</sup>.

## 2.5. Détecteur : Spectrométrie de masse à temps de vol (TOFMS)

Après la séparation vient le détecteur qui, dans le cadre de cette étude, sera un spectromètre de masse à temps de vol (TOFMS) car, comme cité précédemment (2.1.2), il a une fréquence d'acquisition qui convient pour la GC×GC.

La spectrométrie de masse exerce des champs électriques et magnétiques sur les particules ionisées. L'analyse se fait sur des composés préalablement fragmentés ou ionisés présents dans une phase gazeuse dans un système sous vide.

Le principe de ce détecteur est basé, comme son nom l'indique, sur le temps de vol des ions. Ceux-ci sont accélérés brièvement par un champ électrique formé entre une électrode et une grille d'extraction. Les ions quittent la source d'ionisation en convertissant leur énergie potentielle en énergie cinétique et partent dans le tube d'envol en fonction de leur rapport masse sur charge,  $m/z$ , qui est déterminé en mesurant le temps que l'ion met pour atteindre le détecteur (Figure 11). Plus leur rapport  $m/z$  est faible, plus les ions arrivent rapidement au détecteur et inversement.

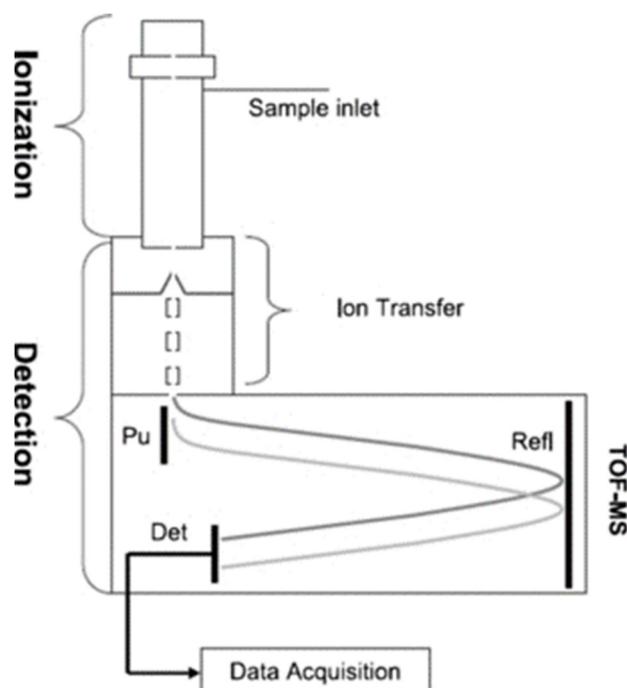


Figure 11: Schéma d'un spectromètre de masse à temps de vol <sup>[65]</sup>

Le réflectron va rectifier les erreurs au niveau des énergies cinétiques des ions de même rapport  $m/z$  en changeant leur trajectoire par rapport à leur vitesse pour qu'ils arrivent en même temps au détecteur (Figure 11). En effet, certains ions de même rapport  $m/z$  n'ont pas la même

vitesse ; s'ils possèdent une vitesse plus élevée qu'un autre, ils passeront plus de temps dans le réflectron, car leur trajectoire sera plus longue qu'un ion ayant le même rapport  $m/z$  mais possédant moins d'énergie cinétique <sup>[66]</sup>.

Il existe deux grandes classes de détecteurs : les détecteurs à ionisation de flamme et les détecteurs de type spectromètre de masse. Lors de cette étude, c'est une de cette dernière catégorie sur laquelle nous nous sommes portée, le temps de vol (TOF) parce qu'il est le seul à regrouper tous les paramètres et les avantages recherchés <sup>[67, 68]</sup>. Tout d'abord, des informations structurales sont obtenues grâce aux fragments formés par l'impact électronique et en comparant avec les spectres présents dans les bases de données NIST, Wiley et MAINLIB. Un autre avantage de ce type d'analyseur est qu'il peut séparer deux pics ayant le même temps de rétention en fonction de leur spectre de masse grâce à la déconvolution des pics <sup>[69]</sup>. De plus, sa vitesse d'échantillonnage est de 50-100 spectres par secondes ce qui est suffisant pour l'acquisition des composés à la fin de la seconde dimension. Pour finir, l'avantage de ce détecteur est qu'il ne scanne pas les différents rapports masse sur charge mais qu'il analyse tous ces rapports  $m/z$  simultanément ce qui est très utile lorsque l'on ne sait pas ce que l'on cherche comme dans le cadre de cette étude <sup>[54]</sup>.

## 2.6. Préparation de l'échantillon

La préparation de l'échantillon est assez aisée et rapide. Pour que l'expérience soit reproductible, il faut préalablement découper les différentes parties de la couche ou de l'emballage à analyser, puis les peser au trébuchet pour obtenir quelques grammes (entre 0,5 et 2 grammes, Figure 12). Ces parties de couches seront ensuite placées dans une ampoule de 20 ml et laissée un temps déterminé (entre 10 minutes et plusieurs jours) dans un bain-marie pour garder une température constante pendant que l'équilibre s'établit entre la matrice de l'échantillon solide et l'espace de tête au-dessus de l'échantillon contenant les VOCs (Figure 12).

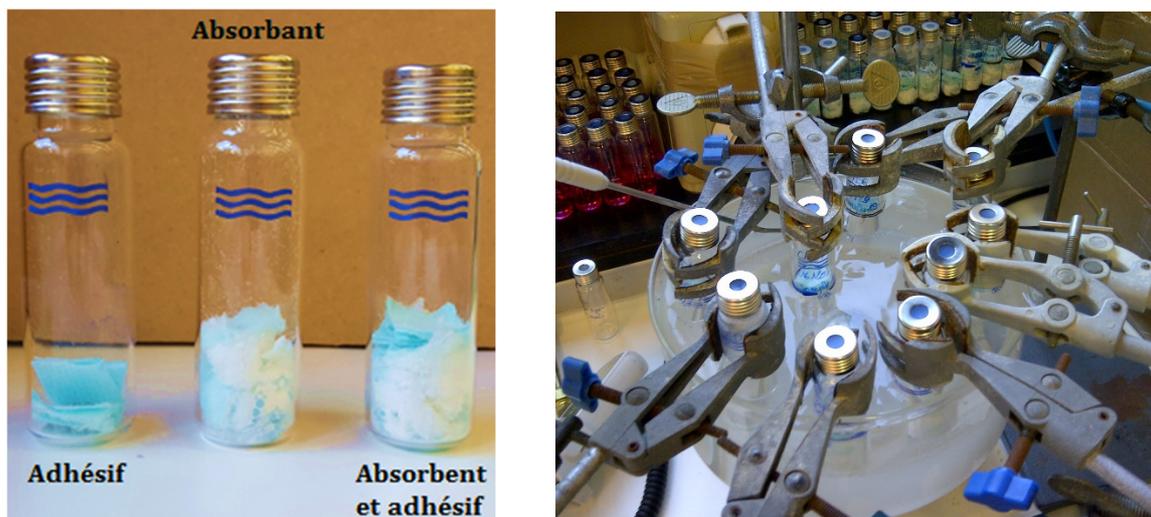


Figure 12 : Echantillons des différentes parties des couches

## 2.7. Logiciels de traitement de données

### 2.7.1. Modèle sur GC Image

La première approche consiste à créer un modèle dans le logiciel GC Image. Ce logiciel fournit la correction de la ligne des bases, l'alignement et la détection des pics qui permet l'analyse de chromatogrammes obtenus directement [70]. Cette approche permet l'analyse point par point des composés de chaque échantillon qui peut être utilisée pour des nouvelles comparaisons chromatographiques et pour des analyses statistiques. L'acquisition et le traitement de données se font grâce au programme ChromaTOF-HRT version 4.2.3.1 [71]. Il calcule les temps de rétention des deux dimensions et reconstruit le chromatogramme en fonction de la période de modulation (4 secondes). Il permet également l'attribution des pics, si le rapport signal sur bruit (S/N) est suffisamment élevé, en comparant le spectre de masse à ceux des bibliothèques NIST, Wiley et MAINLIB.

Pour produire le modèle, les échantillons sont classés dans différentes catégories selon la marque (Pampers®, Care, Carrefour, BONI) ou le constituant (adhésifs et absorbants) des couches. La création du modèle sur GC Image est réalisée en alignant les chromatogrammes des échantillons entre eux pour obtenir un tableau des pics. La formation de groupe permet une comparaison des composants trouvés dans chaque catégorie pour définir les caractéristiques chimiques qui distinguent des classes. Cependant, les groupes seront principalement formés à la fin du modèle en calculant manuellement les rapports de Fisher de chaque pic (2.7.3).

### 2.7.2. Logiciel statistique R

R est un logiciel de manipulation de données, de calculs et de graphiques. Il emploie un langage de programmation bien développé qui fait intervenir des conditions, des boucles et des fonctions récursives définies par l'utilisateur. R est utilisé pour développer les méthodes d'analyse de données interactive <sup>[72]</sup>. Ce logiciel a été utilisé notamment pour effectuer le plan d'expérience, en fonction du nombre de paramètres introduit dans le programme et les valeurs de ceux-ci, R calculait les expériences à réaliser et déterminait les conditions optimums dans l'espace en trois dimensions. Il a également servi pour la formation des clustering (agglomération hiérarchique) et des heatmaps dans cette étude.

L'analyse par clustering traite l'information dans un jeu de données ne comportant pas d'appartenance. Ce processus organise les échantillons en famille dont les membres d'un même groupe ont des ressemblances et où les groupes sont dissemblables entre eux. Nous utilisons la mesure de la distance Euclidienne pour grouper les cas de données semblables par rapport à la distance entre les points de données. Cependant, la distance Euclidienne peut parfois induire en erreur, provenant de la formule mathématique or des formules différentes mènent à des clusterings différents. La méthode utilisée est celle de Ward qui envisage le clustering comme un problème d'analyse des variations, au lieu d'utiliser la métrique de distance ou les mesures d'association <sup>[73]</sup>.

L'analyse par heatmap produit une image en couleurs fausses allant du blanc au bleu et passant par le gris avec un dendrogramme supplémentaire situé sur le côté gauche. Typiquement, l'arrangement des lignes et des colonnes, représentant respectivement les échantillons et les marqueurs, est effectué selon un certain ensemble de valeurs dans les restrictions imposées par le dendrogramme <sup>[74]</sup>.

### 2.7.3. Rapport de Fisher (RF)

Une fois que les groupes sont formés, la méthode du rapport de Fisher (FR) va être utilisée. Le rapport de Fisher est un outil statistique qui compare les déviations d'un composé au sein de sa classe par rapport à la déviation de ce même composé dans les autres classes. Cette analyse calcule le rapport de Fisher à chaque composant dans l'espace de séparation <sup>[75]</sup>. Le FR est calculé par le rapport entre deux variances :

$$FR = \frac{\sigma_{inter}^2}{\sigma_{intra}^2}$$

Le numérateur de FR, la variation de classe-à-classe ( $\sigma_{inter}^2$ ), est calculé comme ci-dessous

$$\sigma_{inter}^2 = \frac{\sum(\bar{x}_i - \bar{x})^2 n_i}{(k - 1)}$$

où  $n_i$  est le nombre de mesures dans la  $i^{\text{ème}}$  classe,  $\bar{x}_i$  est la moyenne de la  $i^{\text{ème}}$  classe,  $\bar{x}$  est la moyenne globale et  $k$  est le nombre de classes. Le dénominateur de FR, la variation dans les classe ( $\sigma_{intra}^2$ ), est calculé comme suit

$$\sigma_{intra}^2 = \frac{\sum \left( \sum (\bar{x}_{ij} - \bar{x})^2 \right) - \left( \sum (\bar{x}_i - \bar{x})^2 n_i \right)}{(N - k)}$$

où  $\bar{x}_{ij}$  est la  $i^{\text{ème}}$  mesure de la  $j^{\text{ème}}$  classe et  $N$  est le nombre total d'échantillons. Selon le nombre de classes et le nombre d'échantillons, une valeur critique du rapport de Fisher peut être déterminée. Elle fournit la valeur limite où la séparation commence à être moins significative. Pour conclure, nous pouvons déterminer les composants chimiques significatifs qui ont différé par rapport à la concentration entre les classes par les méthodes du rapport de Fisher. Ainsi, un composé avec un rapport de Fisher important aura de fortes chances d'être spécifique à une classe.

#### 2.7.4. Analyse en composantes principales (PCA)

Les différents tableaux de pics produits pour les échantillons seront utilisés dans le programme Unscrambler<sup>®</sup> X afin de réaliser l'analyse en composantes principales (PCA). La PCA est un outil statistique multivarié dont le but est d'identifier des motifs dans les données et de les représenter au point culminant de leurs ressemblances et de leurs différences. On passe d'un système à « n » dimensions à un système à trois ou deux dimensions qui essaye de refléter au mieux la réalité des données initiales en s'approchant de 100%.

#### 2.7.5. Logiciel statistique Unscrambler<sup>®</sup> X

Le but principal de Unscrambler<sup>®</sup> X est de fournir des outils pour analyser des données multivariées et donc pour exécuter des PCA [76]. L'analyse de données multivariées est une approche fortement visuelle qui aide à identifier et à comprendre des modèles dans des ensembles de données complexes. Après la création du modèle dans GC Image, le tableau résultant est affiné en utilisant la valeur critique du rapport de Fisher et est importé directement dans le logiciel de Unscrambler<sup>®</sup> X. Une fois que le prétraitement de données a été fait, les

ensembles de données sont analysés par PCA. Unscrambler® X inclut un certain nombre de méthodes d'exploration de données avancées incluant l'analyse en composantes principales, qui est un outil puissant pour identifier les variables avec la plupart des influences sur un modèle.

#### 2.7.6. Caractérisation des pics

L'attribution de pics peut être réalisée en comparant les spectres obtenus des composés sélectionnés après les analyses en composantes principales par ceux des bibliothèques NIST, Wiley et MAINLIB.

### 2.8. Paramètres expérimentaux

#### 2.8.1. Extraction HS-SPME

Après la réalisation du plan d'expérience, les échantillons sont placés dans des fioles scellées. Lors des analyses de comparaison, chaque ampoule est incubée à 40°C pendant 10 min avant d'être extraites pendant 4 minutes en utilisant la fibre SPME recouverte du mélange de divinylbenzène, carboxène et polydiméthylsiloxane (DVB/CAR/PDMS) (Supelco®, Bellefonte, PA, USA) [77]. La fibre a été exposée à l'espace de tête de chaque échantillon avec une profondeur de pénétration de 21 mm. Finalement, la fibre est désorbée selon le mode splitless durant 15 min à 250°C avec une profondeur de pénétration de 54 mm. Tout ceci est réalisé sur l'instrument Pegasus GC-HRT 4D (LECO® Corporation, St. Joseph, MI, USA).

#### 2.8.2. GC×GC-TOFMS

Les échantillons utilisés pour les analyses des résultats ont été injectés sur l'AccuTOF™ GCv 4G (JEOL® Corporation, USA) pour le plan d'expérience et sur le Pegasus GC-HRT 4D (LECO® Corporation, St. Joseph, MI, USA) pour les autres analyses. Il s'agit dans les deux cas d'un système de chromatographie gazeuse bidimensionnelle couplé avec un spectromètre à masse de temps de vol.

La température du four principal est augmentée linéairement de 35 °C à 240 °C avec une rampe de température de 5 °C/min, afin de séparer les composés en fonction de leur volatilité et de leur affinité avec la phase stationnaire. Dans le cas du Pegasus GC-HRT 4D (LECO® Corporation, St. Joseph, MI, USA), la compensation de température de four secondaire est de +5 °C par rapport à la température du premier four GC et la compensation de température

de modulateur est +15 °C quant au four de la deuxième dimension. L'AccuTOF™ GCv 4G (JEOL® Corporation, USA) quant à lui ne possède pas de deuxième four, donc la température est la même pour chaque dimension.

L'ensemble de colonnes utilisé est respectivement une moyennement polaire Rxi-624Sil MS (Restek® Corporation) et une polaire Stabilwax (Restek® Corporation) pour la première et de la deuxième dimension (Tableau 1). De l'hélium à 99,999% de pureté (Air Liquide®, Liège, Belgique) a été utilisée comme le gaz vecteur avec un débit constant de 1.00mL/min.

**Tableau 1: Paramètres physique des colonnes utilisées**

<i>Phase stationnaire</i>	<i>Dimension</i>	<i>Longueur [m]</i>	<i>Diamètre interne [µm]</i>	<i>Épaisseur du film [µm]</i>	<i>Température maximale [°C]</i>
<i>Rxi-624Sil MS</i>	1	30	250	1,40	260
<i>Stabilwax</i>	2	2	250	0,50	260

Pour la partie détection, l'énergie d'ionisation électronique est de -70 eV et un courant d'émission de 1.0 mA a été utilisé. Un délai d'acquisition de 60 s a été utilisé. La gamme d'acquisition massive pour la détection des ions est comprise pour un rapport masse sur charge entre 29-450 m/z avec un taux d'acquisition de 50 ou 200 Hz.

## Chapitre 3: Résultats et discussion

---

### 3.1. Plan d'expérience

Le but principal du plan d'expérience consiste à réduire le nombre d'expérience pour arriver aux conditions optimums et augmenter la qualité de l'information en calculant tous les points du domaine expérimental. Cette méthode prend en compte les interactions entre les différents paramètres de l'appareillage et c'est ce qui la rend si unique car elle ne se contente pas d'observer une variable à la fois mais bien la modification du système lors de la variation d'un des paramètres. Un meilleur rendement est obtenu par le plan d'expérience quand il y a de fortes interactions entre les variables. Le plan d'expérience permet aussi d'avoir une vue globale sur l'entièreté du domaine tandis que le changement de toutes les variables à la fois ne fournit qu'une approche locale du domaine <sup>[78]</sup>. De plus, l'effort expérimental est moindre grâce à cette méthode.

Nous avons décidé de réaliser une optimisation des paramètres expérimentaux grâce à un plan d'expérience sur l'extraction de l'échantillon par HS-SPME. Celui-ci ne sera pas réalisé sur les paramètres de GC×GC-TOFMS car ils ont déjà été fixés pour les analyses de VOCs et sont tout à fait concluants (5.2.1 et 5.2.2). Toutes les analyses pour le plan d'expérience seront réalisées sur l'instrument AccuTOF™ GCv 4G (JEOL® Corporation, USA).

#### 3.1.1. Optimisation de la fibre

Premièrement, il faut déterminer quelle fibre SPME est la meilleure pour l'analyse des VOCs des couches pour bébé car il s'agit d'un paramètre qualitatif et il ne peut pas intervenir en même temps que les variables numériques dans le plan d'expérience. En effet, on ne peut pas classer les fibres de la moins polaire à la plus polaire ni trouver une fibre intermédiaire. Il s'agit ici de trois fibres bien distinctes avec des polarités et des affinités différentes :

- PDMS 100µm (silice fondue) code couleur : rouge
- DVB-CAR-PDMS 50/30µm (silice fondue) code couleur : grise
- PDMS-DVB 65µm (silice fondue) code couleur : bleue

Selon O. Ezquerro <sup>[46]</sup>, la fibre de polyacrylate (PA), qui est la plus polaire, et la fibre de polydiméthylesiloxane (PDMS), qui est la plus apolaire, donnent les moins bons résultats. Il

montre également dans son article que la fibre divinylbenzène/carboxène/polydiméthylsiloxane (DVB/CAR/PDMS ; Supelco<sup>®</sup>, Bellefonte, PA, USA) est idéale pour les composés de hauts poids moléculaires et que pour les faibles poids moléculaires, il est préférable de choisir la fibre carboxène/polydiméthylsiloxane (CAR/PDMS) <sup>[61, 79]</sup>. C'est ce que nous avons tenté de vérifier en utilisant les différentes fibres sur le même échantillon et en comparant les résultats.

#### 3.1.1.1. Expériences

Une quantité d'un gramme contenant un adhésif et un peu de la partie absorbante provenant d'une couche Pampers<sup>®</sup> a été placée dans une ampoule de 20ml puis laissée à température ambiante pendant plus de 24h pour que l'équilibre entre la matrice et les VOCs s'établisse. Ensuite, chaque expérience sera réalisée deux fois dans les mêmes conditions pour vérifier la reproductibilité et l'évolution dans le temps. L'exposition de la fibre se fait pendant une heure puis elle est désorbée 4 minutes en tête de colonne du Pegasus GC-HRT 4G (LECO<sup>®</sup> Corporation, St. Joseph, MI, USA) selon les méthodes définies reprenant les paramètres GC×GC (5.2.1) et TOFMS (5.2.2).

#### 3.1.1.2. Résultats

Les affirmations de l'article de monsieur O. Ezquerro sont vérifiées. Nous avons également déterminé que la fibre PDMS est assurément celle qui convient le moins car l'intensité des pics est plus faible et il y a moins de composés qui se sont absorbés sur la fibre lors de l'extraction, notamment les plus volatils. Nous en concluons donc que la fibre DVB-CAR-PDMS est la meilleure pour l'analyse des odeurs et des VOCs car son intensité est deux fois plus importante que pour la fibre PDMS et qu'elle adsorbe plus de composés que la fibre PDMS-DVB, surtout pour les molécules peu volatiles.

Nous allons donc réaliser toutes les expériences de cette recherche à l'aide de la fibre adsorbante DVB-CAR-PDMS.

### 3.1.2. Conception du plan d'expérience

Cette partie du plan d'expérience consiste à établir les variables les plus influentes sur les résultats afin de sélectionner les trois plus pertinentes pour le plan d'expérience quantitatif. Un total de 7 paramètres associés à la HS-SPME a été choisi pour la conception du plan d'expérience :

- La masse de l'échantillon en gramme :  $1\text{g} \leq \text{mass} \leq 2\text{g}$
- Le temps de pré-incubation en minute :  $0\text{h} \leq t_{\text{pré}} \leq 24\text{h}$
- Le temps d'incubation en minute :  $0\text{h} \leq t_{\text{inc}} \leq 24\text{h}$
- La température d'extraction en degré Celsius :  $20^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{ext}} \leq 40^{\circ}\text{C}$
- Le temps d'extraction en minute :  $3\text{min} \leq t_{\text{ext}} \leq 30\text{min}$
- Le temps de désorption en seconde :  $30\text{s} \leq t_{\text{dés}} \leq 300\text{s}$
- La profondeur de la fibre en millimètre :  $10\text{mm} \leq \text{prof} \leq 30\text{mm}$

Les bornes de ces 7 paramètres n'ont pas été choisies au hasard mais par rapport aux limites physiques de l'expérience, aux conditions de stockage des paquets d'emballages et pour optimiser le temps de l'expérience. Notamment pour la masse et la profondeur, si la longueur de la fibre ou la masse de l'échantillon sont trop importantes, il peut y avoir des contaminations sur la fibre suite au contact avec le solide. La pré-incubation et l'incubation n'ont pas été réalisées sur une plus longue période car des tests préalables ont révélé des résultats identiques après plus de 2 jours. En ce qui concerne l'extraction, la température devait représenter les conditions de stockage dans un hangar, un magasin ou une maison. Le temps d'extraction quant à lui ne doit pas dépasser le temps d'une analyse afin de pouvoir injecter les échantillons les uns à la suite des autres.

#### 3.1.2.1. Expériences

En rentrant les différentes variables et leurs limites dans le programme R, il y a un total de 8 expériences à réaliser (5.1, Tableau 3).

#### 3.1.2.2. Résultats

L'analyse des résultats se fait dans le programme statistique R grâce aux volumes des composés sur l'entièreté du chromatogramme 2D. Il faut donc sélectionner des composés à différents temps de rétention présents dans chacun des échantillons pour mesurer leur volume. Pour que l'analyse et l'optimisation soient les meilleures possibles, il est judicieux de sélectionner des composés avec des temps de rétention relativement différents, d'une dizaine de minutes à une trentaine de minutes, pour couvrir la totalité du chromatogramme.

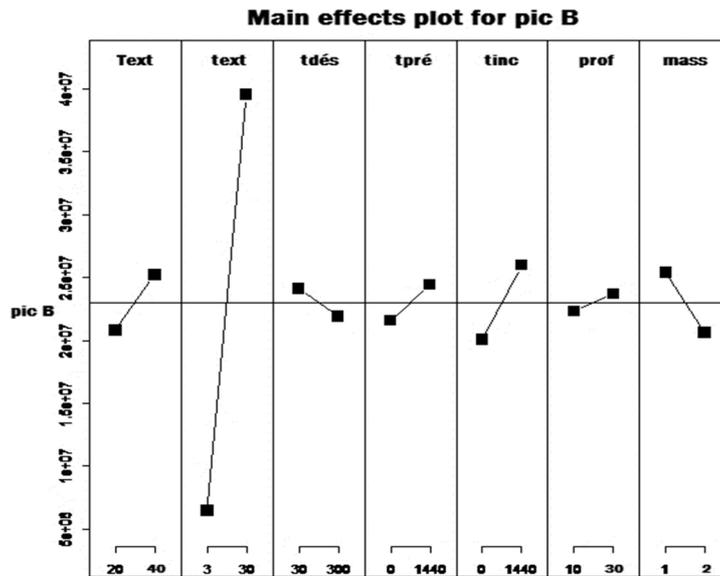


Figure 13 : Rapports d'intensité des effets sur le pic au  $t_R = 9,03$  min

Les résultats nous montrent les facteurs d'impact sur les pics sélectionnés et leur intensité (Figure 13). Premièrement, nous pouvons en tirer que le temps d'extraction est primordial pour le résultat. Ceci s'explique facilement car lorsque la fibre est exposée sur une courte durée les composés n'ont pas le temps de s'adsorber en quantité sur celle-ci et l'intensité du chromatogramme est plus faible.

Deuxièmement, nous observons également que la température d'extraction ressort principalement pour les pics sortant plus tard de la colonne parce qu'en augmentant la température d'extraction, les molécules peu volatiles se fixent plus facilement sur la fibre même pour des temps d'exposition courts (Figure 14).

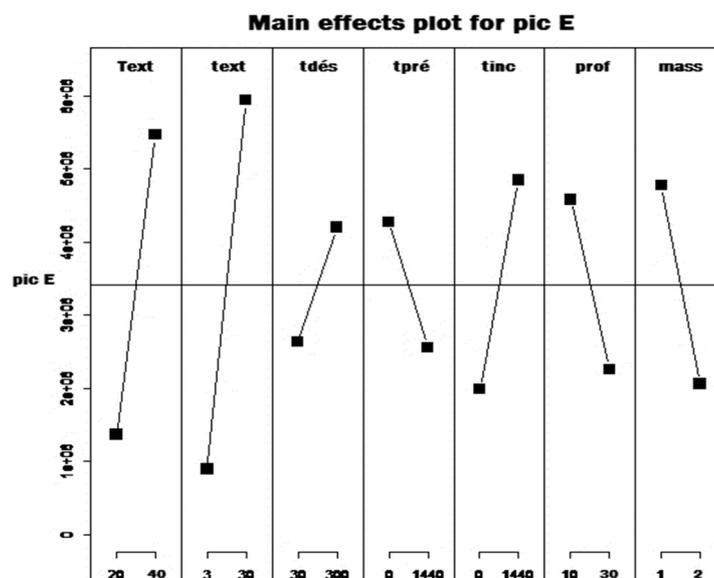
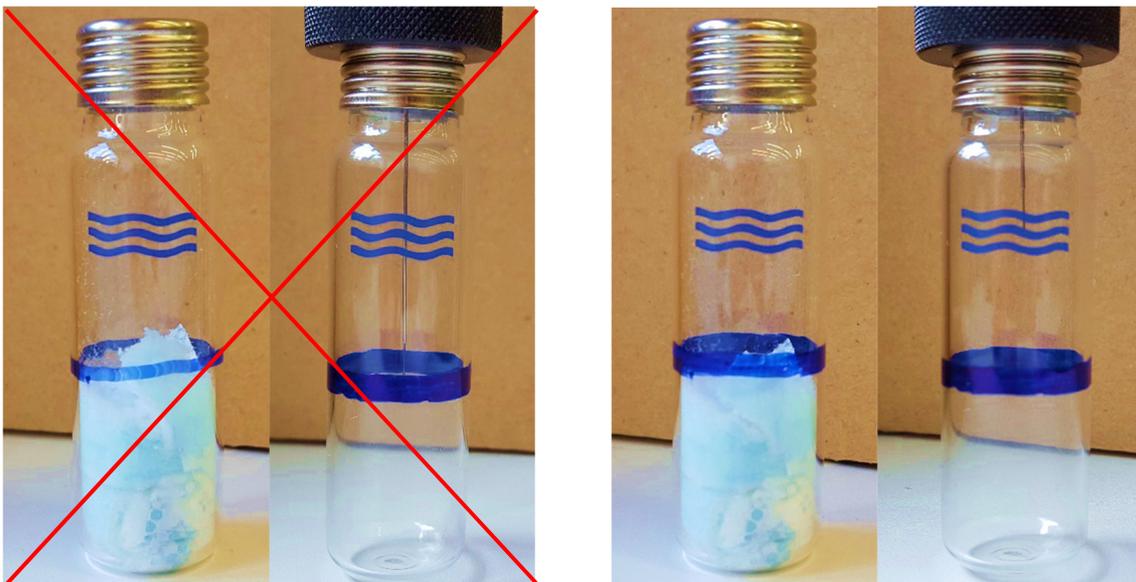


Figure 14 : Rapports d'intensité des effets sur le pic au  $t_R = 33,16$  min

Troisièmement, le temps d'incubation a également son importance car il représente la cinétique de la réaction et le temps nécessaire pour atteindre le plateau d'équilibre entre la matrice et les VOCs (Figure 14).

Finalement, la masse ressort aussi comme un facteur influent parce qu'il paraît logique que l'intensité des pics augmente lorsque l'on augmente la quantité de produit dans l'ampoule (Figure 14). Cependant, il faut garder à l'esprit qu'on est limité par le volume de la fiole non seulement au niveau de la quantité mais également pour la profondeur de la fibre. C'est pourquoi la masse et la profondeur de la fibre sont intimement liées et donc qu'on ne sait pas aller au-delà d'une quantité de 2g si la fibre est exposée sur 25mm (Figure 15). Pour prévenir les contaminations, une ligne bleue est tracée sur les ampoules pour délimiter la hauteur maximale que l'échantillon solide peut atteindre pour que la fibre SPME ne soit pas en contact avec le solide.



**Figure 15 : Lien entre la longueur de la fibre et la quantité d'échantillon dans l'ampoule**

Idéalement, le plan d'expérience s'effectue avec 3 variables pour limiter le nombre d'expérience et conserver une qualité de réponse. Nous allons donc ne pas prendre en compte le paramètre de température d'extraction car dans le cadre de notre étude, il n'est pas intéressant d'extraire à des températures supérieures à 40°C puisque nous voulons reproduire les conditions réelles de stockage.

Les trois paramètres choisis pour le plan d'expérience quantitatif sont donc la masse de l'échantillon placée dans l'ampoule, le temps d'incubation à 40°C et le temps d'extraction à 40°C.

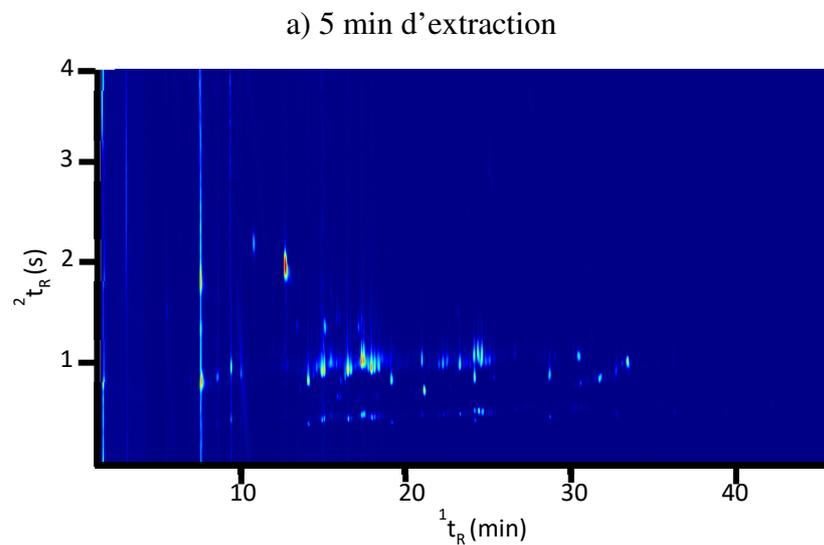
### 3.1.3. Plan d'expérience quantitatif

#### 3.1.3.1. Expériences

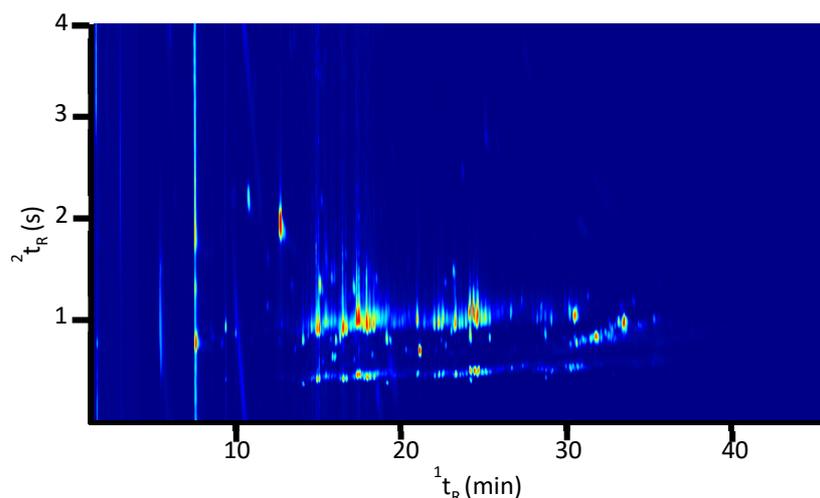
Une fois les trois variables principales sélectionnées, le plan d'expérience quantitatif est réalisé en 16 expériences selon le programme R (5.1, Tableau 4). Toutes les expériences ont été effectuées avec une température d'incubation et d'extraction égale à 40°C, un temps de désorption de 5 minutes et une profondeur de fibre de 25mm.

#### 3.1.3.2. Résultats

Les chromatogrammes 2D nous révèlent directement ce qui a été énoncé plus haut (3.1.2.2) disant que le temps d'extraction est le paramètre le plus influent du système. On observe clairement un chromatogramme 2D moins intense lorsque le temps d'extraction est de 5 minutes comparé à celui de 45 minutes (Figure 16). Cela est dû au fait que les VOCs n'ont pas le temps de s'adsorber en quantité sur la fibre SPME en si peu de temps. En revanche, la variation de la masse et du temps d'incubation n'a pas l'air d'influencer les chromatogrammes avec autant d'importance.



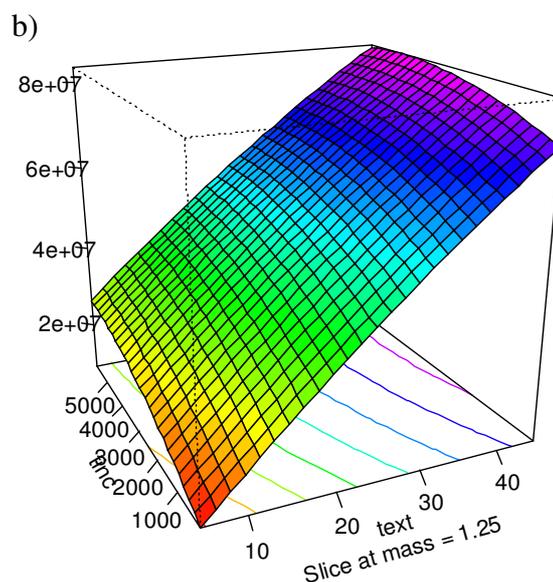
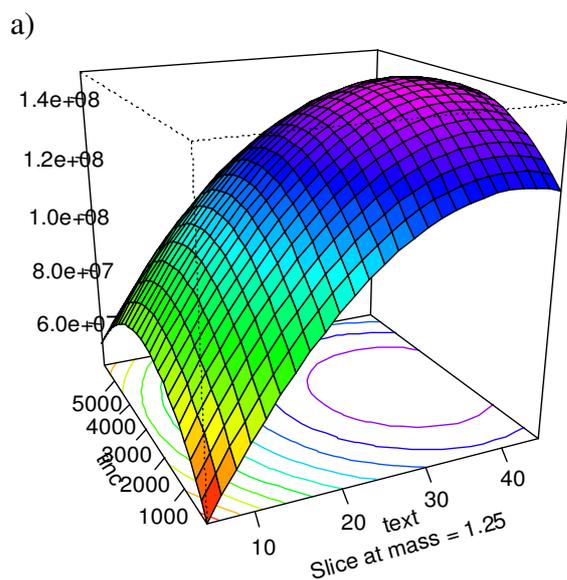
b) 45 min d'extraction

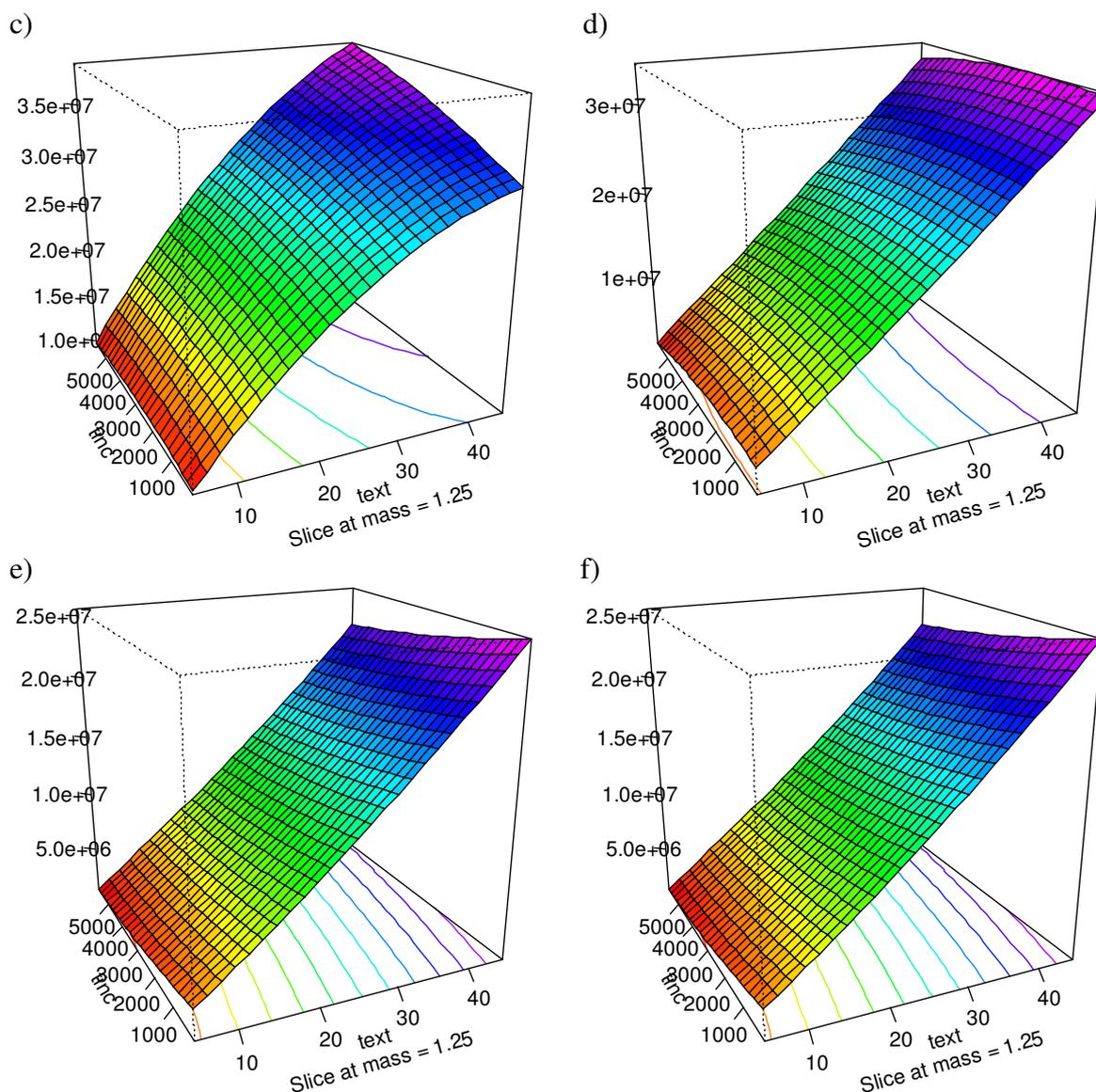


**Figure 16 : Chromatogrammes 2D, a) absorbant + adhésif Pampers® avec 5min d'extraction ; b) absorbant + adhésif Pampers® avec 45min d'extraction**

Les composés sélectionnés pour l'analyse des résultats ont été pris sur l'entièreté du chromatogramme pour obtenir l'optimisation pour les molécules aussi bien peu volatiles que fort volatiles.

- Pic A ( $t_{R} = 7,15\text{min}$ )
- Pic B ( $t_{R} = 12,28\text{min}$ )
- Pic C ( $t_{R} = 16,15\text{min}$ )
- Pic D ( $t_{R} = 24,02\text{min}$ )
- Pic E ( $t_{R} = 30,15\text{min}$ )
- Pic F ( $t_{R} = 33,15\text{min}$ )





**Figure 17 : Surfaces de réponse pour une portion de 1,25g de couche dans l'ampoule : a) pic A le plus volatil ; b) pic B ; c) pic C ; d) pic D ; e) pic E ; f) pic F le moins volatil**

Grâce à ces surfaces de réponses pour les six pics sélectionnés <sup>[80]</sup>, on déduit que le temps d'extraction est déterminant et que pour améliorer davantage le spectre, il peut être pris avec des valeurs encore plus élevées que la limite de 45min (Figure 17). Cependant, la variation entre 35min et 45min n'est pas très importante, elle varie de 7% à 25%. D'un point de vue pratique, il est préférable de ne pas dépasser le temps d'analyse de la GC afin d'optimiser le temps entre chaque injection.

D'un autre côté, on observe que le temps d'incubation n'a pas beaucoup d'influence, surtout pour les molécules peu volatiles, car les courbes isochrones sont relativement planes et parallèles à l'axe. Cela pourrait signifier que l'équilibre est atteint rapidement mais nous n'observons pas la même chose pour les composés plus volatils comme le pic A. Selon la

surface de réponse, un temps d'incubation de 2 jours serait optimal, mais encore une fois, la variation n'est pas très significative comme elle n'est que de 7%.

### 3.1.3.3. Conclusion

Finalement, ce plan d'expérience nous a donc permis d'établir des conditions suffisamment satisfaisantes pour analyser des composés organiques volatils émis par les couches jetables. Les paramètres permettant d'obtenir les meilleurs résultats sur l'AccuTOF™ GCv 4G (JEOL® Corporation, USA) sont :

- Une masse d'échantillon (mass) = 1,5 g
- Un temps d'incubation ( $t_{inc}$ ) = 2 jours
- Une température d'extraction ( $T_{ext}$ ) = 40°C
- Un temps d'extraction ( $t_{ext}$ ) = 45 min
- Une profondeur de fibre (prof) = 25 mm

## 3.2. Génération des profils de VOCs

L'objectif de l'analyse des couches est de générer un profil complet des VOCs émis par les couches jetables par la méthode de chromatographie gazeuse à deux dimensions couplées à la spectrométrie de masse à temps de vol (GC×GC-TOFMS) et de tenter d'identifier la contribution des différents composants dans le profil total des composés organiques émis (5.2). Nous avons réalisé l'analyse des couches et de l'emballage sur quatre marques trouvées en magasins. Cette analyse va permettre d'observer si des différences existent entre les multiples marques présentes sur le marché ou si elles sont toutes fabriquées de la même façon.

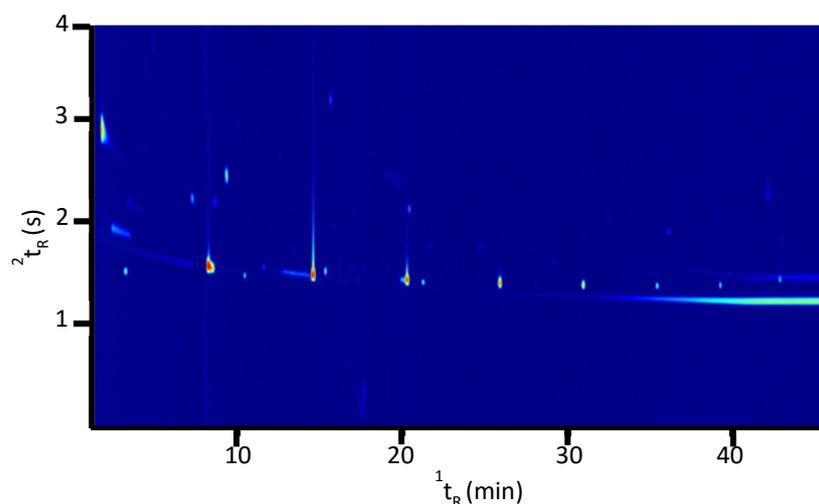
Il faut noter que le plan d'expérience a été réalisé sur le AccuTOF™ GCv 4G (JEOL® Corporation, USA) alors que l'analyse se fait sur le Pegasus GC-HRT 4D (LECO® Corporation, St. Joseph, MI, USA) ; il faut donc modifier les paramètres pour ne pas saturer le signal. Le temps d'extraction est donc fortement diminué comme il s'agit du paramètre le plus influent. Les injections se font à l'aide d'un bras mécanique ; il n'est donc pas possible de mettre de longue incubation avant chaque expérience parce que cela prendrait trop de temps. Comme ce n'était pas un paramètre primordial, le temps d'incubation peut alors être réalisé en une dizaine de minutes seulement. Les conditions expérimentales seront, pour toutes les expériences qui suivent :

- Le temps d'incubation ( $t_{inc}$ ) = 10 min
- La température d'extraction ( $T_{ext}$ ) = 40°C
- Le temps d'extraction ( $t_{ext}$ ) = 4 min
- La profondeur de fibre (prof) = 21 mm

Nous avons réalisé trois types d'analyse. Pour chacun type d'échantillon, des triplicats ont été réalisés pour obtenir de meilleurs résultats et observer la reproductibilité et la validation de la méthode. La première analyse est une comparaison sur les couches dans leur généralité, comme pour le plan d'expérience, la seconde sur l'absorbant et l'adhésif séparément et la troisième sur l'emballage. Les résultats seront traités par différents outils statistiques afin d'observer des similitudes ou des divergences pour les différents constituants et les différentes marques.

Les comparaisons se feront grâce aux chromatogrammes reconstruits sur GC Image, par PCA et le clustering qui l'accompagne, par heatmap et par rapport à leurs fonctions chimiques. La PCA se focalise sur les corrélations entre les différentes classes et réduit ces interactions en les regroupant. L'analyse par clustering a pour but de grouper un ensemble d'échantillons dans une même classe en fonction de leur similarité l'un avec l'autre comparé à ceux dans d'autres classes. Ces analyses vont permettre de sélectionner les composés les plus influents et de ne plus tenir compte des autres. Après l'affinement pour identifier les molécules responsables de la séparation des différents constituants et des différentes marques, un certain nombre de marqueurs seront obtenus. Pour identifier de quelle classe ils sont caractéristiques, l'utilisation des heatmaps est nécessaire. Un heatmap est une façon de visualiser un tableau de nombres où chaque nombre est représenté par une cellule plus ou moins colorée. C'est une technique rapide d'analyse dans R. L'analyse des fonctions chimiques quant à elle permet d'avoir une idée générale de ce qui est relâché par les couches jetables.

Pour toutes les analyses, les pics caractéristiques provenant du saignement de colonne et de la fibre SPME ont été identifiés. Cependant, il doit être précisé que l'intensité de ces pics peut varier au cours des analyses.



*Figure 18: Chromatogramme 2D d'un blanc de la colonne et de la fibre SPME*

Le chromatogramme représente un blanc obtenu à partir de la fibre et de la colonne employée (Figure 18). La majorité des pics détectés qui viennent du saignement de colonne sont caractérisés par des composés contenant de la silice (Tableau 2). Les pics complémentaires viennent des contaminations de la fibre. Ces pics n'ont pas été pris en compte pour l'analyse des échantillons.

*Tableau 2: Composés provenant du saignement de la colonne et des contaminations de la fibre SPME du chromatogramme 2D d'un blanc*

Nom du composé	$^1t_R$ [min]	$^2t_R$ [s]	Correspondance directe
Trimethylsilanol	5,4	2,91	866
Toluene	10,4	2,27	859
Hexamethylcyclotrisiloxane	11,3	1,60	925
1,3-diisopropoxy-1,3-dimethyl-1,3-disilacyclobutane	12,3	2,48	646
Octamethylcyclotrisiloxane	17,1	1,50	905
Nonamethylcyclotrisiloxane	18,4	2,00	840
Decamethylcyclopentasiloxane	22,3	1,47	893
Octamethylcyclotetrasiloxane	23,6	1,80	853
p-Trimethylsilyloxyphenyl bis(trimethylsilyloxy)ethane	26,6	1,61	729
Dodecamethylcyclohexasiloxane	27,5	1,43	855
Tetradecamethylcycloheptasiloxane	32,1	1,41	767
Hexadecamethylcyclooctasiloxane	36,2	1,40	801
Tetradecamethylheptasiloxane	39,7	1,41	709

### 3.2.1. Analyse des couches

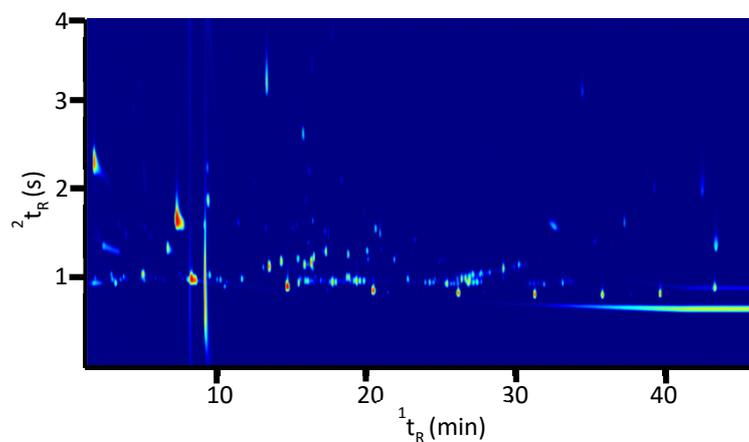
#### 3.2.1.1. Expériences

Nous avons voulu non seulement établir le profil total des couches Pampers® dans leur emballage mais également les comparer avec 3 autres marques : Care de chez Delhaize, Carrefour et BONI de chez Colruyt. Ceci nous donne un total de 12 échantillons (5.1, Tableau 5) à injecter dans l'appareil pour analyse. Une masse de 1,5g de couche est prélevée pour chacun contenant un adhésif de 0,25g et 1,25g d'absorbant.

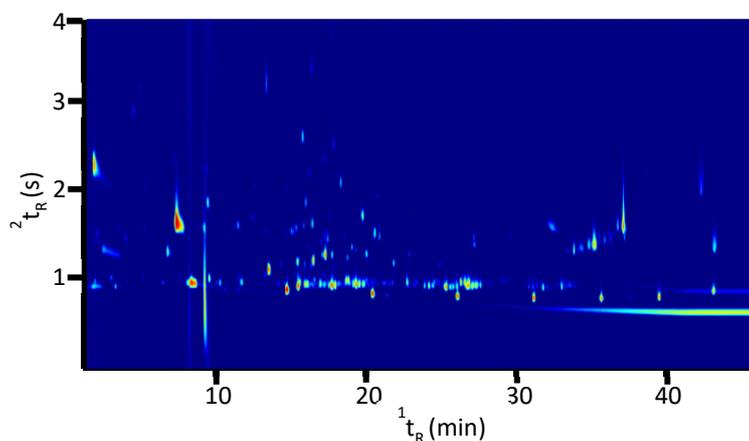
#### 3.2.1.2. Observations

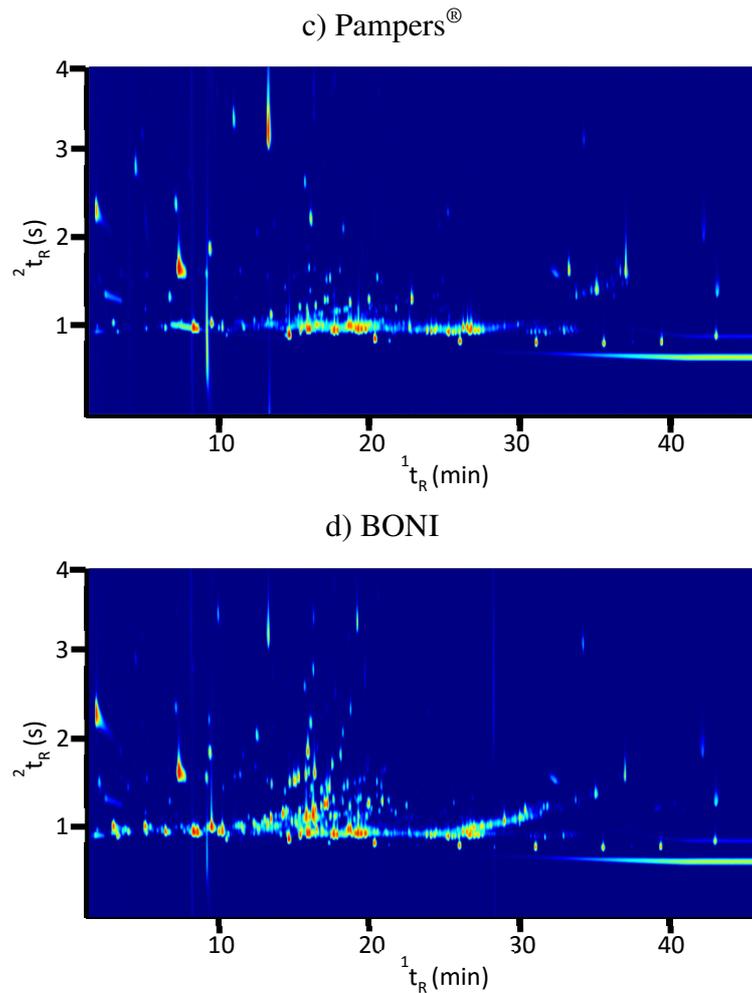
La première observation se fait lors de l'ouverture de l'emballage. Certains paquets avaient des odeurs plus fortes et plus puissantes que d'autres ; ce sont surtout les marques Pampers® et BONI qui émettent le plus de pics. Quant à Care et Carrefour, les odeurs ne sont pas si fortes mais sont semblables.

a) Care



b) Carrefour



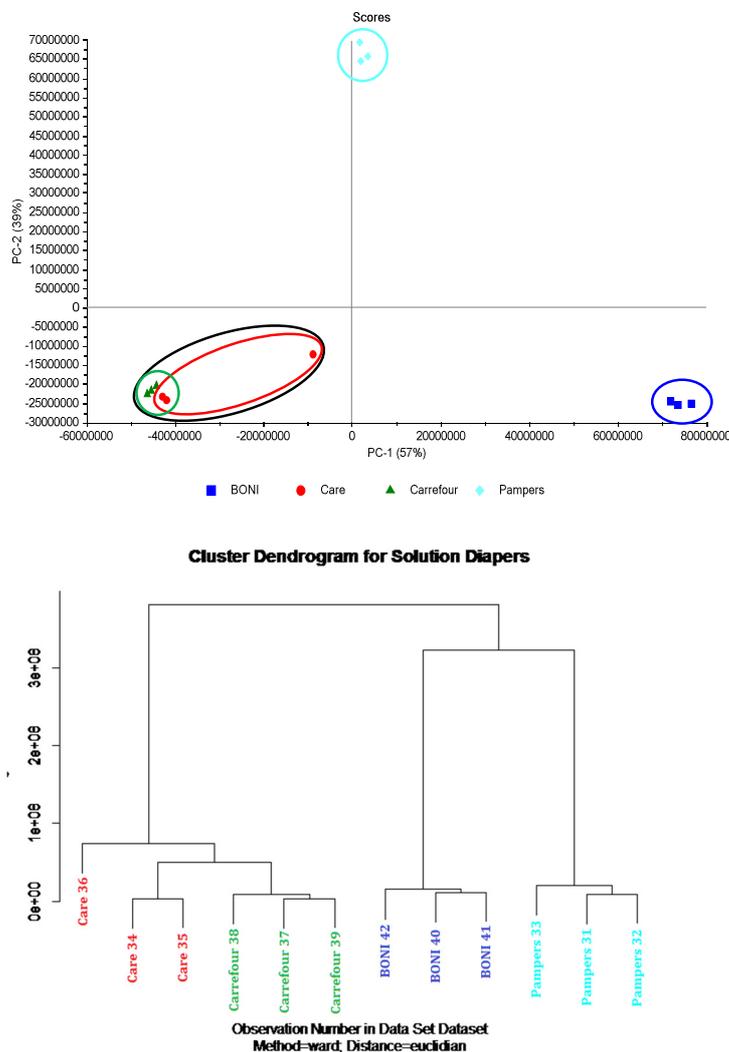


**Figure 19 : Chromatogrammes 2D, a) absorbant + adhésif Care ; b) absorbant + adhésif Carrefour ; c) absorbant + adhésif Pampers® ; d) absorbant + adhésif BONI**

Naturellement, on remarque un lien entre les 4 chromatogrammes. Ils possèdent une base similaire comme il s'agit d'un produit commun mais de fabrication différente. Les variations entre eux peuvent être décelées par cette méthode. Effectivement, on observe que les profils chromatographiques des marques Care et Carrefour (Figure 19, a et b) possèdent en grande partie les mêmes pics et les mêmes gammes d'intensité, comparés aux Pampers® et aux BONI (Figure 19, c et d) qui contiennent beaucoup plus de VOCs et dont les pics sont plus intenses. Ceci pourrait expliquer les odeurs ressenties lors de l'ouverture de l'emballage parce que les VOCs sont perçus dans l'air ambiant en fonction de leur concentration. Si celle-ci est trop faible, le nez humain n'est pas capable de percevoir l'odeur et n'envoie pas l'information olfactive au cerveau. C'est pour cette raison que la concentration en produit est importante dans le cadre de cette étude et qu'il faut en tenir compte lors de l'analyse des résultats. Cependant, les odeurs des VOCs changent en fonction de leur concentration et ce sont souvent parmi les pics les moins intenses que les molécules olfactives sont retrouvées <sup>[81]</sup>.

### 3.2.1.3. Comparaison

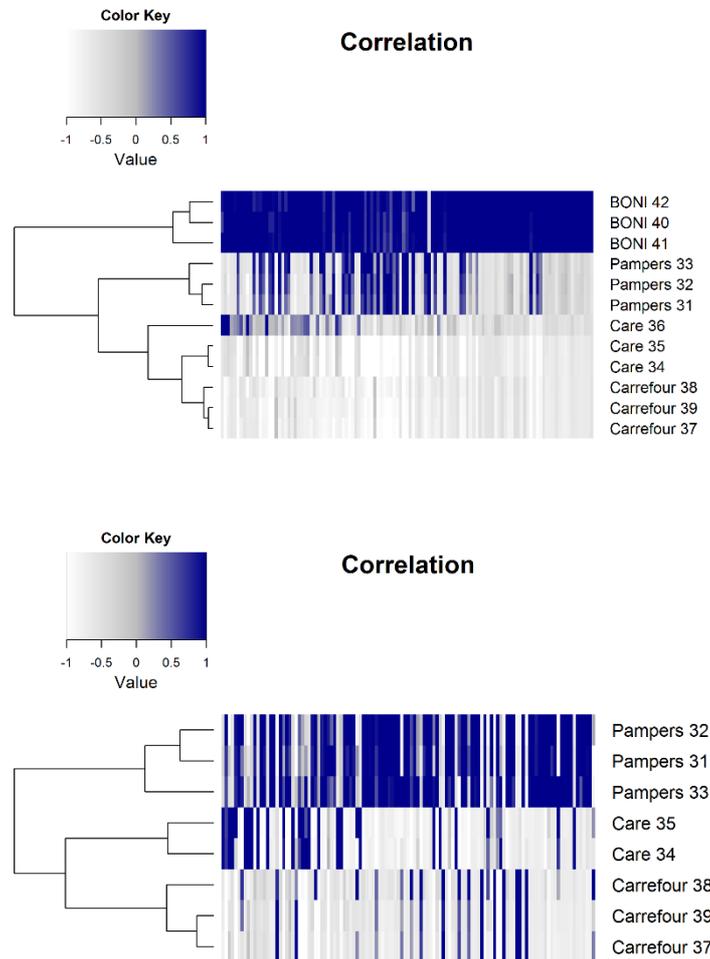
Afin de vérifier ces observations, la méthode statistique de PCA est employée. Lors de l'analyse en composantes principales, on observe clairement trois groupes distincts (Figure 20). Ce résultat de PCA est une bonne représentation des gaz émis par les couches car il reprend 96% des composants totaux. Les marques **Pampers**® et **BONI** sont bien séparées selon les deux axes de séparation, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres. Il est plus difficile de différencier **Care** et **Carrefour** hors du dernier groupe ; d'après la PCA, ces marques se ressemblent beaucoup, ce qui rejoint les observations faites au préalable lors de l'ouverture du paquet, des odeurs perçues et sur les chromatogrammes.



**Figure 20: PCA et Clustering entre les couches des quatre marques pour les rapports de Fisher supérieurs à la valeur critique de Fisher**

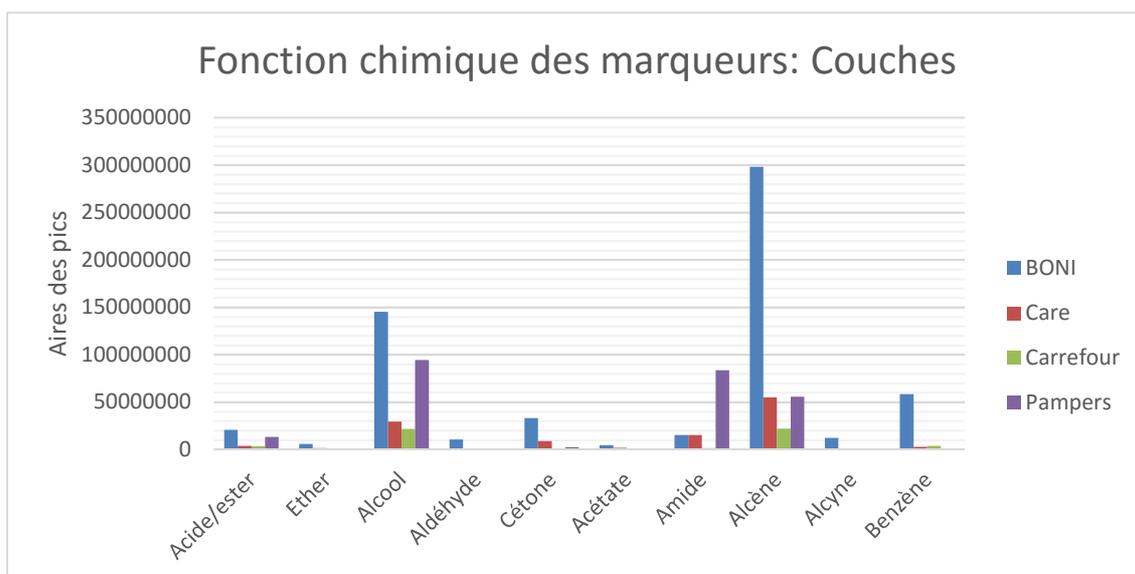
L'analyse par clustering permet d'un peu mieux différencier les deux classes avec une valeur un peu plus éloignée qui est difficile à attribuer, Care 46 (Figure 20). Une erreur expérimentale a pu provoquer cette distinction ce qui l'éloigne de son groupe d'origine. En

effet, l'échantillon est resté dans l'incubateur toute la nuit à 40°C. Nous pouvons aussi nous poser la question de savoir s'il y a un lien dans la fabrication des couches ou s'il y a des étapes communes à ces deux marques (Care et Carrefour) suite à ces analyses.



**Figure 21: Heatmaps des marqueurs entre les couches des quatre marques (5.3, Tableau 8)**

Sur la première heatmap au-dessus (Figure 21), les marqueurs pour la marque BONI dominant la corrélation car presque tous les marqueurs sont retrouvés dans les gaz émis par cette marque de couches. Cette grande abondance au niveau des marqueurs ne permet pas de différencier correctement les autres marques entre elles par cet outil statistique. De plus, l'échantillon Care 36 est fort intense comparé aux deux autres de la marque. Suite à un problème lors de l'injection de cet échantillon, il est resté dans l'incubateur toute la nuit au lieu de 10 min. Pour l'analyse suivante, la marque BONI et l'échantillon Care 36 ont été supprimés pour mieux visualiser le reste de la séparation. Comme nous pouvions nous y attendre, c'est désormais Pampers® qui contient le plus de marqueurs permettant de le distinguer facilement des deux autres. Il est désormais possible de définir certains des composés volatils caractéristiques des quatre différentes marques notamment au niveau des abondances.



**Figure 22: Graphique reprenant les fonctions chimiques des marqueurs identifiées pour les couches des quatre marques**

En comparant les fonctions chimiques des différents marqueurs identifiés (Figure 22), il y a deux fonctions chimiques qui se distinguent des autres : les alcools et les alcènes. Il ne faut cependant pas exclure pour autant les autres fonctions chimiques car les odeurs perçues ne sont généralement pas les molécules les plus abondantes et donc ne seront pas majoritaires dans ce genre de graphique <sup>[81]</sup>. On constate aussi que les marqueurs de BONI sont les plus présents comme discuté ci-dessus avec le heatmap à la Figure 21.

### 3.2.2. Analyse de l'absorbant et de l'adhésif

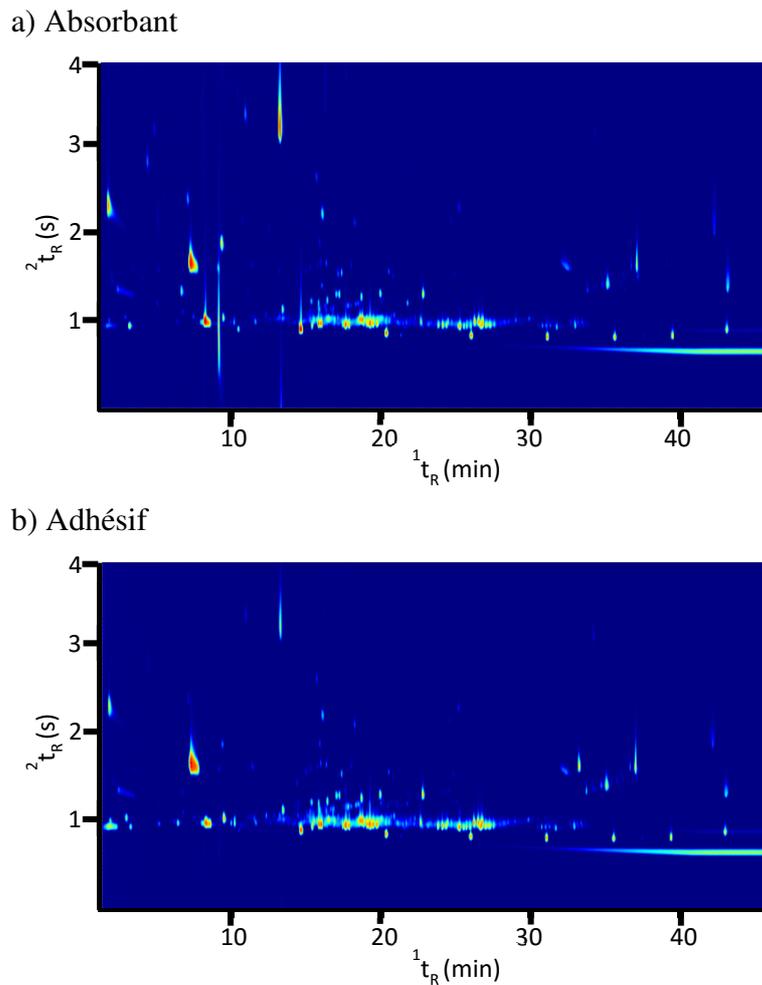
#### 3.2.2.1. Expériences

La suite de cette recherche consiste à déterminer la contribution des composants des couches dans le profil total des VOCs dans les couches pour bébé. Pour cela, nous analysons séparément l'absorbant et l'adhésif afin d'observer leur participation dans les émissions de composés organiques volatils suivant les 6 expériences ci-dessous (5.1, Tableau 6). Ceux-ci ont été pris dans des quantités équivalentes par rapport aux expériences précédentes, c'est-à-dire 1,25g d'absorbant et 0,25g d'adhésif.

#### 3.2.2.2. Observations

Les chromatogrammes de l'absorbant et de l'adhésif (Figure 23) paraissent, à première vue, fort similaires au niveau des molécules. On observe tout de même quelques différences, notamment au niveau des molécules très volatiles qui sont plus présentes dans l'absorbant que

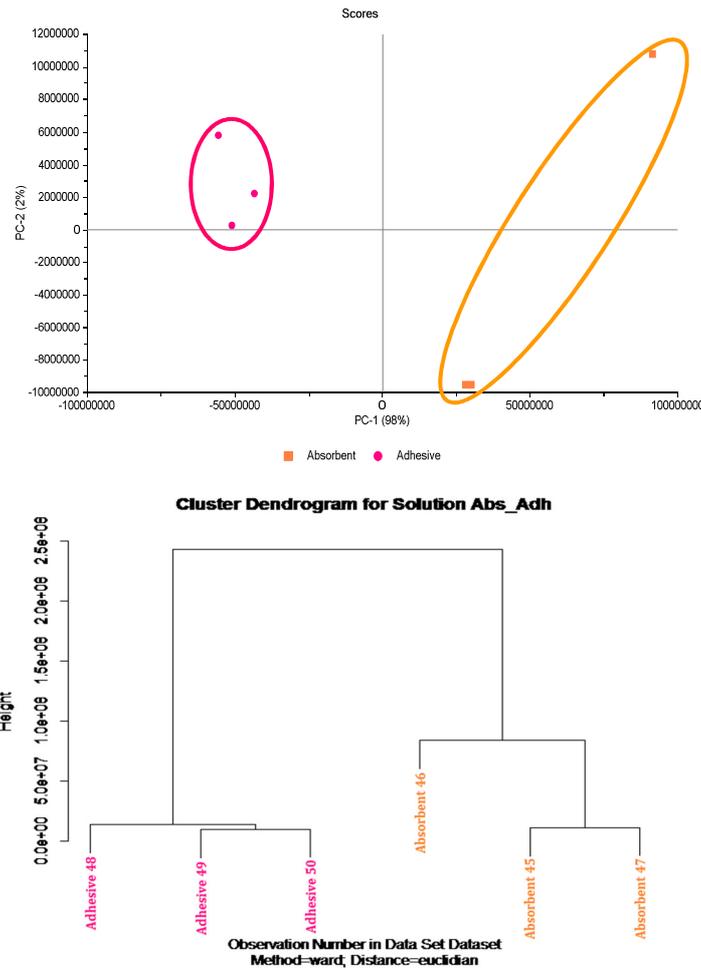
dans l'adhésif mais aussi l'intensité des pics moins volatils est légèrement plus importante pour le chromatogramme de l'adhésif que pour celui de l'absorbant. On peut donc en conclure que les adhésifs sont constitués de moins de composés avec des basses températures d'ébullitions. En effet, si l'adhésif contenait beaucoup de molécules avec des pressions de vapeur élevées, il perdrait sa capacité de collage et son utilité car il ne serait plus sous forme de gel à température ambiante.



*Figure 23 : Chromatogrammes 2D, a) absorbant Pampers® ; b) adhésif Pampers®*

### 3.2.2.3. Comparaison

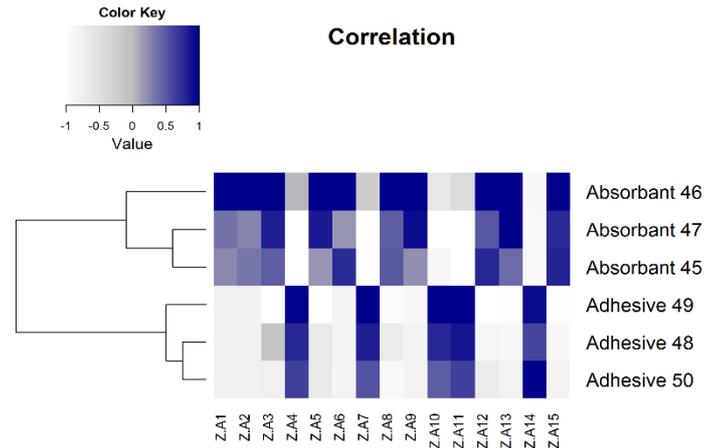
Ce résultat par PCA est une bonne représentation des gaz émis par les deux constituants car il reprend l'entièreté des composants totaux. Malgré la faible différence observée dans les chromatogrammes à deux dimensions, on arrive tout de même à distinguer clairement par PCA les deux composants principaux des couches jetables : **absorbant** d'un côté et **adhésif** de l'autre (Figure 24).



**Figure 24: PCA et clustering entre l'absorbant et l'adhésif de la marque Pampers® pour les rapports de Fisher supérieurs à la valeur critique de Fisher**

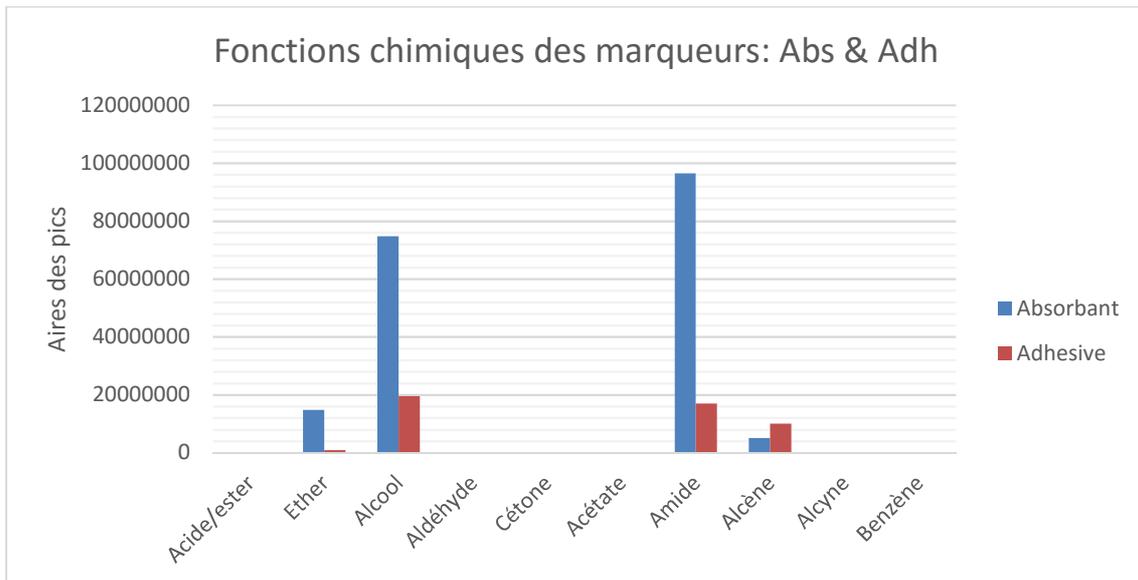
Le triplicat de la partie absorbante du linge possède tout de même une valeur plus éloignée des deux autres qui peut provenir d'une erreur expérimentale. Ceci est également observé sur l'analyse pas clustering (Figure 24). Il y a la séparation des deux constituants puis nous constatons que l'absorbant 46 est légèrement mis à part. Cela doit venir du fait que l'extraction a été réalisée deux fois pour cet échantillon suite à un arrêt dans la séquence d'analyse.

Lors de la comparaison de ces deux résultats avec le chromatogramme de couches Pampers®, on remarque qu'effectivement il s'agit des mêmes molécules mais que l'intensité est beaucoup plus forte pour les couches (absorbant + adhésif). Il est tout de même difficile d'établir les contributions de chacun dans les Pampers®. Cependant, un équilibre a pu s'établir entre les deux au cours du temps car les couches Pampers® ont été conservées durant une longue période dans un sachet fermé.



**Figure 25: Heatmaps des marqueurs entre l'absorbant et l'adhésif de la marque Pampers® (5.3, Tableau 9)**

La distinction par le heatmap est représentée très clairement (Figure 25). D'un côté, nous avons les marqueurs types de l'absorbant Pampers® sur le haut du heatmap et de l'autre, ceux des adhésifs Pampers®, sur le bas du heatmap. C'est pourquoi ils sont si bien séparés sur la PCA (Figure 24). La partie absorbante contient un peu plus de marqueurs car nous avons constaté qu'il y avait plus de VOCs émis par celle-ci que par les adhésifs.



**Figure 26: Graphique reprenant les fonctions chimiques des marqueurs éventuels identifiées pour l'absorbant et l'adhésif de la marque Pampers®**

Le nombre de marqueurs étant plus réduit, il y a naturellement moins de fonctions chimiques différentes (Figure 26). On retrouve principalement des alcools comme pour le reste des couches mais beaucoup moins d'alcène. Il y a une fonction amide qui sort du lot dans ce cas-ci mais cette fonction n'est présente que sur une molécule détectée donc ce n'est pas représentatif.

### 3.2.3. Analyse des emballages

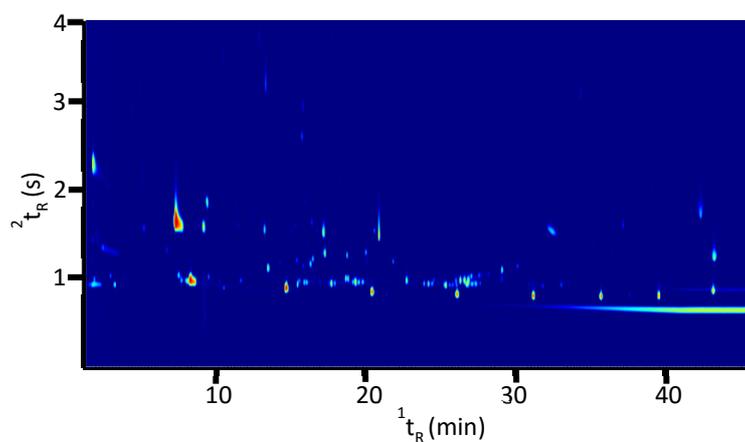
#### 3.2.3.1. Expériences

Le dernier point essentiel à analyser est l'emballage des couches car le plastique utilisé, les encres d'impression ou les méthodes de collage peuvent également causer ce dégagement gazeux. Les emballages des quatre marques ont été analysés, ce qui donne un total de 12 échantillons (5.1, Tableau 7) à injecter dans la chromatographie d'une masse de 0,25g.

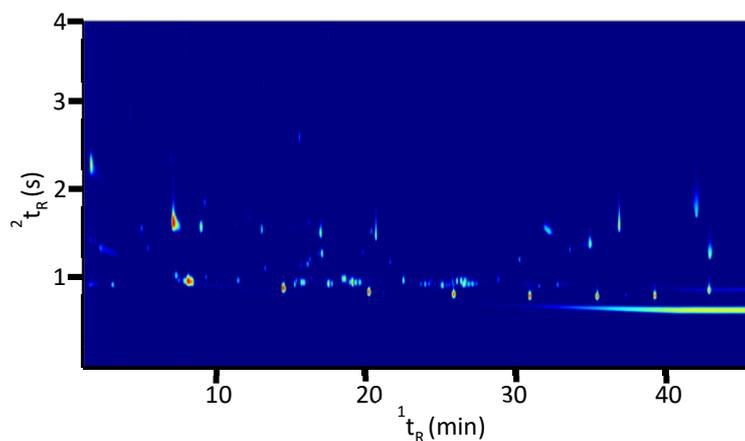
#### 3.2.3.2. Observations

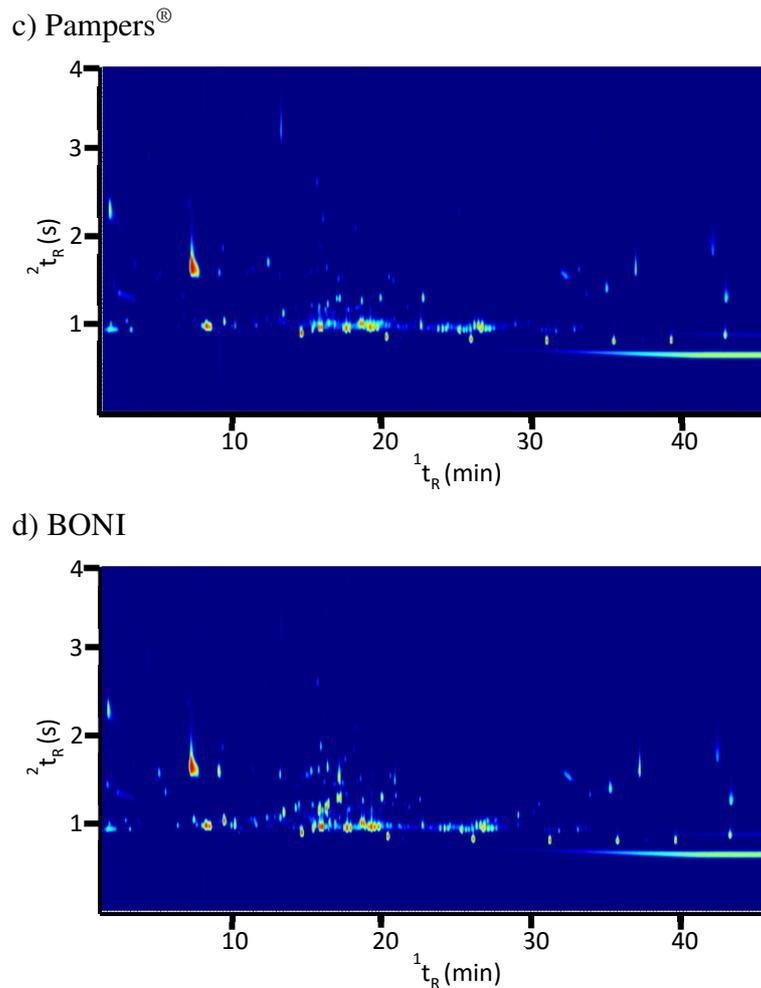
On remarque sans hésiter une correspondance dans les chromatogrammes entre Care et Carrefour (Figure 27, a et b) et une tendance similaire entre Pampers® et BONI (Figure 27, c et d). Comme pour les couches, la marque BONI émet des VOCs en quantité plus importante que les autres, ce qui rejoint une fois de plus les fortes odeurs ressenties lors de l'ouverture de l'emballage.

a) Care



b) Carrefour

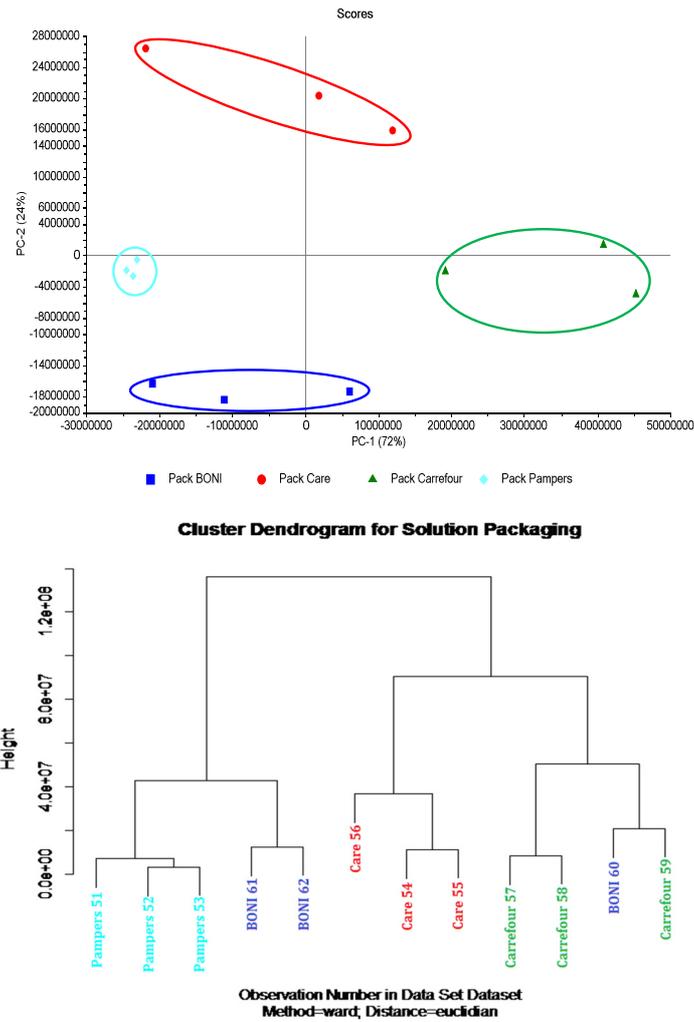




**Figure 27 : Chromatogrammes 2D, a) emballage Care ; b) emballage Carrefour ; c) emballage Pampers® ; d) emballage BONI**

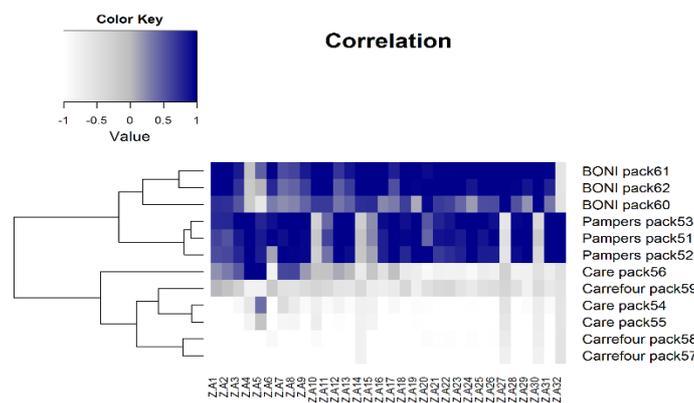
### 3.2.3.3. Comparaison

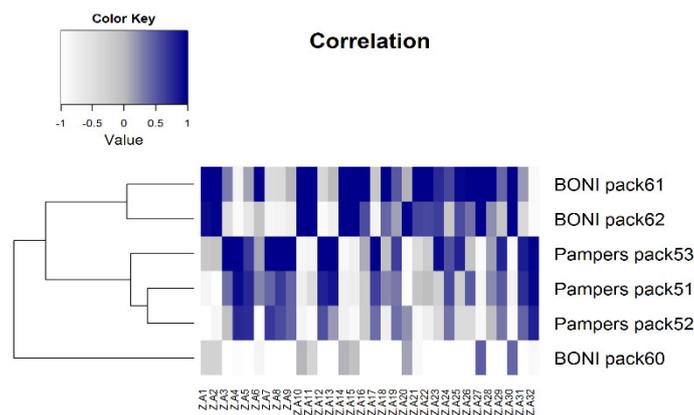
Ce résultat d'analyse en composantes principales est une bonne représentation des gaz émis par l'emballage car il reprend 96% des composants totaux. La PCA nous montre une bonne séparation pour les différentes marques, particulièrement pour les marques **Care** et **Carrefour** qui se distinguent bien selon les deux axes principaux de séparation et pourtant, elles étaient très similaires au niveau des couches (Figure 28). Pour **Pampers®** et **BONI**, les deux marques les plus odorantes, la distinction des emballages est plus compliquée mais elles sont tout de même bien séparées des deux autres, Care et Carrefour.



**Figure 28: PCA et clustering entre les emballages des quatre marques pour les rapports de Fisher supérieurs à la valeur critique de Fisher**

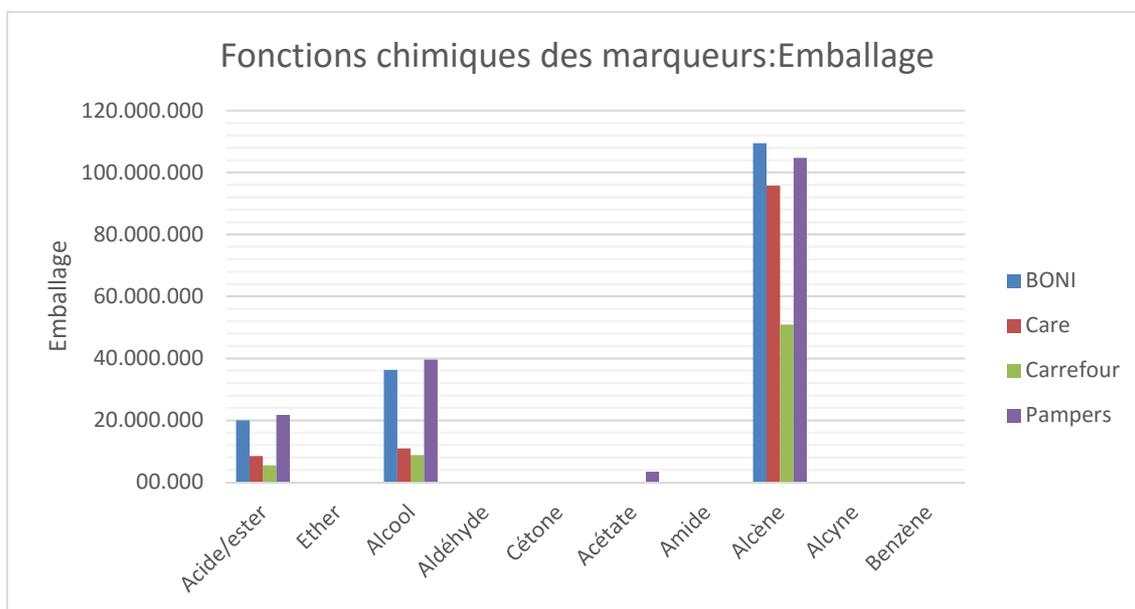
Par l’analyse par clustering, nous constatons que les résultats montrent que les emballages de Pampers® et BONI ont une base commune tandis que la distinction entre les deux autres est plus aisée (Figure 28). Il y a cependant un des triplicats de BONI qui se retrouve dans la mauvaise classe. On constate qu’il est un peu plus proche de la marque Carrefour et comme son groupe est fort répandu, cela implique une plus grande imprécision pour la formation des différentes classes.





**Figure 29: Heatmaps des marqueurs éventuels entre les emballages des quatre marques (5.3, Tableau 10)**

Dans ce dernier cas de comparaison, la même tendance que pour les couches est observée (Figure 29). C'est-à-dire que la plupart des marqueurs sont caractéristiques des marques Pampers® et BONI. Il est donc moins évident de les différencier entre elles et de distinguer les deux autres marques. Si l'on effectue à présent un heatmap mais uniquement pour les deux marques possédant le plus de marqueurs, une meilleure distinction est dès lors possible. Même si l'échantillon BONI pack 60 semble avoir une intensité plus faible, il suit la même tendance que les deux autres de sa classe.



**Figure 30: Graphique reprenant les fonctions chimiques des marqueurs éventuels identifiées pour les emballages des quatre marques**

Au niveau des composés, nous pouvons faire les mêmes observations que pour les couches des quatre marques (Figure 30). Car il y a une abondance plus importante pour les alcools et les alcènes. Cependant ici, BONI et Pampers® sont souvent fort proches par rapport

à leurs volumes des marqueurs éventuels. C'est pourquoi il était plus difficile de les séparer par les différents outils statistiques.

### 3.2.4. Conclusion

Après ces trois analyses, nous pouvons dire qu'il est possible de séparer les différentes marques de couches par rapport à leur VOCs relâchés aussi bien au niveau des couches jetables qu'au niveau de l'emballage. Pour la marque Pampers<sup>®</sup>, nous sommes parvenue à distinguer les différents constituants qui sont l'absorbant et l'adhésif bien que ceux-ci soient restés en contact et enfermés dans le même espace confiné durant plusieurs semaines. Il y a des marqueurs respectifs pour chaque marque et chaque constituant des paquets de couches.

Cependant, certains marqueurs peuvent être commun à plusieurs marques ce qui rend la séparation plus délicate notamment entre les marques Care et Carrefour au niveau des couches. Une question apparaît en ce qui concerne la fabrication des couches si ces deux marques possèdent des étapes communes de fabrication ou des composantes des couches identiques vu leur similarité. Il est annoté sur l'emballage des adresses de production différentes. Aucune information n'a été trouvée pour la conception des couches ou ses constituants. De la même façon, la suggestion peut se faire pour les emballages de Pampers<sup>®</sup> et de BONI afin de déterminer s'ils ont des étapes communes dans leur production ou s'ils emploient les mêmes encres pour l'impression des emballages.

Finalement, la distinction entre les marques est plus flagrante pour l'emballage que pour les couches même si plus de marqueurs sont obtenus pour la séparation des couches en tant que telles que pour leur emballage.

## Chapitre 4: Conclusions et perspectives

---

L'objectif de cette étude était de générer un profil complet des composés organiques volatils émis par les couches jetables par l'extraction HS-SPME et la méthode GC×GC-TOFMS et d'identifier la contribution des différents composants dans le profil total des VOCs émis.

A la fin de cette étude, nous pouvons dire que l'utilisation du plan d'expérience a permis d'optimiser les conditions expérimentales rapidement. Les paramètres les plus influents pour l'extraction HS-SPME ont été mis en avant pour cette technique d'analyse mathématique. La fibre DVB-CAR-PDMS s'est révélée être la meilleure pour ces prélèvements. Nous avons vu que les paramètres les plus importants à optimiser étaient le temps d'extraction, le temps d'incubation et aussi la masse de l'échantillon corrélée à la profondeur de la fibre.

Une bonne séparation a pu être obtenue par cette méthode entre les composants des couches Pampers® (absorbant et adhésif) mais également entre différentes marques rencontrées en magasins, pour leur couche et leur emballage. Une liste de marqueurs respectifs à chaque classe a pu être établie, cependant, l'attribution doit encore être définie et vérifiée à l'aide des spectres de masse. Certains marqueurs peuvent être communs à plusieurs groupes ce qui rend la séparation plus délicate notamment entre les marques Care et Carrefour au niveau de leurs couches. Il faudrait envisager de se renseigner auprès des secteurs de production afin de déterminer s'ils possèdent des étapes communes de fabrications pour les constituants des couches ou encore s'ils ont le même fournisseur pour les matières premières. Il en va de même pour les emballages de Pampers® et de BONI qui pourraient posséder des étapes communes dans leur production ou employer les mêmes encres pour l'impression des emballages. Ces informations restent difficiles à obtenir en raison de la confidentialité.

Cette étude peut être poursuivie par une analyse quantitative en utilisant un standard interne. Celui-ci peut correspondre à un seul pic dans le chromatogramme ou couvrir l'entièreté du chromatogramme dans différentes zones spectrales. Cependant, dans le cadre de cette étude, il n'est pas toujours évident d'ajouter une référence liquide sur un solide.

Pour continuer et compléter cette recherche, afin de répondre à la demande du client, une étude auprès du consommateur peut être envisagée pour déterminer quel genre d'odeur les dérange (plastique, adhésive, parfum, ...). Ainsi, les composés indésirables seront plus

facilement identifiables et une solution pourra être élaborée. Nous savons que Procter & Gamble® ajoute du parfum dans leurs couches pour s'assurer qu'elles ne sentent pas les matières premières et la colle. La colle responsable de ces odeurs peut être celle permettant de maintenir les épaisseurs ensemble car c'est la partie centrale de la couche qui sent le plus fort. Les adhésifs permettant de refermer le linge n'émettent presque pas d'odeur comparé au centre absorbant de la couche. Il faudrait s'intéresser de plus près à cette lotion à base de pétrole en ce qui concerne ces odeurs.

Pour conclure cette recherche, le but premier de ce travail a été atteint et a été prouvé par de nombreuses analyses statistiques. Mais l'étude sur ce sujet doit être poursuivie pour que Pampers® puisse adapter sa conception en fonction de son marché et qu'il ne reçoive plus de plaintes de leurs clients. Malgré cela, les matériaux dans les couches Pampers® sont soigneusement choisis et évalués pour la sécurité et la compatibilité de la peau, par leurs propres scientifiques et par des médecins externes. Leur toute première responsabilité est de protéger le bien-être des bébés. Leurs couches ont été utilisés sans risque pendant des décennies par des millions de bébés dans le monde entier. Néanmoins, nous pouvons dire que certains composés produisent une odeur inappréciée qui doit toujours être identifiée.

## Chapitre 5: Annexes

### 5.1. Tableaux des paramètres expérimentaux

*Tableau 3 : Paramètres des expériences pour la conception du plan d'expérience*

Nom de l'échantillon	mass (g)	t <sub>pré</sub> (h)	t <sub>inc</sub> (h)	T <sub>ext</sub> (°C)	t <sub>ext</sub> (min)	t <sub>dés</sub> (s)	prof (mm)
161103 DoE screening sample 1	1	0	0	20	3	30	10
161103 DoE screening sample 2	1	24	0	20	30	300	30
161103 DoE screening sample 3	2	0	24	20	30	30	30
161104 DoE screening sample 4	1	0	0	40	3	300	30
161107 DoE screening sample 5	2	0	24	40	30	300	10
161107 DoE screening sample 6	2	24	0	40	30	30	10
161108 DoE screening sample 7	1	24	24	40	3	30	30
161108 DoE screening sample 8	2	24	24	20	3	300	10

*Tableau 4 : Paramètres des expériences pour le plan d'expérience quantitatif*

Numéro d'échantillon	mass (g)	t <sub>inc</sub> (min)	t <sub>ext</sub> (min)
161129 DoE quantit design sample 15	0,5	10	25
161129 DoE quantit design sample 16	2	10	25
161129 DoE quantit design sample 17	1,25	5760	5
161129 DoE quantit design sample 18	1,25	5760	45
161129 DoE quantit design sample 19	2	5760	25
161129 DoE quantit design sample 20	0,5	5760	25
161201 DoE quantit design sample 21	1,25	2885	25
161201 DoE quantit design sample 22	0,5	2885	45
161201 DoE quantit design sample 23	1,25	2885	25
161201 DoE quantit design sample 24	2	2885	45
161201 DoE quantit design sample 25	1,25	2885	25
161201 DoE quantit design sample 26	2	2885	5
161201 DoE quantit design sample 27	1,25	2885	25
161201 DoE quantit design sample 28	0,5	2885	5
161202 DoE quantit design sample 29	1,25	10	5
161202 DoE quantit design sample 30	1,25	10	45

**Tableau 5: Expériences réalisées sur les couches jetables et leur masse dans l'ampoule (absorbant et adhésifs)**

<b>Numéro d'échantillon</b>	<b>mass (g)</b>
161221 HRTOF analyse pampers® sample 31 bis	1,50
161221 HRTOF analyse pampers® sample 32 bis	1,50
161221 HRTOF analyse pampers® sample 33 bis	1,52
161221 HRTOF analyse care sample 34 bis	1,51
161221 HRTOF analyse care sample 35 bis	1,49
161221 HRTOF analyse care sample 36 bis	1,50
161221 HRTOF analyse carrefour sample 37 bis	1,50
161221 HRTOF analyse carrefour sample 38 bis	1,52
161221 HRTOF analyse carrefour sample 39 bis	1,50
161221 HRTOF analyse BONI sample 40 bis	1,53
161221 HRTOF analyse BONI sample 41 bis	1,49
161221 HRTOF analyse BONI sample 42 bis	1,50

**Tableau 6: Expériences réalisées sur l'absorbant ou l'adhésif et leur masse dans l'ampoule (proportionnellement aux masses de chaque composant dans le profil total)**

<b>Numéro d'échantillon</b>	<b>mass (g)</b>
161221 HRTOF analyse pampers® abs sample 45	1,23
161221 HRTOF analyse pampers® abs sample 46	1,28
161221 HRTOF analyse pampers® abs sample 47	1,26
161221 HRTOF analyse pampers® adh sample 48	0,25
161221 HRTOF analyse pampers® adh sample 49	0,28
161221 HRTOF analyse pampers® adh sample 50	0,27

**Tableau 7: Expériences réalisées sur l'emballage et leur masse dans l'ampoule**

<b>Numéro d'échantillon</b>	<b>mass (g)</b>
161223 HRTOF analyse pampers® pack sample 51	0,25
161223 HRTOF analyse pampers® pack sample 52	0,26
161223 HRTOF analyse pampers® pack sample 53	0,27
161223 HRTOF analyse care pack sample 54	0,24
161223 HRTOF analyse care pack sample 55	0,27
161223 HRTOF analyse care pack sample 56	0,23
161223 HRTOF analyse carrefour pack sample 57	0,22
161223 HRTOF analyse carrefour pack sample 58	0,24
161223 HRTOF analyse carrefour pack sample 59	0,24
161223 HRTOF analyse BONI pack sample 60	0,26
161223 HRTOF analyse BONI pack sample 61	0,27
161223 HRTOF analyse BONI pack sample 62	0,24

## 5.2. Paramètres instrumentales

### 5.2.1. Paramètres GC×GC

	<i>AccuTOF<sup>TM</sup> GCv 4G</i>	<i>Pegasus GC-HRT 4D</i>
<i>Mode d'injection</i>	Splitless	Splitless
<i>Température d'injection</i>	250°C	250°C
<i>Température initiale</i>	35°C	35°C
<i>Rampe de température</i>	5°C/min	5°C/min
<i>Température finale</i>	240°C	240°C
<i>Température du four secondaire</i>		+ 10°C
<i>Gaz porteur</i>	He	He
<i>Reconstruction du l'air du pic</i>	Avec les fragments spécifiques en masse du composé	Avec les fragments spécifiques en masse du composé

### 5.2.2. Paramètres TOFMS

	<i>AccuTOF<sup>TM</sup> GCv 4G</i>	<i>Pegasus GC-HRT 4D</i>
<i>Energie ionisation</i>	-70 eV	-70 eV
<i>Masse similarité minimum</i>	500	500
<i>Température de la source d'électron</i>	250°C	230°C
<i>Différence de potentiel</i>	2 200 Volt	1 500 Volt
<i>Masse minimum détectée</i>	29Th	29 Th
<i>Masse maximum détectée</i>	450Th	450 Th
<i>Librairie de spectres</i>	NIST, Wiley, MAINLIB	NIST et Wiley, MAINLIB
<i>Fréquence acquisition</i>	50 Hertz	200 Hertz

## 5.3. Marqueurs éventuels

*Tableau 8: Marqueurs éventuels des couches des quatre marques*

<i>Numéro</i>	<i>Tentative d'attribution des pics (non confirmée)</i>	<i>Fonctions</i>
Z.A1	Caprolactam	Acétate
Z.A2	Hexane, hexyloxymethyl-	Ether, alcène
Z.A3	Disiloxane, hexamethyl-	Alcène
Z.A4	Santolina triene	
Z.A5	Methyl-methyl-butenyl-methyl-pentenyl-oxetane	Alcène
Z.A6	Sulfurous acid, propyl undecyl ester	Acide, ester
Z.A7	Bicyclo[3.1.0]hexene, methyl-methylethyl-	Alcène
Z.A8	Bis-cyclopropyl, methylcyclopropyl-butenone	Cétone, alcène
Z.A9	Silanol, trimethyl-	
Z.A10	Dimethyl-methylethylidene-cyclodecene	Alcène
Z.A11	Hexane, dimethyl-	
Z.A12	Caparratriene	Alcène

Z.A13	Undecane, dimethyl-	
Z.A14	Undecane, dimethyl-	
Z.A15	Cyclohexane, methyl-	
Z.A16	Decanol, ethyl-	Alcool
Z.A17	Decanol, ethyl-	Alcool
Z.A18	Cyclohexene, methyl-methylethenyl-	Alcène
Z.A19	Undecane, dimethyl-	
Z.A20	Trimethylhydroxydodecadienyl acetate	Alcool, alcène, acétate
Z.A21	Hexane, dimethyl-	
Z.A22	Octanol, butyl-	Alcool
Z.A23	Cyclohexanol, methyl-methylethylidene-	Alcool, alcène
Z.A24	Cyclohexene, methylene-methylethyl-	Alcène
Z.A25	Methylpropenyl-oxabicyclo heptanone	Cétone, alcène
Z.A26	Methyl methyl butenyl-methylpentenyl oxetane	
Z.A27	Trisiloxane, octamethyl-	
Z.A28	Dioxolanone, methyl-trimethylcyclohexenylethylmethylene	Cétone, alcène
Z.A29	Undecane	
Z.A30	Cyclohexene, methyl-methylethenyl-	Alcène
Z.A31	Butenone, trimethyloxabicycloheptyl-	Cétone
Z.A32	Octane, dimethyl-	
Z.A33	Undecane, dimethyl-	
Z.A34	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	
Z.A35	Heptane, methyl-	
Z.A36	Undecane, dimethyl-	
Z.A37	Camphene	Alcène
Z.A38	Cyclohexanol, methylbutadienyl-trimethyl-	Alcool, alcène
Z.A39	Undecane	
Z.A40	Oxalic acid, allyl decyl ester	Acide, ester
Z.A41	Octane, trimethyl-	
Z.A42	Undecane, dimethyl-	
Z.A43	Longipinane	
Z.A44	Cyclohexene, methylene-methylethyl-	Alcène
Z.A45	Undecane, dimethyl-	
Z.A46	Dodecane, trimethyl-	
Z.A47	Decanol, ethyl-	Alcool
Z.A48	Hexadecane	
Z.A49	Heptane, pentamethyl-	
Z.A50	Undecane, dimethyl-	
Z.A51	Endo-tricyclodecane	
Z.A52	Hexanol, methyl-methylethyl-	Alcool
Z.A53	Decanol, ethyl-	Alcool
Z.A54	Tridecane, methyl-	
Z.A55	Decane	
Z.A56	Undecane, dimethyl-	
Z.A57	Benzene, propyl-	Benzène

Z.A58	Hexanediol, dimethyl-	Alcool
Z.A59	Decane, trimethyl-	
Z.A60	Tetracyclononene	Alcène
Z.A61	Decanol, ethyl-	Alcool
Z.A62	Cyclohexene, methyl-methylethenyl-	Alcène
Z.A63	Benzeneacetaldehyde, methyl-	Aldéhyde, benzène
Z.A64	Menthadienol	Alcool, alcène
Z.A65	Decane, trimethyl-	
Z.A66	N,N-Dimethylacetamide	Amide
Z.A67	Hexane, methyl-	
Z.A68	Decanol, ethyl-	Alcool
Z.A69	Hexadiene, ethyldimethyl-	Alcène
Z.A70	Benzene, methylethyl-	Benzène
Z.A71	Sulfurous acid, ethylhexyl isohexyl ester	Acide, ester
Z.A72	Cyclohexane	
Z.A73	Oxalic acid, butyl cyclohexylmethyl ester	Acide, ester
Z.A74	Cyclopentane, dimethyl-	
Z.A75	Benzene, methylethyl-	Benzène
Z.A76	Decane, trimethyl-	
Z.A77	Nonane, dimethyl-	
Z.A78	Indanol	Alcool
Z.A79	Sulfurous acid, isobutyl pentyl ester	Acide, ester
Z.A80	Cyclooctatetraene	Alcène
Z.A81	Arsenobetaine	
Z.A82	Methylstyrene	Styrène
Z.A83	Heptane, dimethyl-	
Z.A84	Dimethyl-methylethylidene-cyclodecene	Alcène
Z.A85	Butenol, methyl-	Alcool, alcène
Z.A86	Benzene, methylethyl-	Benzène
Z.A87	Hexadiene, ethyldimethyl-	Alcène
Z.A88	Octyne, dimethyl-	Alcyne
Z.A89	Benzene, methylethyl-	Benzène
Z.A90	Norbornenol, formate	Alcool, alcène
Z.A91	Bicycloheptane, trimethyl-	
Z.A92	Octyne, trimethyl-	Alcyne
Z.A93	Benzene, ethylmethyl-	Benzène
Z.A94	Benzene, methylethyl-	Benzène
Z.A95	Cyclohexene, methyl-methylethylidene-	Alcène
Z.A96	Menthatriene	Alcène
Z.A97	Dimethylheptene	Alcène
Z.A98	Decene, methyl-	Alcène
Z.A99	Bicycloheptane, trimethyl-	
Z.A100	Octene, methyl-	Alcène
Z.A101	Cyclohexene, butyl-	Alcène
Z.A102	Benzene, methylethyl)-	Benzène

Z.A103	Dimethyloctadienal	Aldéhyde, alcène
Z.A104	Undecene, methyl-	Alcène
Z.A105	Octane, methyl-	
Z.A106	Bicyclohexenol, methyl-methylethyl-	Alcool
Z.A107	Cyclohexane, ethylmethyl-	
Z.A108	Heptadiene, ethylmethyl-	Alcène
Z.A109	Cyclohexanone, butyl-	Cétone
Z.A110	Heptadienol, trimethyl-	Alcool, alcène
Z.A111	Bicyclononane, methylene-	Alcène
Z.A112	Pental, trimethyl-	Aldéhyde
Z.A113	Cyclopentane, methylbutylidene-	Alcène
Z.A114	Vinylcyclohexyl ether	Ether
Z.A115	Hexadiene, ethyldimethyl-	Alcène
Z.A116	Hexene, dimethyl-	Alcène
Z.A117	Carene	Alcène

**Tableau 9 : Marqueurs éventuels de l'absorbant et de l'adhésif de la marque Pampers®**

<i>Numéro</i>	<i>Nom automatique des pics</i>	<i>Fonctions</i>
Z.A1	Propylene Glycol	Alcool
Z.A2	Silane, triethylmethoxy-	Ether
Z.A3	Disiloxane, hexamethyl-	
Z.A4	Dimethylheptene	Alcène
Z.A5	Silanol, trimethyl-	Alcool
Z.A6	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	
Z.A7	n-Hexane	
Z.A8	N,N-Dimethylacetamide	Amide
Z.A9	Diisopropoxydimethyldisilacyclobutane	Ether
Z.A10	Cyclohexane	
Z.A11	Pentane, ethyl-	
Z.A12	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	
Z.A13	Trisiloxane, octamethyl-	
Z.A14	Phenol, bis-dimethylethyl-methyl-, methylcarbamate	Alcool
Z.A15	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	

**Tableau 10 : Marqueurs éventuels des emballages des couches des quatre marques**

<i>Numéro</i>	<i>Nom automatique des pics</i>	<i>Fonctions</i>
Z.A1	Undecane, dimethyl-	
Z.A2	Hexane, dimethyl-	
Z.A3	Sulfurous acid, hexyl tetradecyl ester	Acide, ester
Z.A4	Decane, ethylmethyl-	
Z.A5	Cycloheptatriene	Alcène
Z.A6	Nonane, dimethyl-	
Z.A7	Isopropylmethylheptanol	Alcool
Z.A8	Decanol, ethyl-	Alcool

Z.A9	Hexadecane	
Z.A10	Cyclohexene, methylene-methylethyl-	Alcène
Z.A11	Heptane, pentamethyl-	
Z.A12	Dodecane, dimethyl-	
Z.A13	Hexadecane	
Z.A14	Dimethylheptene	Alcène
Z.A15	Endo-tricyclodecane	
Z.A16	Oxalic acid, allyl pentadecyl ester	Acide, ester
Z.A17	Hexadecane	
Z.A18	Undecane	
Z.A19	Oxalic acid, allyl pentadecyl ester	Acid, ester
Z.A20	Heptane, ethylmethyl-	
Z.A21	Octane, tetramethyl-	
Z.A22	Undecane	
Z.A23	Undecane	
Z.A24	Heptanol, dimethyl-,	Alcool
Z.A25	Dodecane, trimethyl-	
Z.A26	Decanol, ethyl	Alcool
Z.A27	Hexadiene, ethyldimethyl-	Alcène
Z.A28	Decanol, ethyl-	Alcool
Z.A29	Sulfurous acid, ethylhexyl nonyl ester	Acide, ester
Z.A30	Heptadiene, ethylmethyl-	Alcène
Z.A31	Octane, tetramethyl-	
Z.A32	Trimethylhexyl acetate	Acétate

## Chapitre 6: Bibliographie

1. *References for business*. <http://www.referenceforbusiness.com/history2/5/Exxon-Mobil-Corporation.html>. 2017.
2. Weston, F., *The Exxon-Mobil Merger: An Archetype*. Financial Management Association, 2002.
3. *ExxonMobil*. <http://corporate.exxonmobil.com/en/company/about-us/history/overview>. 2003-2017.
4. *ExxonMobil*. [http://www.exxonmobil.be/benelux-english/about\\_who\\_history.aspx](http://www.exxonmobil.be/benelux-english/about_who_history.aspx). 2003-2017.
5. *Case Western Reserve University*. <https://case.edu/ech/articles/ffrasch-herman/>. 2017.
6. *ExxonMobil Chemical*. <http://www.exxonmobilchemical.com/Chem-English/about/company-profile.aspx>. 2017.
7. *ExxonMobil Chemical*. <http://www.exxonmobilchemical.com/Chem-English/about/about.aspx>. 2017.
8. P. Wilford, P. *VOC Detection and Measurement Techniques*. AWE International, 2006.
9. Z. Mo, M. Shao, S. Lu, H. Qu, M. Zhou, J. Sun, B. Gou, *Process-specific emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from petrochemical facilities in the Yangtze River Delta, China*. *Sci Total Environ*, 2015. **533**: p. 422-31.
10. E. Cetin, M. Odabasi, and R. Seyfioglu, *Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery*. *Sci Total Environ*, 2003. **312**: p. 103-112.
11. V. Tiwari, Y. Hanai, and S. Masunaga, *Ambient levels of volatile organic compounds in the vicinity of petrochemical industrial area of Yokohama, Japan*. *Air Qual Atmos Health*, 2010. **3**: p. 65-75.
12. Y.-C. Chien, *Variations in amounts and potential sources of volatile organic chemicals in new cars*. *Sci Total Environ*, 2007. **382**: p. 228-239.
13. Y. Xiang, H. Delbarre, S. Sauvage, T. Leonardis, M. Fourmentin, P. Augustin, N. Locoge, *Development of a methodology examining the behaviours of VOCs source apportionment with micro-meteorology analysis in an urban and industrial area*. *Environ Pollut*, 2012. **162**: p. 15-28.
14. K. DG van de Kant, L. JTM van der Sande, Q. Jobsis, O. CP van Schayck, Dompeling, *Clinical use of exhaled volatile organic compounds in pulmonary diseases: a systematic review*. *Respir Res*, 2012. **13**: p. 117.
15. J. Dekeirsschieter, P.-H. Stefanuto, C. Brasseur, E. Haubruge, J.-F. Focant, *Enhanced characterization of the smell of death by comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (GCxGC-TOFMS)*. *PLoS One*, 2012. **7**(6): p. e39005.
16. P.-H. Stefanuto, *Etude forensique des composés organiques volatils émis par un cadavre de cochon en décomposition*. 2011.
17. Olfaction, *Les Molécules Odorantes*. <https://tpe2015janson.wordpress.com/les-molecules-odorantes/>. 2015.
18. U. J. Meierhenrich, J. Golebiowski, X. Fernandez, D. Cabrol-Bass, *De la molécule à l'odeur: Les bases moléculaires des premières étapes de l'olfaction*. *Actualité Chimique*, 2005. **289**: p. 29-40.
19. S. Black, *Chemistry 1010: The Chemistry of Smell*. [http://cactus.dixie.edu/sblack/chem1010/lecture\\_notes/2D\\_chemistry\\_of\\_smell.pdf](http://cactus.dixie.edu/sblack/chem1010/lecture_notes/2D_chemistry_of_smell.pdf). 2011.
20. L.B. Buck, *Olfactory Receptors and Odor Coding in Mammals*. *Nutrition Reviews*, 2004. **62**(11): p. 184-188.
21. Z. Zhang, and G. Li, *A review of advances and new developments in the analysis of biological volatile organic compounds*. *Microchem J*, 2010. **95**(2): p. 127-139.
22. R.C. Duncan, and D.A. Geller, *Topsheet for disposable diapers*. U.S. Patent, 2013. **3,489,148**.
23. D.C. Roe, F.H. Bakes, and A.V. Warner, (Procter & Gamble Company) *Diaper having a lotioned topsheet*. US 5,643,588. U.S. Patent, 1997.
24. L.E. Wood, (3M Innovative Properties Company) *Method for producing web for use in making shaped elastic ears disposable absorbent article diapers*. US 6,780,272 B2. U.S. Patent, 2004.
25. C.Y. Cheng and G.C. Richeson, (ExxonMobil Chemical) *Polypropylene resin suitable for fibers and nonwovens*. US 7,319,122 B2. U.S. Patent, 2008.
26. *Pampers*. <https://www.pampers.com/en-us/about-pampers/diapers-and-wipes/article/whats-in-a-pampers-diaper>. 2017.
27. *ExxonMobil*. <http://www.exxonmobilchemical.com/Chem-English/brands/escorez-resin-grades-5000.aspx?ln=productsservices>. 2017.
28. B. Shirey, *Selecting the Appropriate SPME Fiber for your Application*. *Reporter US*, 2017. **25**(4).
29. J.A. Koziel, and J. Pawliszyn, *Air Sampling and Analysis of Volatile Organic Compounds with Solid Phase Microextraction*. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2011. **51**(2): p. 173-184.

30. K. Mac Namara, F. McGuigan, and A. Hoffmann, *Automated Static and Dynamic Headspace Analysis with GC-MS for Determination of Abundant and Trace Flavour Compounds in Alcoholic Beverages Containing Dry Extract*. AN, 2010. **3**(2).
31. F. David, and P. Sandra, *Stir bar sorptive extraction for trace analysis*. J Chromatogr A, 2007. **1152**(1-2): p. 54-69.
32. Gerstel, *Twister / Stir Bar Sorptive Extraction SBSE*. <http://www.gerstel.com/en/twister-stir-bar-sorptive-extraction.htm>. 2017.
33. E. Baltussen, P. Sandra, F. David, C. Cramers, *Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) , a Novel Extraction Technique for Aqueous Samples: Theory and Principles*. J. Microcolumn Separations, 1999. **11**(10): p. 737-747.
34. ED. Guerrero, R.N. Marin, R.C. Mejias, C.G. Barroso, *Stir bar sorptive extraction of volatile compounds in vinegar: validation study and comparison with solid phase microextraction*. J Chromatogr A, 2007. **1167**(1): p. 18-26.
35. Agilent\_Technologies and Markes\_International, *THERMAL DESORPTION Introduction and Principles*. <http://www.chem.agilent.com/cag/country/principles.pdf>. 2017.
36. Gerstel, *Thermal Desorption System TDS* . <http://www.gerstel.com/en/supplies.htm>. 2017. **1**: p. 2-9.
37. J.V. Hinshaw, *Thermal Desorption Sampling*. LCGC North America, 2016 **34**(1): p. 26-32.
38. Radiello, [http://www.radiello.com/francais/index\\_fr.html](http://www.radiello.com/francais/index_fr.html). 2012.
39. Sigma-Aldrich, *What is radiello® diffusive sampling?* <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/analytical/radiello-air-sampler/diffusive-sampling-system.html>. 2017.
40. ALS.Environmental, *Air Sampling Instructions*. <http://www.caslab.com/Air-Sampling-Instructions/>. 2014.
41. OongGaBoong, *Air Sampler Impinger*. <https://oonggaboong.wordpress.com/2011/09/02/air-sampler-impinger/>. 2011.
42. J. Beens and J. Blomberg, *Chapter 7: Petrochemistry*. Compr Anal Chem, 2009. **55**: p. 149-166.
43. P. Vera, E. Canellas, and C. Nerin, *Migration of odorous compounds from adhesives used in market samples of food packaging materials by chromatography olfactometry and mass spectrometry (GC-O-MS)*. Food Chem, 2014. **145**: p. 237-44.
44. P. Vera, B. Uliaque, E. Canellas, A. Escudero, C. Nerin, *Identification and quantification of odorous compounds from adhesives used in food packaging materials by headspace solid phase extraction and headspace solid phase microextraction coupled to gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry*. Anal Chim Acta, 2012. **745**: p. 53-63.
45. R.A. Bazemore, *Odors and Packaging Materials*. Volatile Analysis Corp., 2011.
46. Ó. Ezquerro, B. Pons, and M.a.T. Tena, *Multiple headspace solid-phase microextraction for the quantitative determination of volatile organic compounds in multilayer packagings*. Journal of Chromatography A, 2003. **999**(1-2): p. 155-164.
47. Ó. Ezquerro, B. Pons, and M.a.T. Tena, *Headspace solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry applied to quality control in multilayer-packaging manufacture*. Journal of Chromatography A, 2003. **1008**(1): p. 123-128.
48. Ó. Ezquerro, B. Pons, and M.a.T. Tena, *Evaluation of multiple solid-phase microextraction as a technique to remove the matrix effect in packaging analysis for determination of volatile organic compounds*. Journal of Chromatography A, 2003. **1020**(2): p. 189-197.
49. W.-H. Cheng, and M.-S. Chou, *VOC Emission Characteristics of Petrochemical Wastewater Treatment Facilities in Southern Taiwan*. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2003. **38**(11): p. 2521-2535.
50. E. Chirila, S. Dobrinás, E. Paunescu, G. Stanciu, C. Draghici, *Determination Of Aromatic Volatile Compounds In Petrochemical Wastewater*. Environmental Engineering and Management Journal, 2011. **10**(8): p. 1081-1085.
51. F.A. Wichmann, A. Muller, L.E. Busi, N. Cianni, L. Massolo, U. Schlink, A. Porta, P.D. Sly, *Increased asthma and respiratory symptoms in children exposed to petrochemical pollution*. J Allergy Clin Immunol, 2009. **123**(3): p. 632-8.
52. S.-O. Yanga, Y. Kima, H.-S. Kima, S.-H. Hyuna, S.-H. Kima, H.-K. Choia, P.J. Marriott, *Rapid sequential separation of essential oil compounds using continuous heart-cut multi-dimensional gas chromatography–mass spectrometry*. J. Chromatogr. A, 2011. **1218**: p. 2626–2634.
53. N.Jánosková, O. Vyvíurska, and I. Špánik, *Identification of volatile organic compounds in honeydew honeys using comprehensive gas chromatography*. 2014. **53**(4): p. 353-362.
54. L. Ramos, *Comprehensive two dimensional gas chromatography*. Wilson & Wilson's, 2009. **55**.
55. J.C. Giddings, *Sample dimensionality: a predictor of order-disorder in component peak distribution in multidimensional separation*. J Chromatogr A, 1995. **703**: p. 3-15.

56. J.-F. Focant and E.D. Pauw, *Emerging Hyphenated and Comprehensive Multi-Dimensional Techniques for the Measurement of POPs in Food*.
57. Z. Liu and J.B. Phillips, *Comprehensive two-dimensional gas chromatography using an on-column thermal modulator interface*. J. Chromatogr. Sci., 1991. **19**: p. 227.
58. J. Beens, (Thermo Electron S.p.A.) *Modulator for gas chromatography*. US 6,838,288 B2. U.S. Patent, 2005.
59. G. Vas, and K. Vekey, *Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis*. J Mass Spectrom, 2004. **39**(3): p. 233-54.
60. S. Indelicato, D. Bongiorno, S. Indelicato, L. Ceraulo, E. Tranchina, G. Avellone, C. Arcadipane, F. Giambartino, *Halogenated Anesthetics Determination in Urine by SPME/GC/MS and Urine Levels Relationship Evaluation with Surgical Theatres Contamination*. J Anal Methods Chem, 2014. **2014**: p. 753237.
61. R.E. Shirey, and R.F. Mindrup, *SPME-Adsorption versus Absorption: Which Fiber is Best for Your Application?* Supelco, 1999.
62. C.J. Venkatramani, J. Xu, and J.B. Phillips, *Separation Orthogonality in Temperature-Programmed Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography*. Anal. Chem., 1996. **68**: p. 1486-1492.
63. K. Perrault, P.-H. Stefanuto, L. Dubois, D. Cnuts, V. Rots, J.-F. Focant, *A New Approach for the Characterization of Organic Residues from Stone Tools Using GC×GC-TOFMS*. Separations, 2016. **3**(2): p. 16.
64. R. Pesesse and J.-F. Focant, *Analyse de composés organiques volatils issus de cadavres humains en décomposition*. 2013.
65. D. Smith, P. Španěl, J. Herbig, J. Beauchamp, *Mass spectrometry for real-time quantitative breath analysis*. J Breath Res, 2014. **8**(2).
66. B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, V. A. Zagulin, *The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution*. Sov. Phys. JETP, 1973. **37**(1).
67. J. Hoker, F. Obersteiner, H. Bönisch, A. Engel, *Comparison of GC/time-of-flight MS with GC/quadrupole MS for halocarbon trace gas analysis*. Atmospheric Measurement Techniques, 2015. **8**(5): p. 2195-2206.
68. J. Binkley, and M. Libarondi, *Comparing the Capabilities of Time-of-Flight and Quadrupole Mass Spectrometers*. LCGC North America, 2010. **8**(3): p. 28–33.
69. Z.-D. Zenga, S.-T. China, H.M. Hugelb, P.J. Marriott, *Simultaneous deconvolution and re-construction of primary and secondary overlapping peak clusters in comprehensive two-dimensional gas chromatography*. J Chromatogr A, 2011. **1218**(16): p. 2301-2310.
70. GCImage, *GC Image Users' Guide: Visualizing Image Data*. <http://cse.unl.edu/~reich/gcimage/visualize.html>. 2017(5).
71. LECO, *Software for Separation Science*. <https://www.leco.com/products/separation-science/software-accessories/chromatof-software>. 2016.
72. W. N. Venables, D.M. Smith, and R.C. Team, *An Introduction to R*. 2017.
73. UTA, *Cluster Analysis*. <http://www.uta.edu/faculty/sawasthi/Statistics/stcluan.html#d>. 2000.
74. N. Yau, *How to Make a Heatmap – a Quick and Easy Solution*. <https://flowingdata.com/2010/01/21/how-to-make-a-heatmap-a-quick-and-easy-solution/>. 2010.
75. K.M. Pierce, J.C. Hoggard, J.L. Hope, P.M. Rainey, A.N. Hoofnagle, R.M. Jack, B.W. Wright, R.E. Synovec, *Fisher Ratio Method Applied to Third-Order Separation Data To Identify Significant Chemical Components of Metabolite Extracts*. Analytical Chemistry, 2006. **78**(14): p. 5068-5075.
76. Camo, *The Unscrambler X*. 2015: p. 1-12.
77. Q.L. Ma, N. Hamida, A.E.D. Bekhit, J. Robertson, T.F. Law, *Optimization of headspace solid phase microextraction (HS-SPME) for gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) analysis of aroma compounds in cooked beef using response surface methodology*. Microchem J, 2013. **111**: p. 16-24.
78. R. Leardi, *Experimental design in chemistry: A tutorial*. Analytica Chimica Acta, 2009. **652**(1-2): p. 161-172.
79. G. Cofta, and B. Waliszewska, *Optimization of fiber types in the SPME technique to evaluate volatile organic compounds emitted by meranti (Schorea sp.) wood*
80. R.V. Lenth, *Response-Surface Methods in R, Using rsm*. JSS, 2012. **32**(7).
81. F. Yoshii, Y. Yamada, T. Hoshi, H. Hagiwara, *The Creation of a Database of Odorous Compounds Focused on Molecular Rigidity and Analysis of the Molecular Features of the Compounds in the Database*. Chem. Senses, 2002. **27**: p. 399-405.