

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
9 juin 2016 (09.06.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/087805 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
G01N 33/00 (2006.01) G01N 30/60 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/053339
- (22) Date de dépôt international :
4 décembre 2015 (04.12.2015)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
14 62013 5 décembre 2014 (05.12.2014) FR
- (71) Déposants : UNIVERSITÉ DE STRASBOURG [FR/FR]; 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS - [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, Paris, 75016 (FR).
- (72) Inventeurs : LE CALVE, Stéphane; 1b rue de la Croix, 67270 Rohr (FR). NASREDDINE, Rouba; 4 rue Vieil Armand, 67100 Strasbourg (FR). PERSON, Vincent; 8 rue de l'Ecurie, 67000 Strasbourg (FR). SERRA, Christophe; 8 rue du Burthal, 67460 Souffelweyersheim (FR).
- (74) Mandataire : CABINET PLASSERAUD; 52 rue de la Victoire, 75440 Paris Cedex 09 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avec revendications modifiées (art. 19.1))

(54) Title : MICRO-DEVICE FOR DETECTING VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS, AND METHOD FOR DETECTING AT LEAST ONE VOLATILE ORGANIC COMPOUND CONTAINED IN A GAS SAMPLE

(54) Titre : MICRODISPOSITIF DE DÉTECTION DE COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS ET MÉTHODE DE DÉTECTION D'AU MOINS UN COMPOSÉ ORGANIQUE VOLATIL COMPRIS DANS UN ÉCHANTILLON GAZEUX

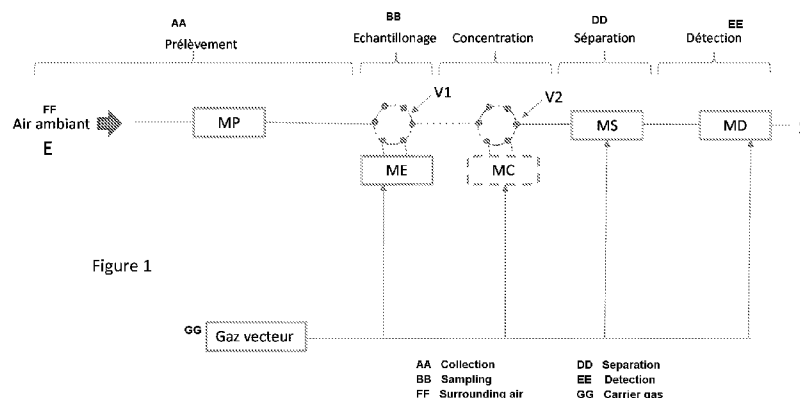


Figure 1

(57) Abstract : The present invention relates to a micro-device for detecting volatile compounds. Said micro-device includes: - an inlet (E) and an outlet (S); - means (2) for collecting a gas sample containing at least one compound to be detected; - sampling means for sampling a volume of gas of less than or equal to 100 mL arranged after the collecting means; - means (3) for injecting said gas sample; - means (6) for detecting the compound; and - a gas flow system (1) located downstream from the collecting means and passing through the sampling means, the injection means (3), the separation means (5), and the detection means (6). Said micro-device is characterized in that the gas flow system (1) has a volume between 0.2 cm³ and 2.0 cm³.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un microdispositif de détection de composés volatils

[Suite sur la page suivante]



WO 2016/087805 A1

comprenant: -une entrée (E) et une sortie (S), -des moyens de prélèvement(2)d'un échantillon gazeux comprenant au moins un composé à détecter; -des moyens d'échantillonnage permettant d'échantillonner un volume gazeux inférieur ou égal à 100 mL disposés après les moyens de prélèvement; -des moyens d'injection (3) dudit échantillon gazeux; -des moyens de séparation (5) du composé à détecter dans l'échantillon gazeux; -des moyens de détection (6) du composé; et -un circuit de circulation de gaz (1) situé en aval des moyens de prélèvement et traversant les moyens d'échantillonnage, les moyens d'injection (3), les moyens de séparation (5) et les moyens de détection(6); caractérisé en ce que le circuit de circulation de gaz(1) a un volume compris entre 0.2cm³ et 2.0cm³

**Microdispositif de détection de composés organiques volatils
et méthode de détection d'au moins un composé organique
volatil compris dans un échantillon gazeux**

La présente invention concerne la détection de composés organiques volatils. Elle concerne plus particulièrement un microdispositif de détection de composés organiques volatils et une méthode de détection d'au moins un composé organique volatil compris dans un échantillon gazeux.

Les composés organiques volatils (ou COVs) sont des composés organiques pouvant facilement se trouver sous forme gazeuse dans l'atmosphère.

Leur volatilité leur confère une aptitude à se propager plus ou moins loin de leur lieu d'émission, entraînant ainsi des impacts directs et indirects sur les hommes, les animaux et la nature.

Les COVs constituent une famille de produits très large parmi lesquels on peut trouver les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes), hydrocarbures aromatiques, qui sont classés parmi les plus dangereux.

En effet, il a été démontré que le toluène interfère avec le système nerveux central et est reprotoxique. L'éthylbenzène et les xylènes quant à eux présentent aussi des effets nocifs sur le système nerveux central. Enfin, le benzène, le plus dangereux des BTEX, est hautement cancérigène.

Les émissions de BTEX proviennent de différentes sources. A titre d'exemple, on peut citer l'utilisation d'appareils de chauffage tels que des chaudières à gaz ou des poêles à pétrole. Les produits de consommation courante comme les vernis et les produits de nettoyage constituent également d'autres sources significatives.

Il a été rapporté que les concentrations moyennes de BTEX dans l'air extérieur peuvent représenter jusqu'à $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

(environ 3 ppb pour le benzène) et peuvent atteindre $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (environ 25 ppb pour le benzène) dans l'air intérieur.

La haute dangerosité de ces substances conduit le législateur à imposer des valeurs seuils à ne pas dépasser pour les substances les plus dangereuses comme le benzène (par exemple la valeur seuil sera de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le benzène dans les établissements recevant du public) ou à proposer des mesures de précaution en indiquant des seuils à ne pas dépasser pour les autres BTEX.

Les valeurs seuils très basses exigées, notamment pour le benzène, nécessitent l'utilisation de méthodes de mesures particulièrement sensibles.

Ainsi, de nombreux détecteurs de BTEX mettant en œuvre différentes méthodes de détection (chromatographique ou spectroscopique) ont été développés et commercialisés ces dernières années.

Bien que certains détecteurs soient performants en termes de sensibilité, ces derniers présentent de nombreux inconvénients.

En effet, ces détecteurs sont très lourds, prennent beaucoup de place et sont donc difficilement transportables. De plus, ils sont onéreux et ont une consommation de gaz (utile non seulement à la séparation mais également à la détection des composés à détecter) très importante pouvant atteindre 50mL/min pour certains d'entre eux.

Ainsi, il serait intéressant de disposer d'un dispositif de détection de composés organiques volatils sensible, léger, permettant des détections directement sur site, ayant une très faible consommation en gaz et permettant une détection rapide.

Les inventeurs ont démontré qu'un microdispositif de détection de composés volatils ayant une structure particulière permettait de répondre à ces exigences.

Un premier objet de la présente invention est donc un microdispositif de détection de composés volatils comprenant :

- une entrée et une sortie,
- des moyens de prélèvement d'un échantillon gazeux comprenant au moins un composé à détecter disposés à l'entrée du microdispositif;
- des moyens d'échantillonnage permettant d'échantillonner un volume gazeux inférieur ou égal à 100mL disposés après les moyens de prélèvement ;
- des moyens d'injection dudit échantillon gazeux disposés après les moyens d'échantillonnage;
- des moyens de séparation du composé à détecter dans l'échantillon gazeux disposés après les moyens d'injection;
- des moyens de détection du composé disposés entre les moyens de séparation et la sortie du microdispositif ; et
- un circuit de circulation de gaz situé en aval des moyens de prélèvement et traversant les moyens d'échantillonnage, les moyens d'injection, les moyens de séparation et les moyens de détection, le circuit de circulation de gaz ayant un volume compris entre 0,2cm³ et 2cm³.

Au sens de l'invention, par « microdispositif », on entend un dispositif de très petite taille, facilement transportable.

A titre d'exemple, les dispositifs classiques de pailleasse ont un encombrement de 500dm³ alors que selon l'invention, l'encombrement du dispositif n'est que de 25 dm³ environ.

La taille du dispositif est notamment déterminée par le volume du circuit de circulation de gaz. Ce volume est compris entre 0,2cm³ et 2cm³, de préférence entre 0,5cm³ et 1,5cm³, et de manière encore plus préférée entre 0,8cm³ et 1,2cm³.

Selon l'invention, par « circuit de circulation de gaz », on entend « circuit de circulation de gaz à analyser ».

Selon l'invention, on se place dans des conditions opératoires telles que l'échantillon gazeux est proche de la pression atmosphérique, typiquement entre 0,5 et 1,5 bar.

Dans des dispositifs classiques, le volume du circuit de circulation de gaz est d'au moins 8 à 10 cm³.

Selon l'invention, les moyens de prélèvement permettent de prélever l'échantillon à l'extérieur du microdispositif afin de l'introduire dans les moyens d'injection.

A titre d'exemple, on peut citer une ligne de prélèvement comprenant un système de pompage pouvant être éventuellement associé à un moyen de régulation de débit d'air.

Selon l'invention, le circuit de circulation de gaz est situé en aval des moyens de prélèvement et traverse les moyens d'échantillonnage, les moyens d'injection, les moyens de séparation et les moyens de détection et comprend également les volumes morts des différents moyens d'échantillonnage, d'injection, de séparation et de détection.

Le circuit de circulation de gaz selon l'invention ne comprend pas les moyens de prélèvement.

Selon l'invention, les moyens de prélèvement de l'échantillon gazeux sont disposés à l'entrée du microdispositif. Par « à l'entrée » on entend que les moyens de prélèvement peuvent être directement accolés à l'entrée du microdispositif ou relié à l'entrée via des moyens de connexion tels que des canaux, des capillaires ou des tubes de petites dimensions (petits diamètres).

De la même façon, les moyens de détection du composé qui sont disposés entre les moyens de séparation et la sortie du microdispositif peuvent être directement accolés à la sortie du microdispositif ou reliés à la sortie via des moyens de connexion tels que des canaux, des capillaires ou des tubes de petites dimensions (petits diamètres).

Selon l'invention, les moyens de détection permettent une analyse qualitative et quantitative.

Selon un mode de réalisation, l'échantillon gazeux est choisi dans le groupe consistant en l'air ambiant, un mélange synthétique, un mélange étalon de gaz à détecter, un mélange gazeux dans l'azote, dans l'air synthétique, dans l'oxygène ou dans l'argon.

Selon un mode de réalisation, le composé à détecter est un composé organique volatil choisi dans le groupe consistant en le benzène, le toluène, l'éthyl-benzène, le para-xylène, l'ortho-xylène, le méta-xylène, ainsi que d'autres COVs insaturés à savoir les autres composés aromatiques ainsi que les alcènes et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier, le composé à détecter est un composé organique volatil choisi dans le groupe consistant en le benzène, le toluène, l'éthyl-benzène, le para-xylène, l'ortho-xylène et le méta-xylène et leurs mélanges. Leurs faibles teneurs dans l'air et leurs impacts sur la santé à ces teneurs imposent d'avoir une méthode analytique très sensible, capable de détecter de l'ordre de quelques ppb.

Selon l'invention, le dispositif comprend des moyens d'échantillonnage permettant d'échantillonner un volume gazeux inférieur ou égal à 100mL disposés après les moyens de prélèvement.

On comprendra que le volume gazeux échantillonné ne peut pas être nul.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, les moyens d'échantillonnage permettent d'échantillonner un volume compris entre 10 μ L et 100mL.

Parmi les moyens d'échantillonnage, on peut citer par exemple une boucle d'échantillonnage. La boucle d'échantillonnage de préférence calibrée, permet de contrôler le volume gazeux échantillonné.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, les moyens d'échantillonnage sont une boucle d'échantillonnage

ayant un volume inférieur ou égal à 100mL, de préférence compris entre 10 μ L et 100mL.

Selon un mode de réalisation particulier, le dispositif comprend en outre des moyens de concentration comme par exemple un pré-concentrateur tel qu'un piège, de préférence microfluidique, contenant un ou plusieurs adsorbants.

Selon l'invention, les termes « concentration » ou « pré-concentration » seront utilisés indifféremment.

Les moyens de concentration sont disposés entre les moyens d'échantillonnage et les moyens d'injection.

Lorsque le dispositif comprend des moyens de concentration, le dispositif comprend en outre des moyens permettant de transférer l'échantillon gazeux échantillonné vers les moyens de concentration. Il peut s'agir par exemple d'une vanne multi-voies.

Lorsque le dispositif comprend des moyens de concentration, le circuit de circulation de gaz est situé en aval des moyens de prélèvement et traverse les moyens d'échantillonnage, les moyens permettant de transférer l'échantillon gazeux échantillonné vers les moyens de concentration, les moyens de concentration, les moyens d'injection, les moyens de séparation et les moyens de détection et comprend également les volumes morts des différents moyens d'échantillonnage, de transfert, de concentration, d'injection, de séparation et de détection.

A titre d'exemple, dans un mode de réalisation dans lequel le microdispositif ne comprend pas de moyens de concentration, la boucle d'échantillonnage a un volume compris entre 10 μ L et 500 μ L, de préférence entre 50 μ L et 300 μ L et de manière particulièrement préférée ayant un volume entre 100 μ L et 200 μ L.

Selon un autre mode de réalisation dans lequel le microdispositif comprend des moyens de concentration, la boucle d'échantillonnage a un volume compris entre 0,5mL et

100mL, de préférence entre 1mL et 40mL, de manière encore plus préférée entre 5mL et 20mL.

Le dispositif de la présente invention (avec ou sans moyens de concentration) est donc caractérisé par des moyens d'échantillonnage permettant d'échantillonner un volume d'échantillon gazeux très faible par rapport à ceux utilisés dans des dispositifs miniaturisés de l'art antérieur.

Ce faible volume d'échantillonnage permet donc de réduire la durée de l'échantillonnage sans affecter la sensibilité de détection des COV.

Le dispositif de l'invention permet donc des détections très rapides de COV (typiquement inférieure à 10 minutes).

L'utilisation d'une boucle d'échantillonnage, avec ou sans moyen de préconcentration, permet d'assurer de très bonnes répétabilité et reproductibilité.

Les moyens d'échantillonnage sont connectés d'une part aux moyens de prélèvement et d'autre part aux moyens d'injection lorsque le dispositif ne comprend pas de moyens de concentration ou aux moyens permettant de transférer l'échantillon gazeux échantillonné vers les moyens de concentration lorsque le dispositif comprend des moyens de concentration.

Selon un mode de réalisation, les moyens d'injection sont une vanne, de préférence multivoies, permettant ainsi non seulement d'injecter l'échantillon gazeux dans les moyens de séparation mais également d'y injecter d'autres fluides nécessaires à la détection, tels que par exemple un gaz vecteur permettant de véhiculer l'échantillon gazeux dans le circuit de circulation de gaz jusqu'aux moyens de détection.

Selon un mode de réalisation particulier, les moyens pour séparer le composé à détecter sont une microchromatographie à phase gazeuse comprenant une micro-colonne.

Par « microchromatographie à phase gazeuse », on entend une chromatographie à phase gazeuse de taille micrométrique, c'est-à-dire mettant en œuvre une micro-colonne.

La microchromatographie à phase gazeuse a été miniaturisée. Ainsi, la taille de la microchromatographie à phase gazeuse selon l'invention a été réduite d'au moins un facteur 20 par rapport à une chromatographie à phase gazeuse classique de paillasse.

Par « micro-colonne », on entend une colonne dont le diamètre interne est inférieur ou égal à 0,25mm, de préférence inférieur à 0,20mm, et de manière encore plus préférée inférieur à 0,15mm.

L'homme du métier saura trouver parmi les colonnes polaires et apolaires, une micro-colonne adaptée au composé à détecter.

A titre d'exemple, on peut citer des colonnes commercialisées telles que :

- VB Wax® ayant les caractéristiques suivantes : 100% Polyéthylène glycol (phase stationnaire) ; longueur 15 m; diamètre interne 0,25 mm; épaisseur du film 0,5 µm ; et
- Rtx-624® ayant les caractéristiques suivantes : 6% Cyanopropylphenyl / 94% diméthylpolysiloxane (phase stationnaire), longueur 20 m; diamètre interne 0,18 mm; épaisseur du film 1,0 µm.

Selon un mode de réalisation particulier, la micro-colonne est une micro-colonne apolaire ou très peu polaire.

Selon l'invention, la micro-colonne est placée dans un four, de préférence isolé thermiquement, afin que la micro-colonne ait une température comprise entre 30°C et 150°C, de préférence entre 50°C et 100°C.

Selon l'invention, les moyens de détection du composé ne sont pas limités et correspondent à l'ensemble des dispositifs de détection permettant d'être miniaturisés.

Selon un mode de réalisation, les moyens de détection du composé sont choisis dans le groupe consistant en un microdétecteur à photoionisation (PID), un spectromètre pour une détection colorimétrique, un catharomètre, un détecteur à ionisation de flamme (FID), un mini- ou un micro-spectromètre de masse, un détecteur acoustique, un détecteur infrarouge basée sur des diodes à laser accordable.

Selon un mode de réalisation particulier, les moyens pour détecter le composé sont un microdétecteur à photoionisation (PID) ayant un volume de chambre d'ionisation compris entre 0,1 μ L et 100 μ L, de préférence entre 1 μ L et 10 μ L.

Le faible volume de la chambre d'ionisation du microdétecteur PID permet de ne pas ajouter de gaz vecteur supplémentaire et donc de réduire la consommation gazeuse tout en conservant une sensibilité satisfaisante.

De plus, le PID présente l'avantage d'être très spécifique et très sensible aux molécules insaturées le rendant parfaitement adapté à la détection des BTEX.

Un autre objet de la présente invention est une méthode pour détecter au moins un composé volatil dans un échantillon gazeux comprenant les étapes consistant en :

- (i) le prélèvement de l'échantillon gazeux comprenant le composé à détecter ;
- (ii) l'échantillonnage de l'échantillon gazeux ayant un volume inférieur ou égal à 100 mL;
- (iii) l'injection de l'échantillon prélevé à l'étape (i) et échantillonné à l'étape (ii) dans des moyens permettant la séparation du composé à détecter ;
- (iv) la séparation du composé à détecter, et
- (v) la détection du composé,

la dite méthode :

- pouvant comprendre en outre une étape d'injection d'un gaz vecteur à l'étape (i) et/ou (ii) et/ou (iii) et/ou (iv) et/ou (v) ; et

- ayant une consommation totale en gaz vecteur comprise entre 0,1mL/min et 5mL/min.

Selon l'invention, par gaz vecteur, on entend le gaz destiné à être injecté dans les moyens de séparation et à traverser les moyens de détection.

La méthode de l'invention ne nécessite qu'une faible quantité de gaz la rendant ainsi parfaitement adaptée à des mesures effectuées directement sur sites. Ainsi, selon un mode de réalisation, la consommation totale en gaz est comprise entre 0,1mL/min et 5 mL/min, de préférence entre 0,5mL/min et 3 mL/min et de manière encore plus préféré entre 0,8mL/min et 2,5mL/min.

Dans des dispositifs classiques de paillasse, la consommation totale en gaz est au moins comprise entre 20mL/min et 250mL/min.

Selon un mode de réalisation :

- la consommation en gaz vecteur pendant l'étape (i) consistant en le prélèvement de l'échantillon gazeux comprenant le composé à détecter est comprise entre 0,1 mL/min et 5 mL/min, de préférence entre 0,5 mL/min et 3,0 mL/min, et de manière encore plus préféré entre 0,8mL/min et 2,5mL/min ;

- la consommation en gaz vecteur pendant l'étape (ii) consistant à échantillonner l'échantillon gazeux est comprise entre 0,1mL/min et 5 mL/min, de préférence entre 0,5mL/min et 3 mL/min et de manière encore plus préféré entre 0,8mL/min et 2,5mL/min;

- la consommation en gaz vecteur pendant l'étape (iii) consistant en l'injection de l'échantillon prélevé à l'étape (i) et échantillonné à l'étape (ii) dans des moyens permettant la séparation du composé à détecter est comprise entre 0,1mL/min et 5 mL/min, de préférence entre 0,5mL/min et 3 mL/min et de manière encore plus préféré entre 0,8mL/min et 2,5mL/min ;

- la consommation en gaz vecteur pendant l'étape (iv) consistant à séparer le composé à détecter est comprise entre 0,1mL/min et 5 mL/min, de préférence entre 0,5mL/min et 3 mL/min et de manière encore plus préférée entre 0,8mL/min et 2,5mL/min ; et

- la consommation en gaz vecteur pendant l'étape (v) consistant à détecter le composé est comprise entre 0,1mL/min et 5 mL/min, de préférence entre 0,5mL/min et 3 mL/min et de manière encore plus préférée entre 0,8mL/min et 2,5mL/min.

Ainsi, la méthode de l'invention ne nécessite qu'une très faible consommation en gaz vecteur, utile non seulement pour l'étape de séparation mais également pour les étapes d'injection et de détection.

Selon un mode de réalisation, l'échantillon gazeux est choisi dans le groupe consistant en l'air ambiant, un mélange synthétique, un mélange étalon de gaz à détecter, un mélange gazeux dans l'azote, dans l'air synthétique, dans l'oxygène ou dans l'argon.

Selon un mode de réalisation, le composé à détecter est un composé organique volatil choisi dans le groupe consistant en le benzène, le toluène, l'éthyl-benzène, le para-xylène, l'ortho-xylène et le méta-xylène, ainsi que d'autres COVs insaturés à savoir les autres composés aromatiques ainsi que les alcènes et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier, le composé à détecter est un composé organique volatil choisi dans le groupe consistant en le benzène, le toluène, l'éthyl-benzène, le para-xylène, l'ortho-xylène et le méta-xylène et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, le prélèvement de l'échantillon gazeux comprenant le composé à détecter à l'étape (i) est effectué avec un système de pompage pouvant être éventuellement associé à un moyen de régulation de débit d'air.

Selon un mode de réalisation, l'étape (ii) d'échantillonnage est réalisée avec des moyens d'échantillonnage, comme par exemple une boucle d'échantillonnage, de préférence calibrée.

On comprendra que le volume échantillonné ne peut pas être nul.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, le volume échantillonné est compris entre 10 μ L et 100mL.

Selon un mode de réalisation particulier, le volume de la boucle d'échantillonnage est compris entre 10 μ L et 500 μ L, de préférence entre 50 μ L et 300 μ L et de manière particulièrement préféré entre 100 et 200 μ L.

Selon un autre mode de réalisation particulier, la méthode comprend une étape de pré-concentration postérieure à l'étape (ii) afin d'augmenter la limite de détection.

Selon le mode de réalisation particulier dans lequel la méthode comprend une étape de pré-concentration, le volume de la boucle d'échantillonnage est compris entre 0,5mL et 100mL, de préférence entre 1mL et 40mL, et de manière encore plus préférée entre 5mL et 20mL.

Selon l'invention, le transfert du volume échantillonné vers les moyens de concentration est réalisé à l'aide d'un gaz de transfert.

Selon un mode de réalisation, le gaz de transfert est le gaz vecteur destiné à être injecté dans les moyens de séparation.

Selon ce mode de réalisation, le gaz de transfert n'est pas compris dans la consommation totale en gaz vecteur dans la méthode au sens de la présente invention.

Le gaz de transfert et le gaz vecteur peuvent donc avoir des débits différents.

Ainsi, selon un mode de réalisation, le transfert du volume échantillonné vers les moyens de concentration est réalisé avec un gaz de transfert à un débit compris entre

0,1mL/min et 100 mL/min, de préférence entre 0,2mL/min et 40 mL/min et de manière encore plus préférée entre 1mL/min et 20mL/min. A titre d'exemple, dans le cas d'un échantillon de 5 mL, il pourra par exemple être transféré à 2,5 mL/min pendant 2 min.

La méthode de la présente invention (avec ou sans étape de pré-concentration) est donc caractérisée par un échantillonnage réalisé dans des moyens d'échantillonnage, par exemple une boucle d'échantillonnage ayant un volume très faible par rapport à ceux utilisés dans les méthodes connues de l'art antérieur.

Ce faible volume d'échantillonnage permet donc de réduire la durée de l'échantillonnage sans affecter pour autant la sensibilité de détection des COV.

La méthode de l'invention permet donc des détections très rapides de COV (typiquement inférieure à 10 minutes).

L'utilisation d'une boucle d'échantillonnage, avec et sans étape de préconcentration, permet d'assurer de très bonnes répétabilité et reproductibilité.

Selon un mode de réalisation particulier, l'étape (iii) d'injection est réalisée avec une vanne, de préférence multivoies, permettant ainsi non seulement d'injecter l'échantillon gazeux mais également d'injecter d'autres fluides nécessaires à la détection, tels que par exemple un gaz vecteur permettant de véhiculer l'échantillon gazeux durant la détection.

L'injection de gaz vecteur à un débit constant peut être réalisée avec tout moyen de régulation de débit et de pression, par exemple avec un régulateur de pression placé en amont de la colonne, ou avec un régulateur de débit massique.

Les gaz vecteurs selon l'invention ne sont pas limités.

Ainsi, selon un mode de réalisation, le gaz vecteur peut être l'hydrogène, l'azote ou bien un gaz rare.

Selon un mode de réalisation particulier, le gaz vecteur est choisi dans le groupe consistant en l'hydrogène, l'azote, l'hélium, l'argon et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier, la séparation du composé est réalisée avec une microchromatographie à phase gazeuse comprenant une micro-colonne.

L'homme du métier saura trouver parmi les colonnes polaires et apolaires, une micro-colonne adaptée au composé à détecter.

A titre d'exemple, on peut citer des colonnes commercialisées telles que :

- VB Wax® ayant les caractéristiques suivantes : 100% Polyéthylène glycol (phase stationnaire) ; longueur 15 m; diamètre interne 0,25 mm; épaisseur du film 0,5 µm ; et
- Rtx-624® ayant les caractéristiques suivantes : 6% Cyanopropylphenyl / 94% diméthylpolysiloxane (phase stationnaire), longueur 20 m; diamètre interne 0,18 mm; épaisseur du film 1,0 µm.

Selon un mode de réalisation particulier, la micro-colonne est une micro-colonne apolaire ou très peu polaire.

Selon l'invention, la micro-colonne est placée dans un four, de préférence isolé thermiquement, afin que la micro-colonne soit à une température comprise entre 30°C et 150°C, de préférence entre 50°C et 100°C.

Comme indiqué précédemment, les gaz vecteurs selon l'invention peuvent être choisis dans le groupe consistant en l'hydrogène, l'azote, l'hélium, l'argon et tout autre gaz rare. Ils sont adaptés en fonction de la colonne utilisée, des composés organiques volatils à détecter, des temps d'analyse, etc...

Selon un mode de réalisation particulier, le gaz vecteur est l'hydrogène puisqu'il a été démontré par les inventeurs que ce gaz vecteur permet des temps de détection

avantageusement réduits et l'augmentation de la hauteur de pics de chromatogramme relatifs aux différents BTEX.

Selon un mode de réalisation, la microchromatographie à phase gazeuse est réalisée avec un débit d'élution compris entre 0,1mL/min et 5mL/min de gaz vecteur. Il a été démontré par les inventeurs que lorsque l'azote est utilisé comme gaz vecteur, le débit optimal est de 1mL/min et que, lorsque l'hydrogène est utilisé comme gaz vecteur, le débit optimal est de 2mL/min.

Selon un mode de réalisation, le composé est détecté avec un détecteur choisi dans le groupe consistant en un spectromètre pour une détection colorimétrique, un catharomètre, un détecteur à ionisation de flamme (FID), un mini ou un micro-spectromètre de masse, un détecteur acoustique, un détecteur infrarouge basée sur des diodes à laser accordable.

Selon un mode de réalisation particulier, le composé est détecté avec un microdétecteur à photoionisation (PID) ayant un volume de chambre d'ionisation compris entre 0,1µL et 100µL, de préférence entre 0,5µL et 10µL.

Le faible volume de la chambre d'ionisation du microdétecteur PID permet de ne pas ajouter de gaz vecteur supplémentaire et donc de réduire la consommation gazeuse tout en conservant une sensibilité satisfaisante.

De plus, le PID présente l'avantage d'être très spécifique et très sensible aux molécules insaturées le rendant parfaitement adapté à la détection des BTEX.

Il a été mis en évidence que la méthode de l'invention, même sans étape de concentration préalable, permet d'obtenir des limites de détection pour le benzène en dessous des normes envisagées par le législateur, à savoir de 1ppb ($3\mu\text{g}/\text{m}^3$) lorsque le gaz vecteur est de l'hydrogène.

La méthode de l'invention avec une étape de concentration préalable permet d'obtenir des limites de détection encore plus basses, inférieures à 0,1 ppb.

Ainsi, il a été démontré que le microdispositif de détection de la présente invention comprend simultanément les caractéristiques suivantes :

- une très grande sensibilité et une haute précision même à des teneurs en composés à détecter très faibles,
- une légèreté et un très faible encombrement permettant son transport entre deux lieux d'analyse,
- une très faible consommation en gaz, et
- une détection rapide (en 10 minutes).

C'est pourquoi le dispositif de l'invention ou la méthode de l'invention sont parfaitement adaptés pour des mesures directement sur sites afin de détecter d'éventuelles sources (fuites en milieu industriel, etc.) de BTEX, et ce même à des concentrations très faibles.

Un autre objet de la présente invention est donc l'utilisation du microdispositif tel que défini précédemment ou de la méthode telle que définie précédemment pour détecter des composés choisis dans le groupe consistant en le benzène, le toluène, l'éthyl benzène, le para-xylène, l'ortho-xylène et le méta-xylène, notamment en environnements clos, plus particulièrement dans des établissements recevant du public (écoles, crèches, etc..).

L'invention sera mieux comprise si l'on se réfère aux figures annexées sur lesquelles

- la figure 1 est un schéma descriptif du microdispositif selon un mode de réalisation de l'invention,
- les figures 2a et 2b représentent les différentes étapes de la méthode de détection selon un mode de réalisation sans étape de pré-concentration,

- les figures 3a à 3c représentent les différentes étapes de la méthode de détection selon un autre mode de réalisation avec une étape de pré-concentration; et
- la figure 4 est un chromatogramme montrant la séparation de 100ppb de composés BTEX.

Le microdispositif représenté sur la figure 1 comprend une entrée E, une sortie S et un circuit de circulation de gaz commençant après les moyens de prélèvement et traversant des moyens d'échantillonnage ME (par exemple une boucle d'échantillonnage), éventuellement des moyens de concentration MC (par exemple, un pré-concentrateur), des moyens d'injection (par exemple une vanne 6 voies V1 sans préconcentrateur ou V2 avec préconcentrateur), des moyens de séparation MS du composé à détecter (par exemple, une microchromatographie comprenant une micro-colonne disposée dans un four) et des moyens de détection MD du composé (par exemple un microdétecteur à photoionisation). Le circuit de circulation de gaz est notamment caractérisé par son faible volume compris entre $0,2\text{cm}^3$ et 2cm^3 , de préférence entre $0,5\text{cm}^3$ et $1,5\text{cm}^3$. En amont du circuit de circulation de gaz, on trouve les moyens de prélèvement MP d'un échantillon gazeux (ici de l'air ambiant) comprenant au moins un composé à détecter qui sont disposés à l'entrée du microdispositif. Selon un mode de réalisation, les moyens de prélèvement MP sont une ligne de prélèvement sur laquelle est installée une pompe connectée à un régulateur de débit d'air.

Les moyens d'échantillonnage ME situés après les moyens de prélèvement MP sont connectés à une vanne six voies V1.

La vanne 6 voies V1 est utilisée afin d'injecter l'échantillon gazeux des moyens d'échantillonnage vers les moyens de séparation ou de transférer l'échantillon gazeux des moyens d'échantillonnage vers les moyens de concentration (selon le cas où le micro dispositif comprend ou non des

moyens de concentration) mais également d'injecter d'autres fluides nécessaires à la séparation et à la détection tel qu'un gaz vecteur.

La boucle d'échantillonnage permet d'échantillonner un volume gazeux inférieur ou égal à 100mL, de préférence entre 10 μ L et 100mL.

Lorsque le micro dispositif ne comprend pas de moyens de pré concentration MC, la vanne 6 voies V1 permet d'injecter l'échantillon directement dans les moyens de séparation MS. La vanne V1 joue dans ce cas le rôle des moyens d'injection.

Lorsque le micro dispositif comprend des moyens de pré concentration MC, la vanne V1 permet de transférer le volume gazeux échantillonné vers les moyens de pré concentration MC.

Dans ce cas, les moyens d'injection sont représentés par une seconde vanne V2 permettant d'injecter l'échantillon pré-concentré vers les moyens de séparation MS. L'échantillon gazeux séparé est par la suite détecté par les moyens de détection MD.

Les figures 2 représentent les différentes étapes de la méthode selon un mode de réalisation lorsque la méthode ne comprend pas d'étape de pré concentration.

La première étape consiste à prélever et à échantillonner l'échantillon gazeux (figure 2a).

La vanne V1 est sur la position 1 afin d'échantillonner l'échantillon gazeux dans une boucle d'échantillonnage présentant un volume compris entre 10 μ L et 500 μ L, de préférence entre 50 μ L et 300 μ L et de manière particulièrement préféré entre 100 et 200 μ L.

Pour cela, l'échantillon à analyser est introduit dans la voie 1 de la vanne V1 et sort par la voie 6 afin de traverser la boucle d'échantillonnage reliées aux voies 6 à 3.

La vanne V1 permet également d'injecter un gaz vecteur (rentrant par la voie 4 et sortant par la voie 5) dans les

moyens de séparation (MS) et de détection (MD) mais également de rejeter les composés indésirables (voie 2).

La seconde étape consiste à injecter l'échantillon gazeux vers les moyens de séparation puis à détecter l'échantillon séparé par les moyens de détection (figure 2b où la vanne V1 est sur la position 2 d'injection).

Pour cela, l'échantillon échantillonné dans la boucle d'échantillonnage, ressort par la voie 6 et est injecté dans les moyens de séparation par la voie 5 où est introduit également le gaz vecteur nécessaire à la séparation et à la détection de l'échantillon gazeux.

Les figures 3 représentent les différentes étapes de la méthode selon un mode de réalisation lorsque la méthode comprend une étape de pré concentration.

La première étape consiste à prélever et à échantillonner l'échantillon gazeux (figure 3a).

La vanne V1 est sur la position 1 afin d'échantillonner l'échantillon gazeux dans une boucle d'échantillonnage ayant un volume compris entre 0,5mL et 100mL, de préférence entre 1mL et 40mL, et de manière encore plus préférée entre 5mL et 20mL.

Pour cela, l'échantillon à analyser est introduit dans la voie 1 de la vanne V1 et sort par la voie 6 afin de traverser la boucle d'échantillonnage reliées aux voies 6 à 3.

La vanne V2 est sur la position 2 et permet d'alimenter en gaz vecteur les moyens de séparation (MS) et de détection (MD). Le gaz vecteur est introduit dans V2 par la voie 4 et ressort par la voie 5 afin d'alimenter les moyens de séparation et de détection.

La seconde étape (figure 3b) consiste à transférer le volume gazeux échantillonné vers les moyens de pré-concentration. La vanne 1 est donc sur la position 2 lors de cette étape et permet donc de transférer le volume gazeux au moyen du même gaz que celui utilisé comme gaz vecteur et

nécessaire à ce transfert. Le débit utilisé lors de ce transfert peut être sensiblement différent de celui du gaz vecteur passant dans les moyens de séparation (une micro-colonne par exemple).

Lors de cette étape, l'échantillon échantillonné dans la boucle d'échantillonnage reliée aux voies 3 à 6, est transféré vers les moyens de concentration via le même gaz que celui utilisé comme gaz vecteur entrant par la voie 4 de V1. L'échantillon échantillonné ressort donc par la voie 5 de V1 et est introduit dans la vanne V2 par la voie 1 pour être introduit dans les moyens de concentration via la voie 6 de V2.

Le transfert du volume échantillonné vers les moyens de concentration est réalisé avec un débit compris entre 0,1mL/min et 100 mL/min, de préférence entre 0,2mL/min et 40 mL/min et de manière encore plus préférée entre 1mL/min et 20mL/min.

La vanne V2 est quant à elle toujours sur la position 2 et permet d'alimenter en gaz vecteur les moyens de séparation (MS) et de détection (MD) (le gaz vecteur entre par la voie 4 de V2 et ressort vers les moyens de séparation par la voie 5 de V2).

Enfin la troisième étape (figure 3c) consiste à injecter l'échantillon gazeux préconcentré vers les moyens de séparation MS puis à détecter l'échantillon séparé par les moyens de détection MD.

La vanne 1 repasse alors sur la position 1 et la vanne 2 est sur la position 2.

Lors de cette étape, le gaz vecteur entre par la voie 4 de la vanne V2, sort par la voie 5 pour traverser le pré-concentrateur en entraînant l'échantillon gazeux pré-concentré qui entre par la voie 6 de V2 et sort par la voie 5 de V2 vers les moyens de séparation.

Exemple : Séparation et détection de différents composés BTEX

Dans cet exemple, les composés suivants ont été séparés et détectés selon la méthode de la présente invention :

- 1 : Benzène
- 2 : Toluène
- 3 : Ethylbenzène
- 4 : Méta et para-xylènes
- 5 : Ortho-xylène

La détection des composés contenus dans l'air synthétique généré a été réalisée à l'aide du dispositif tel que décrit sur la figure 1, selon les étapes suivantes :

- (i) de l'air synthétique généré comprenant l'ensemble des composés (1)-(5) est prélevé à l'aide d'une pompe à un débit de 10 à 50 mL/min puis injecté dans une boucle d'échantillonnage pendant une durée de 5 secondes jusqu'à 10 min de façon à renouveler totalement l'air contenu dans la boucle d'échantillonnage ;
- (ii) l'échantillon issu de la boucle d'échantillonnage est ensuite injecté dans une micro-colonne de microchromatographie en phase gazeuse disposée dans un four, à l'aide d'une vanne 6 voies qui simultanément injecte également de l'hydrogène comme gaz vecteur dans la micro-colonne afin que l'échantillon soit entraîné dans la colonne par le gaz vecteur;

caractéristiques techniques de l'étape de séparation :

- micro-colonne : RTX-624®
- Débit d'élution : 2,5mL/min d'hydrogène
- Température de la colonne : 70°C

(iii) l'échantillon est ensuite détecté avec un micro-détecteur à photoionisation (PID).

La figure 4 représente le chromatogramme obtenu en mettant en œuvre la méthode précédemment décrite.

On peut ainsi voir, que les composés les plus volatils (benzène 1, toluène 2) sortent en premier et les plus lourds en dernier (l'éthylbenzène 3 et les xylènes : le méta- et para-xylènes étant co-élus 4 et l'ortho-xylène 5).

Cette méthode de détection permet donc une analyse quantitative rapide (en moins de 10 minutes) des BTEX et ne nécessite qu'une très faible quantité de gaz vecteur (2,5mL/min dans l'exemple de la figure 4).

REVENDICATIONS

1. Microdispositif de détection de composés volatils comprenant :

- une entrée (E) et une sortie (S),
- des moyens de prélèvement (MP) d'un échantillon gazeux comprenant au moins un composé à détecter disposés à l'entrée (E) du microdispositif;
- des moyens d'échantillonnage (ME) permettant d'échantillonner un volume gazeux inférieur ou égal à 100mL disposés après les moyens de prélèvement;
- des moyens d'injection (V1, V2) dudit échantillon gazeux disposés après les moyens d'échantillonnage (ME);
- des moyens de séparation (MS) du composé à détecter dans l'échantillon gazeux disposés après les moyens d'injection (V1, V2));
- des moyens de détection (MD) du composé disposés entre les moyens de séparation (MS) et la sortie (S) du microdispositif ; et
- un circuit de circulation de gaz situé en aval des moyens de prélèvement (MP) et traversant les moyens d'échantillonnage (ME), les moyens d'injection (V1, V2), les moyens de séparation (MS) et les moyens de détection (MD) ;

caractérisé en ce que :

- le circuit de circulation de gaz a un volume compris entre $0,2\text{cm}^3$ et $2,0\text{cm}^3$.

2. Microdispositif de détection selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dispositif comprend en outre des moyens de concentration (MC) disposés entre les moyens d'échantillonnage (ME) et les moyens d'injection (V2).

3. Microdispositif de détection selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les moyens de séparation (MS) du composé à détecter sont une microchromatographie à phase gazeuse comprenant une micro-colonne.

4. Microdispositif de détection selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les moyens de détection (MD) du composé sont choisis dans le groupe consistant en un microdétecteur à photoionisation (PID), un spectromètre pour une détection colorimétrique, un catharomètre, un détecteur à ionisation de flamme (FID), un mini- ou un micro-spectromètre de masse, un détecteur acoustique et un détecteur infrarouge basée sur des diodes à laser accordable.

5- Méthode pour détecter au moins un composé volatil dans un échantillon gazeux comprenant les étapes consistant en :

- (i) le prélèvement de l'échantillon gazeux comprenant le composé à détecter ;
- (ii) l'échantillonnage de l'échantillon gazeux ayant un volume inférieur ou égal à 100 mL;
- (iii) l'injection de l'échantillon prélevé à l'étape (i) et échantillonné à l'étape (ii) dans des moyens permettant la séparation du composé à détecter ;
- (iv) la séparation du composé à détecter, et
- (v) la détection du composé,

la dite méthode pouvant comprendre en outre une étape d'injection d'un gaz vecteur à l'étape (i) et/ou (ii) et/ou (iii) et/ou (iv) et/ou (v),

caractérisée en ce que la consommation totale en gaz vecteur est comprise entre 0,1mL/min et 5mL/min.

6. Méthode selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'étape d'échantillonnage (ii) est réalisée avec une boucle d'échantillonnage ayant un volume compris entre 10 μ L et 500 μ L.

7. Méthode selon la revendication 5, caractérisée en ce que la méthode comprend en outre une étape de pré-concentration postérieure à l'étape (ii).

8- Méthode selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'étape d'échantillonnage (ii) est réalisée avec une boucle d'échantillonnage ayant un volume compris entre 0,5mL et 100mL.

9- Méthode selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisée en ce que le transfert du volume échantillonné vers les moyens de concentration est réalisé avec un gaz de transfert à un débit compris entre 0,1mL/min et 100 mL/min.

10- Méthode selon l'une des revendications 5 à 9, caractérisée en ce que la séparation du composé à détecter dans l'étape (iii) est réalisée avec une microchromatographie à phase gazeuse comprenant une micro-colonne.

11. Méthode selon la revendication 10, caractérisée en ce que le gaz vecteur utilisé lors de la séparation par microchromatographie à phase gazeuse est choisi dans le groupe consistant en l'hydrogène, l'azote, l'hélium, l'argon et leurs mélanges.

12. Méthode selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que la microchromatographie à phase gazeuse est réalisée avec un débit d'élution compris entre 0,1mL/min et 5mL/min.

13. Méthode selon l'une des revendications 5 à 12, caractérisée en ce que la détection du composé est réalisée avec un détecteur choisi dans le groupe consistant en un microdétecteur à photoionisation (PID), un spectromètre pour

une détection colorimétrique, un catharomètre, un détecteur à ionisation de flamme (FID), un mini ou un micro spectromètre de masse, un détecteur acoustique et un détecteur infrarouge basée sur des diodes à laser accordable.

14. Méthode selon l'une des revendications 5 à 13, caractérisée en ce que le composé volatil à détecter est choisi dans le groupe consistant en le benzène, le toluène, l'éthyl-benzène, le para-xylène, l'ortho-xylène et le méta-xylène.

15. Utilisation du microdispositif tel que défini dans l'une des revendications 1 à 4 ou de la méthode telle que définie dans l'une des revendications 5 à 14 pour détecter des composés choisi dans le groupe consistant en le benzène, le toluène, l'éthyl-benzène, le para-xylène, l'ortho-xylène et le méta-xylène.

REVENDEICATIONS MODIFIÉES
reçues par le Bureau international le 18 avril 2016 (18.04.2016)

1. Microdispositif de détection de composés volatils comprenant :

- une entrée (E) et une sortie (S),
- des moyens de prélèvement (MP) d'un échantillon gazeux comprenant au moins un composé à détecter disposés à l'entrée (E) du microdispositif;
- ~~des moyens d'échantillonnage~~ une boucle d'échantillonnage (ME) permettant d'échantillonner un volume gazeux ~~inférieur ou égal à 100µL~~ compris entre 10µL et 500µL disposés après les moyens de prélèvement;
- des moyens d'injection (V1, V2) dudit échantillon gazeux disposés après ~~les moyens~~ la boucle d'échantillonnage (ME);
- des moyens de séparation (MS) du composé à détecter dans l'échantillon gazeux disposés après les moyens d'injection (V1, V2));
- des moyens de détection (MD) du composé disposés entre les moyens de séparation (MS) et la sortie (S) du microdispositif ; et
- un circuit de circulation de gaz situé en aval des moyens de prélèvement (MP) et traversant ~~les moyens~~ la boucle d'échantillonnage (ME), les moyens d'injection (V1, V2), les moyens de séparation (MS) et les moyens de détection (MD);

caractérisé en ce que :

- le circuit de circulation de gaz a un volume compris entre 0,2cm³ et 2,0cm³.

2. Microdispositif de détection selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dispositif comprend en outre des moyens de concentration (MC) disposés entre ~~les moyens~~ la boucle d'échantillonnage (ME) et les moyens d'injection (V2).

3. Microdispositif de détection selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les moyens de séparation (MS) du composé à détecter sont une microchromatographie à phase gazeuse comprenant une micro-colonne.

4. Microdispositif de détection selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les moyens de détection (MD) du composé sont choisis dans le groupe consistant en un microdétecteur à photoionisation (PID), un spectromètre pour une détection colorimétrique, un catharomètre, un détecteur à ionisation de flamme (FID), un mini- ou un micro-spectromètre de masse, un détecteur acoustique et un détecteur infrarouge basée sur des diodes à laser accordable.

5- Méthode pour détecter au moins un composé volatil dans un échantillon gazeux comprenant les étapes consistant en :

- (i) le prélèvement de l'échantillon gazeux comprenant le composé à détecter ;
- (ii) l'échantillonnage de l'échantillon gazeux ayant un volume inférieur ou égal à 100 mL, ledit échantillonnage étant réalisé dans une boucle d'échantillonnage;
- (iii) l'injection de l'échantillon prélevé à l'étape (i) et échantillonné à l'étape (ii) dans des moyens permettant la séparation du composé à détecter ;
- (iv) la séparation du composé à détecter, et
- (v) la détection du composé,

la dite méthode pouvant comprendre en outre une étape d'injection d'un gaz vecteur à l'étape (i) et/ou (ii) et/ou (iii) et/ou (iv) et/ou (v),

caractérisée en ce que la consommation totale en gaz vecteur est comprise entre 0,1mL/min et 5mL/min.

6. Méthode selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'étape d'échantillonnage (ii) est réalisée avec une boucle d'échantillonnage ayant un volume compris entre 10 μ L et 500 μ L.

7. Méthode selon la revendication 5, caractérisée en ce que la méthode comprend en outre une étape de pré-concentration postérieure à l'étape (ii).

8- Méthode selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'étape d'échantillonnage (ii) est réalisée avec une boucle d'échantillonnage ayant un volume compris entre 0,5mL et 100mL.

9- Méthode selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisée en ce que le transfert du volume échantillonné vers les moyens de concentration est réalisé avec un gaz de transfert à un débit compris entre 0,1mL/min et 100 mL/min.

10- Méthode selon l'une des revendications 5 à 9, caractérisée en ce que la séparation du composé à détecter dans l'étape (iii) est réalisée avec une microchromatographie à phase gazeuse comprenant une micro-colonne.

11. Méthode selon la revendication 10, caractérisée en ce que le gaz vecteur utilisé lors de la séparation par microchromatographie à phase gazeuse est choisi dans le groupe consistant en l'hydrogène, l'azote, l'hélium, l'argon et leurs mélanges.

12. Méthode selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que la microchromatographie à phase gazeuse est réalisée avec un débit d'élution compris entre 0,1mL/min et 5mL/min.

13. Méthode selon l'une des revendications 5 à 12, caractérisée en ce que la détection du composé est réalisée avec un détecteur choisi dans le groupe consistant en un microdétecteur à photoionisation (PID), un spectromètre pour une détection colorimétrique, un catharomètre, un détecteur à ionisation de flamme (FID), un mini ou un micro spectromètre de masse, un détecteur acoustique et un détecteur infrarouge basée sur des diodes à laser accordable.

14. Méthode selon l'une des revendications 5 à 13, caractérisée en ce que le composé volatil à détecter est choisi dans le groupe consistant en le benzène, le toluène, l'éthyl-benzène, le para-xylène, l'ortho-xylène et le méta-xylène.

15. Utilisation du microdispositif tel que défini dans l'une des revendications 1 à 4 ou de la méthode telle que définie dans l'une des revendications 5 à 14 pour détecter des composés choisis dans le groupe consistant en le benzène, le toluène, l'éthyl-benzène, le para-xylène, l'ortho-xylène et le méta-xylène.

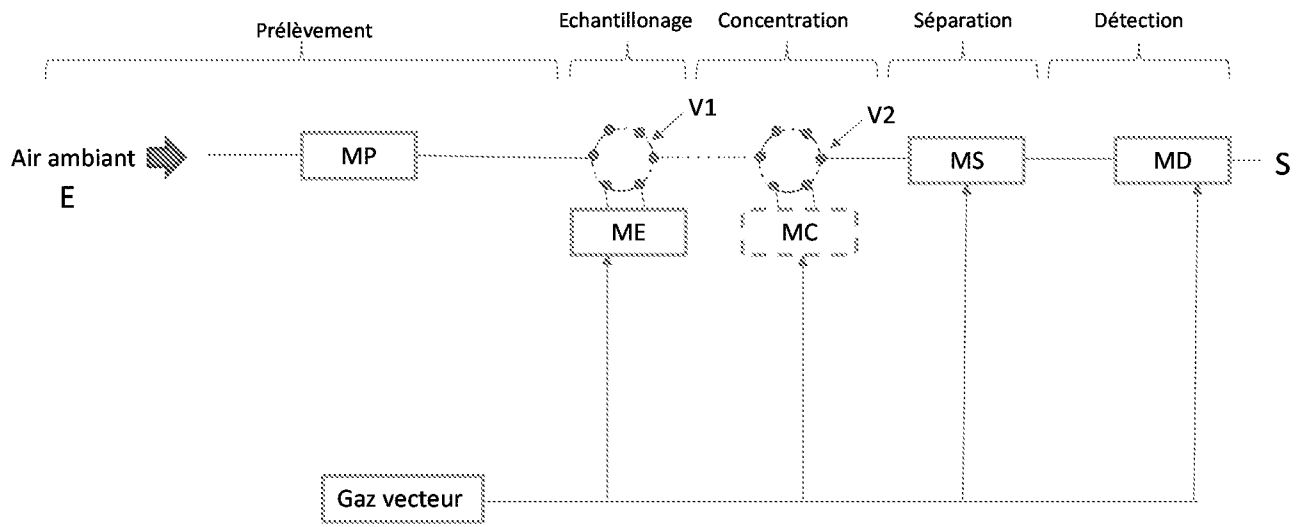


Figure 1

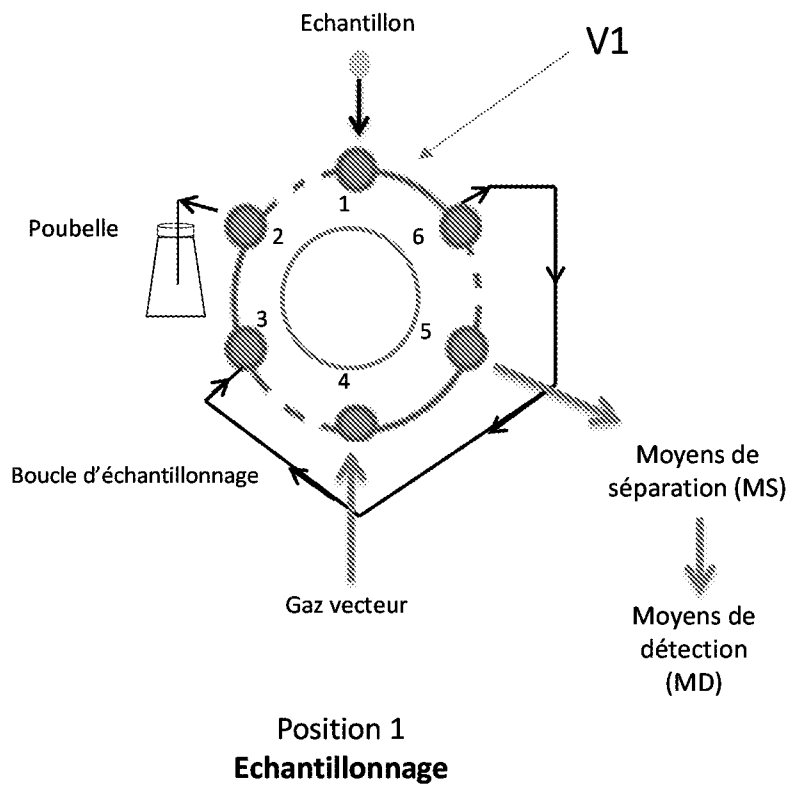
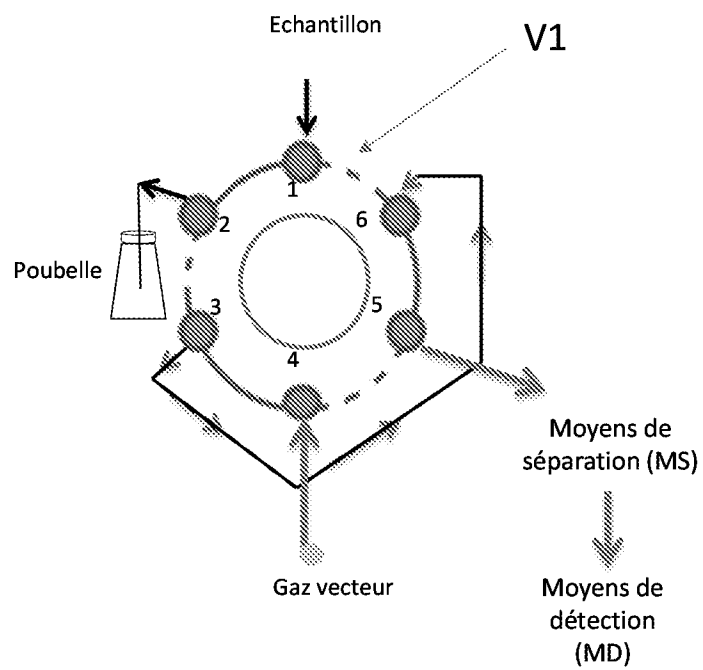


Figure 2a



Position 2
Injection

Figure 2b

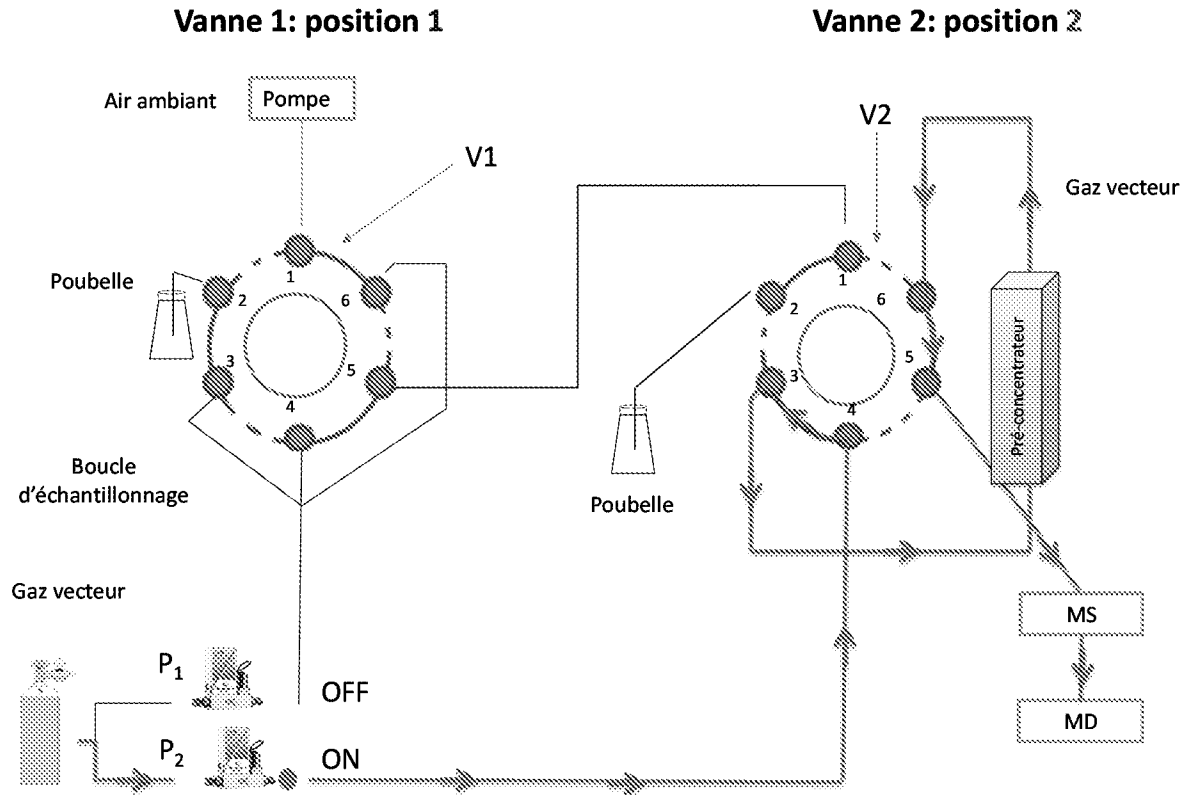


Figure 3c

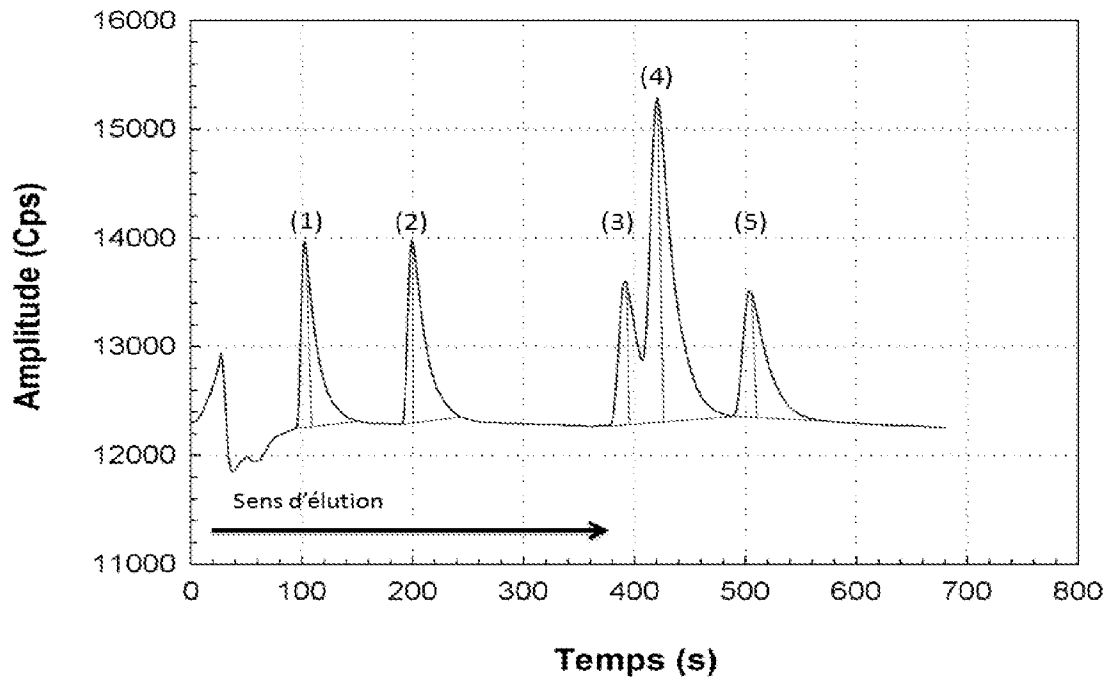


Figure 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/053339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01N33/00 G01N30/60
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 610 617 A1 (CT SCIENT TECH BATIMENT CSTB [FR]) 3 July 2013 (2013-07-03) paragraphs [0065], [0075] - [0080], [0257] - [0287]; figure 1 -----	1-15
X	CHAN H K L ET AL: "Multiple-Stage Microfabricated Preconcentrator-Focuser for Micro Gas Chromatography System", JOURNAL OF MICROELECTROMECHANICAL SYSTEMS, IEEE SERVICE CENTER, US, vol. 14, no. 3, 1 June 2005 (2005-06-01), pages 498-507, XP011133335, ISSN: 1057-7157, DOI: 10.1109/JMEMS.2005.844842 the whole document ----- -/--	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 10 February 2016	Date of mailing of the international search report 18/02/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Gilow, Christoph

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/053339

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/308136 A1 (WANG LI-PENG [US] ET AL) 17 December 2009 (2009-12-17) figure 1 -----	1-15
X	WO 2013/039487 A1 (EMPIRE TECHNOLOGY DEV LLC [US]; SEIKE AYA [JP]) 21 March 2013 (2013-03-21) paragraphs [0039] - [0041]; figure 2 -----	1-15
A	EP 2 045 593 A2 (MICROSAIC SYSTEMS LTD [GB]) 8 April 2009 (2009-04-08) paragraph [0017]; figure 7 -----	1-15
A	US 2007/062876 A1 (SRINIVASAN KANNAN [US] ET AL) 22 March 2007 (2007-03-22) abstract; figure 1 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2015/053339

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 2610617	A1	03-07-2013	CA 2800085 A1	28-06-2013
			CN 103215183 A	24-07-2013
			DK 2610617 T3	26-05-2015
			EP 2610617 A1	03-07-2013
			ES 2536839 T3	29-05-2015
			FR 2985314 A1	05-07-2013
			HR P20150511 T1	14-08-2015
			JP 2013140154 A	18-07-2013
			PT 2610617 E	17-06-2015
			US 2013171687 A1	04-07-2013

US 2009308136	A1	17-12-2009	CN 102066927 A	18-05-2011
			CN 104391064 A	04-03-2015
			EP 2300816 A1	30-03-2011
			JP 5587305 B2	10-09-2014
			JP 2011524536 A	01-09-2011
			JP 2014232110 A	11-12-2014
			TW 201000070 A	01-01-2010
			TW 201313194 A	01-04-2013
			US 2009308136 A1	17-12-2009
			US 2012090378 A1	19-04-2012
WO 2009155125 A1	23-12-2009			

WO 2013039487	A1	21-03-2013	CN 103782165 A	07-05-2014
			JP 5844907 B2	20-01-2016
			JP 2014529746 A	13-11-2014
			US 2013199264 A1	08-08-2013
			WO 2013039487 A1	21-03-2013

EP 2045593	A2	08-04-2009	EP 2045593 A2	08-04-2009
			GB 2453531 A	15-04-2009
			US 2009090197 A1	09-04-2009

US 2007062876	A1	22-03-2007	AU 2006292446 A1	29-03-2007
			CA 2620833 A1	29-03-2007
			EP 1924853 A1	28-05-2008
			JP 2009509141 A	05-03-2009
			US 2007062876 A1	22-03-2007
			US 2010139376 A1	10-06-2010
			WO 2007035543 A1	29-03-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053339

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. G01N33/00 G01N30/60 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) G01N		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 2 610 617 A1 (CT SCIENT TECH BATIMENT CSTB [FR]) 3 juillet 2013 (2013-07-03) alinéas [0065], [0075] - [0080], [0257] - [0287]; figure 1 -----	1-15
X	CHAN H K L ET AL: "Multiple-Stage Microfabricated Preconcentrator-Focuser for Micro Gas Chromatography System", JOURNAL OF MICROELECTROMECHANICAL SYSTEMS, IEEE SERVICE CENTER, US, vol. 14, no. 3, 1 juin 2005 (2005-06-01), pages 498-507, XP011133335, ISSN: 1057-7157, DOI: 10.1109/JMEMS.2005.844842 le document en entier ----- -/--	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 10 février 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 18/02/2016
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Gilow, Christoph

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2009/308136 A1 (WANG LI-PENG [US] ET AL) 17 décembre 2009 (2009-12-17) figure 1 -----	1-15
X	WO 2013/039487 A1 (EMPIRE TECHNOLOGY DEV LLC [US]; SEIKE AYA [JP]) 21 mars 2013 (2013-03-21) alinéas [0039] - [0041]; figure 2 -----	1-15
A	EP 2 045 593 A2 (MICROSAIC SYSTEMS LTD [GB]) 8 avril 2009 (2009-04-08) alinéa [0017]; figure 7 -----	1-15
A	US 2007/062876 A1 (SRINIVASAN KANNAN [US] ET AL) 22 mars 2007 (2007-03-22) abrégé; figure 1 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053339

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2610617	A1	03-07-2013	CA 2800085	A1 28-06-2013
			CN 103215183	A 24-07-2013
			DK 2610617	T3 26-05-2015
			EP 2610617	A1 03-07-2013
			ES 2536839	T3 29-05-2015
			FR 2985314	A1 05-07-2013
			HR P20150511	T1 14-08-2015
			JP 2013140154	A 18-07-2013
			PT 2610617	E 17-06-2015
			US 2013171687	A1 04-07-2013

US 2009308136	A1	17-12-2009	CN 102066927	A 18-05-2011
			CN 104391064	A 04-03-2015
			EP 2300816	A1 30-03-2011
			JP 5587305	B2 10-09-2014
			JP 2011524536	A 01-09-2011
			JP 2014232110	A 11-12-2014
			TW 201000070	A 01-01-2010
			TW 201313194	A 01-04-2013
			US 2009308136	A1 17-12-2009
			US 2012090378	A1 19-04-2012
WO 2009155125	A1 23-12-2009			

WO 2013039487	A1	21-03-2013	CN 103782165	A 07-05-2014
			JP 5844907	B2 20-01-2016
			JP 2014529746	A 13-11-2014
			US 2013199264	A1 08-08-2013
			WO 2013039487	A1 21-03-2013

EP 2045593	A2	08-04-2009	EP 2045593	A2 08-04-2009
			GB 2453531	A 15-04-2009
			US 2009090197	A1 09-04-2009

US 2007062876	A1	22-03-2007	AU 2006292446	A1 29-03-2007
			CA 2620833	A1 29-03-2007
			EP 1924853	A1 28-05-2008
			JP 2009509141	A 05-03-2009
			US 2007062876	A1 22-03-2007
			US 2010139376	A1 10-06-2010
			WO 2007035543	A1 29-03-2007
