

Université de Montréal

**Développement de méthodes d'analyse directe de
polluants organiques volatils à l'état de
traces dans l'air et les biogaz**

par

Koffi Badjagbo

Département de chimie

Facultés des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures et postdoctorales
en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en Chimie

Septembre, 2009

© Koffi Badjagbo, 2009

Université de Montréal
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Cette thèse intitulée :

Développement de méthodes d'analyse directe de polluants
organiques volatils à l'état de traces dans l'air et les biogaz

présentée par :

Koffi Badjagbo

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Kevin J. Wilkinson, Ph.D., Président-rapporteur

Sébastien Sauvé, Ph.D., Directeur de recherche

Serge Moore, Ph.D., Co-directeur de recherche

Jean-François Masson, Ph.D., Membre du jury

Parisa A. Ariya, Ph.D., Examinatrice externe

Michel Gérin, Ph.D., Représentant du doyen de la FESP

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier le Dr. Sébastien Sauvé, Professeur à l'Université de Montréal, pour la confiance qu'il m'a accordée en m'offrant l'opportunité de réaliser ce projet, pour son soutien tout au long de ce travail, mais aussi pour ses qualités humaines.

J'aimerais également témoigner ma profonde gratitude au Dr. Serge Moore, Coordonnateur scientifique au Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, pour sa générosité à partager sa grande expertise scientifique, son encouragement fréquent et ses critiques constructives.

Mes sincères remerciements vont au Dr. Kevin J. Wilkinson, Professeur à l'Université de Montréal, qui a présidé le jury lors de la soutenance. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux.

J'exprime toute ma reconnaissance aux Dr. Jean-François Masson et Dr. Michel Gérin, Professeurs à l'Université de Montréal, et à la Dre. Parisa A. Ariya, Professeure à McGill University, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je tiens à souligner l'appui scientifique du Dr. Pierre Picard ainsi que l'assistance de Phytronix Technologies inc. représentée par son Président Jean Lacoursière, ing. Trouvez ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie le Dr. Robert Tardif, Professeur à l'Université de Montréal, le Dr. Sylvain Loranger, Président du Service d'Analyse de Risque QSAR inc., le Dr. Mehran Alaei d'Environnement Canada, la Dre. Alexandra Furtos, Responsable du Laboratoire de Spectrométrie de Masse à l'Université de Montréal, et le Dr. Martin Héroux de la Ville de Montréal, pour leurs conseils qui ont été fort utiles à la réalisation de ce projet.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance au Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada ainsi qu'à la Faculté des Études Supérieures et Postdoctorales de l'Université de Montréal pour m'avoir permis, par leur soutien financier, de mener à bien et à terme ce projet de thèse.

Merci à tous les membres de l'Équipe de Terrain du CEAÉQ, en particulier à Monsieur Germain Tremblay. Merci de m'avoir apporté ton assistance technique, ta disponibilité et un peu de ton humour; ce fut un réel plaisir de travailler avec toi !

Je n'oublie pas Messieurs Jean-François Myre, Yves Teasdale et Louis Beaumont, Techniciens à l'Atelier de Mécanique de l'Université de Montréal, qui m'ont accordé un soutien précieux en instrumentation et maintenance.

Merci aussi à Messieurs Michel Demers et Krzysztof Narkiewicz, Agents Techniques au Complexe Environnemental de Saint-Michel à Montréal, pour leurs aides durant la campagne d'échantillonnage de biogaz au CESM.

Je ne saurais oublier les Post-doc, les Ph.D. et les Thésards du Laboratoire de Chimie Environnementale : Matthieu François, Liza Viglino, Khadija Aboulfadl, Chadi Stephan, Julien Rachou, Pedro Segura, Paul Fayad, Araceli Garcia et Pascal Lemoine.

Et bien sûr merci à toi Kossiwa Jacqueline Zinsou et à nos filles Nissi Esther et Nissi Emmanuella; ce travail je vous le dois, vous le savez. Merci pour votre patience. Je vous suis vivement reconnaissant pour tous les sacrifices auxquels vous avez dû consentir afin de me permettre de réaliser mon projet de doctorat.

RÉSUMÉ

Il est reconnu que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les isomères du xylène, composés organiques volatils (COVs) communément désignés BTEX, produisent des effets nocifs sur la santé humaine et sur les végétaux dépendamment de la durée et des niveaux d'exposition. Le benzène en particulier est classé cancérigène et une exposition à des concentrations supérieures à 64 g/m^3 de benzène peut être fatale en 5–10 minutes. Par conséquent, la mesure en temps réel des BTEX dans l'air ambiant est essentielle pour détecter rapidement un danger associé à leur émission dans l'air et pour estimer les risques potentiels pour les êtres vivants et pour l'environnement. Dans cette thèse, une méthode d'analyse en temps réel des BTEX dans l'air ambiant a été développée et validée. La méthode est basée sur la technique d'échantillonnage direct de l'air couplée avec la spectrométrie de masse en tandem utilisant une source d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI-MS/MS directe). La validation analytique a démontré la sensibilité (limite de détection LDM $1\text{--}2 \text{ }\mu\text{g/m}^3$), la précision (coefficient de variation $\text{CV} < 10\%$), l'exactitude (exactitude $> 95\%$) et la sélectivité de la méthode. Des échantillons d'air ambiant provenant d'un site d'enfouissement de déchets industriels et de divers garages d'entretien automobile ont été analysés par la méthode développée. La comparaison des résultats avec ceux obtenus par la technique de chromatographie gazeuse on-line couplée avec un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) a donné des résultats similaires. La capacité de la méthode pour l'évaluation rapide des risques potentiels associés à une exposition aux BTEX a été prouvée à travers une étude de terrain avec analyse de risque pour la santé des travailleurs dans trois garages d'entretien automobile et par des expériences sous atmosphères simulées. Les concentrations mesurées dans l'air ambiant des garages étaient de $8,9\text{--}25 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ pour le benzène, $119\text{--}1156 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ pour le toluène, $9\text{--}70 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ pour l'éthylbenzène et $45\text{--}347 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ pour les xylènes. Une dose quotidienne environnementale totale entre $1,46 \times 10^{-3}$ et $2,52 \times 10^{-3} \text{ mg/kg/jour}$ a été déterminée pour le benzène. Le risque de cancer lié à l'exposition environnementale totale au benzène estimé pour les travailleurs étudiés se situait entre $1,1 \times 10^{-5}$ et $1,8 \times 10^{-5}$.

Une nouvelle méthode APCI-MS/MS a été également développée et validée pour l'analyse directe de l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4) et le décaméthylcyclopentasiloxane (D5) dans l'air et les biogaz. Le D4 et le D5 sont des siloxanes cycliques volatils largement utilisés comme solvants dans les processus industriels et les produits de consommation à la place des COVs précurseurs d'ozone troposphérique tels que les BTEX. Leur présence ubiquitaire dans les échantillons d'air ambiant, due à l'utilisation massive, suscite un besoin d'études de toxicité. De telles études requièrent des analyses qualitatives et quantitatives de traces de ces composés. Par ailleurs, la présence de traces de ces substances dans un biogaz entrave son utilisation comme source d'énergie renouvelable en causant des dommages coûteux à l'équipement. L'analyse des siloxanes dans un biogaz s'avère donc essentielle pour déterminer si le biogaz nécessite une purification avant son utilisation pour la production d'énergie. La méthode développée dans cette étude possède une bonne sensibilité (LDM 4–6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), une bonne précision (CV < 10%), une bonne exactitude (> 93%) et une grande sélectivité. Il a été également démontré qu'en utilisant cette méthode avec l'hexaméthyl-*d*₁₈-disiloxane comme étalon interne, la détection et la quantification du D4 et du D5 dans des échantillons réels de biogaz peuvent être accomplies avec une meilleure sensibilité (LDM $\sim 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$), une grande précision (CV < 5%) et une grande exactitude (> 97%). Une variété d'échantillons de biogaz prélevés au site d'enfouissement sanitaire du Complexe Environnemental de Saint-Michel à Montréal a été analysée avec succès par cette nouvelle méthode. Les concentrations mesurées étaient de 131–1275 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le D4 et 250–6226 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le D5. Ces résultats représentent les premières données rapportées dans la littérature sur la concentration des siloxanes D4 et D5 dans les biogaz d'enfouissement en fonction de l'âge des déchets.

Mots-clés : Composé organique volatil, BTEX, benzène, octaméthylcyclotétrasiloxane D4, décaméthylcyclopentasiloxane D5, siloxane, air ambiant, biogaz d'enfouissement, échantillonnage direct-spectrométrie de masse, APCI-MS/MS.

ABSTRACT

It is known that benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers, volatile organic compounds (VOCs) commonly called BTEX, have toxic health effects on humans and plants depending on duration and levels of exposure. Benzene in particular is classified carcinogenic, and exposure to benzene at concentrations above 64 g/m^3 can be fatal within 5–10 minutes. Therefore, real-time monitoring of BTEX in ambient air is essential for the early warning detection associated with their release and in estimating the potential exposure risks to living beings and the environment. In this thesis, a real-time analysis method for BTEX in ambient air was developed and validated. The method is based on the direct-air sampling technique coupled with tandem mass spectrometry using atmospheric pressure chemical ionization (direct APCI-MS/MS). Validation of the method has shown that it is sensitive (limit of detection LOD $1\text{--}2 \text{ }\mu\text{g/m}^3$), precise (relative standard deviation RSD $< 10\%$), accurate (accuracy $> 95\%$) and selective. Ambient air samples from an industrial waste landfill site and various automobile repair shops were analyzed by the developed method. Comparison of results with those obtained by online gas chromatography coupled with a flame ionization detector (GC-FID) technique exhibited similar results. The capacity of the method for the fast evaluation of potential risks associated with an exposure to BTEX has been demonstrated through a field study with health risk assessment for workers at three automobile repair shops and through experiments under simulated atmospheres. Concentrations measured in the ambient air of the garages were in the ranges of $8.9\text{--}25 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ for benzene, $119\text{--}1156 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ for toluene, $9\text{--}70 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ for ethylbenzene, and $45\text{--}347 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ for xylenes. A total environmental daily dose of $1.46 \times 10^{-3}\text{--}2.52 \times 10^{-3} \text{ mg/kg/day}$ was determined for benzene. The estimated cancer risk due to the total environmental exposure to benzene was between 1.1×10^{-5} and 1.8×10^{-5} for the workers studied.

A novel APCI-MS/MS method was also developed and validated for the direct analysis of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and decamethylcyclopentasiloxane (D5) in air and biogases. D4 and D5 are cyclic volatile siloxanes widely used in industrial processes and consumer products as replacement solvents for the tropospheric ozone forming VOCs,

such as BTEX. Their ubiquitous presence in ambient air samples, due to the growing consumption, raises the need for toxicity studies which require qualitative and quantitative trace analysis of these compounds. Furthermore, the presence of trace amounts of these substances in a biogas hampers its use as a source of renewable energy by causing expensive damages to the equipment. Thus, siloxane analysis of the biogas is essential in determining if purification is needed before the use for energy production. The method developed in this study for these aims has good sensitivity (LOD 4–6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), good precision (RSD < 10%), good accuracy (> 93%) and high selectivity. It was also shown that by using this method with hexamethyl-*d*₁₈-disiloxane as an internal standard, detection and quantification of D4 and D5 in real biogas samples can be done with a better sensitivity (LOD ~ 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), high precision (RSD < 5%), and high accuracy (> 97%). Various biogas samples collected from the landfill site of the *Complexe Environnemental de Saint-Michel* in Montreal have been successfully analyzed by this new method. Concentrations measured were in the ranges of 131–1275 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for D4 and 250–6226 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for D5. These results represent the first primary-literature-reported data on siloxanes D4 and D5 contents of landfill-derived biogases as a function of the refuse age.

Keywords: volatile organic compound, BTEX, benzene, octamethylcyclotetrasiloxane D4, decamethylcyclopentasiloxane D5, siloxane, ambient air, landfill biogas, direct sampling-mass spectrometry, APCI-MS/MS.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	i
RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	v
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LISTE DES FIGURES	xv
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xx
CHAPITRE 1. INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1.1. Problématique	2
1.2. Objectifs de recherche.....	4
1.3. Organisation de la thèse	5
CHAPITRE 2. GÉNÉRALITÉS SUR LES BTEX ET LEURS MÉTHODES ANALYTIQUES CLASSIQUES	7
2.1. Structure et propriétés physico-chimiques des BTEX	8
2.2. Sources d'émission et voies de dégradation des BTEX.....	10
2.3. Impacts des BTEX sur l'environnement	11
2.4. Impacts des BTEX sur la santé	13
2.5. Qualité de l'air ambiant et réglementations sur les BTEX	15
2.6. Problématique analytique liée aux BTEX.....	15
2.7. Méthodes classiques d'analyse des BTEX.....	16
2.7.1. Échantillonnage.....	16
2.7.2. Analyse	21
2.8. Conclusion et approche envisagée	25

CHAPITRE 3. GÉNÉRALITÉS SUR LES SILOXANES D4 ET D5 ET LEURS MÉTHODES ANALYTIQUES CLASSIQUES	27
3.1. Structure et propriétés physico-chimiques de D4 et D5.....	28
3.2. Sources d'émission et voies de dégradation de D4 et D5	29
3.3. Impacts de D4 et D5 sur l'environnement	31
3.4. Impacts de D4 et D5 sur la santé.....	32
3.5. Qualité de l'air ambiant et réglementations sur les D4 et D5	33
3.6. Méthodes classiques d'analyse de D4 et D5	33
3.7. Conclusion et approche envisagée	34
CHAPITRE 4. RÉFLEXION SUR LES MÉTHODES DISPONIBLES POUR L'ANALYSE EN TEMPS RÉEL DES COVs DANS L'AIR	37
ARTICLE I: Real-time continuous monitoring methods for airborne VOCs	37
Abstract	39
4.1. Introduction	40
4.2. Continuous air sampling and monitoring strategies.....	43
4.2.1. Direct air sampling-mass spectrometry (DS-MS).....	43
4.2.2. Mobile laboratory air monitoring	44
4.2.3. Portable on-site mass spectrometers.....	45
4.3. Real-time continuous monitoring methods	47
4.3.1. Differential optical absorption spectroscopy (DOAS).....	47
4.3.2. Low pressure chemical ionization/tandem mass spectrometry (LPCI-MS ²).....	49
4.3.3. Atmospheric pressure chemical ionization/tandem mass spectrometry (APCI-MS ²)...51	
4.3.4. Proton-transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS)	54
4.4. Comparison of real-time monitoring and other conventional techniques.....	56
4.4.1. DOAS versus GC-MS	56
4.4.2. Mobile TAGA LPCI-MS ² versus GC-MS	56
4.4.3. PTR-MS versus GC-FID.....	57
4.5. Conclusions	60
Acknowledgement	61

CHAPITRE 5. DÉTECTION DES BTEX DANS L’AIR PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE EN TANDEM COUPLÉE AVEC UNE SOURCE D’IONISATION APPI/APCI CONVENTIONNELLE	65
5.1. Introduction	66
5.2. Matériel et méthodes	68
5.2.1. Étalons chimiques	68
5.2.2. Système analytique	69
5.2.3. Ionisation par APCI directe	71
5.2.4. Ionisation par APPI directe	73
5.2.5. Détection par MS/MS et SRM	74
5.2.6. Conditions opératoires et procédure analytique	75
5.3. Résultats et discussion	76
5.3.1. Ratio signal-sur-bruit et abondance ionique	76
5.3.2. Fragmentation MS/MS du benzène	79
5.3.3. Linéarité de la méthode APPI/APCI-MS/MS	80
5.3.4. Limite de détection de la méthode APPI/APCI-MS/MS	83
5.4. Autres méthodes explorées pour améliorer la performance du système APCI-MS direct classique	85
5.4.1. Optimisation du débit d’échantillonnage	85
5.4.2. Assistance de l’ionisation par un dopant organique	86
5.4.3. Assistance de l’ionisation par un gaz réactif	86
5.4.4. Déshumidification du courant d'air	88
5.5. Conclusion et perspectives	90
 CHAPITRE 6. DÉVELOPPEMENT D’UNE MÉTHODE D’ANALYSE EN TEMPS RÉEL DES BTEX DANS L’AIR AMBIANT PAR APCI-MS/MS	92
ARTICLE II: Direct atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry method for the continuous real-time trace analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in ambient air	92
Abstract	94
6.1. Introduction	95
6.2. Experimental	97

6.2.1. Mass spectrometry.....	97
6.2.2. Online gas chromatography	97
6.2.3. Standard preparation and introduction.....	98
6.2.4. BTEX identification and quantification.....	99
6.2.5. Method validation.....	100
6.3. Results and discussion	102
6.3.1. Background mass spectrum	102
6.3.2. Effect of air sampling flow rate.....	104
6.3.3. BTEX-specific parameters	105
6.3.4. Linearity.....	108
6.3.5. Detection and quantification limits.....	110
6.3.6. Repeatability, reproducibility and accuracy	110
6.3.7. Method application and comparison with online GC-FID.....	111
6.4. Conclusions.....	113
Acknowledgments.....	113

CHAPITRE 7. MESURE DE L'EXPOSITION AUX BTEX ET ANALYSE DE RISQUE POUR LA SANTÉ DES TRAVAILLEURS DANS TROIS GARAGES D'ENTRETIEN AUTOMOBILE SITUÉS DANS LA RÉGION DE MONTRÉAL.....

ARTICLE III: BTEX exposures among automobile mechanics and painters and their associated health risks	123
Abstract	125
7.1. Introduction.....	126
7.2. Materials and methods	128
7.2.1. Gaseous standards preparation.....	128
7.2.2. Mass spectrometry instrumentation.....	128
7.2.3. Sample collection and analysis	129
7.2.4. BTEX identification and quantification.....	130
7.2.5. Quality assurance/Quality control	130
7.2.6. Exposure and risk assessment.....	131

7.2.7. Statistical analyses	133
7.3. Results and discussion	134
7.3.1. BTEX concentrations.....	134
7.3.2. BTEX ratios and correlations.....	135
7.3.3. Exposure and estimated risks.....	137
7.3.4. Real-time monitoring of BTEX.....	141
7.4. Conclusion	143
Acknowledgment	143

**CHAPITRE 8. DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE DIRECTE
DES SILOXANES D4 ET D5 DANS L'AIR ET LES BIOGAZ PAR
APCI-MS/MS.....**

ARTICLE IV: Direct analysis of volatile methylsiloxanes in gaseous matrixes using atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry.....	147
Abstract.....	149
8.1. Introduction.....	150
8.2. Experimental section.....	153
8.2.1. Tandem mass spectrometry.....	153
8.2.2. Direct sampling.....	154
8.2.3. Gaseous standard preparation.....	155
8.2.4. Method validation.....	155
8.3. Results and discussion	158
8.3.1. Direct APCI-MS analysis of D4 and D5.....	158
8.3.2. MS/MS analysis of APCI produced ions from D4 and D5.....	162
8.3.3. Optimization of the sampling flow rate	164
8.3.4. Performance evaluation of the method	165
8.3.5. Real-world applications of the method	166
8.4. Conclusions.....	168
Acknowledgment	168

CHAPITRE 9. ANALYSE DES SILOXANES D4 ET D5 DANS LE BIOGAZ PRODUIT PAR LE SITE D'ENFOUISSEMENT SANITAIRE DU CESM PAR APCI-MS/MS AVEC UN ÉTALON INTERNE	175
ARTICLE V: Quantitative analysis of volatile methylsiloxanes in waste-to-energy landfill biogases using direct APCI-MS/MS	175
Abstract.....	177
9.1. Introduction.....	178
9.2. Experimental section.....	180
9.2.1. Gaseous standard preparation and introduction.....	180
9.2.2. Biogas sampling and analysis.....	180
9.3. Results and discussion.....	182
9.3.1. Deuterated HMDS as an internal standard for the quantitative APCI-MS/MS analysis of D4 and D5 in biogas.....	182
9.3.2. Analytical performance evaluation.....	188
9.3.3. D4 and D5 concentration levels in the CESM landfill biogas.....	189
9.3.4. D4 and D5 concentrations as a function of the refuse age.....	191
9.3.5. D5/D4 concentration ratios as a function of the refuse age.....	192
Acknowledgments.....	193
CHAPITRE 10. CONCLUSION GÉNÉRALE	199
BIBLIOGRAPHIE	xxi

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 –Propriétés physico-chimiques des BTEX	9
Tableau 3.1 –Propriétés physico-chimiques de D4 et D5	28
Table 4.1 –Summary of the general properties of methods for real-time measurements of VOCs (e.g., benzene) in ambient air	47
Table 4.2 –Measurement data of VOCs by DOAS and GC-MS	57
Table 4.3 –Measurement data of VOCs by LPCI-MS ² and GC-MS.....	57
Table 6.1 –Optimized parameters for direct APCI-MS/MS determination of BTEX in ambient air.....	108
Table 6.2 –Performance parameters of the direct APCI-MS/MS method for BTEX determination in ambient air	110
Table 6.3 –Mean concentrations \pm SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of BTEX measured in ambient air samples.....	112
Table 7.1 –Published mean concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of BTEX used to calculate the total exposure	132
Table 7.2 –BTEX concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) measured by direct APCI-MS/MS at the garages investigated	135
Table 7.3 –Summary of Pearson's correlation coefficients for BTEX in the locations investigated	137
Table 7.4 –Occupational exposures to BTEX and estimated health risks.....	139
Table 7.5 –Non-occupational exposures to BTEX and estimated health risks	139
Table 7.6 –Total environmental exposures to BTEX and estimated health risks	140
Table 7.7 –BTEX contributions from occupational exposures to total environmental exposures.....	140

Table 8.1 –MS/MS product ions of protonated molecules from D4 and D5 identified using the APCI-TOF	164
Table 8.2 –Precision and accuracy at different concentration levels for the proposed method.....	166
Table 8.3 –Mean concentrations \pm SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of D4 and D5 measured in compressed air and biogas samples.....	167
Tableau 8.4 –Effets de matrice (%) déterminés en analysant trois échantillons du même biogaz dopé avec trois concentrations différentes de D4 et de D5 et trois échantillons d’air ambiant dopé avec les mêmes concentrations.....	174
Table 9.1 –Descriptive statistics for D4 and D5 measured in landfill biogas samples ...	191

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 –Structure des BTEX.....	8
Figure 2.2 –Conversion du benzène dans l’organisme	14
Figure 2.3 –Principe du tube actif.....	17
Figure 2.4 –Principe du tube passif axial	17
Figure 2.5 –Principe du tube passif radial.....	17
Figure 2.6 –Tube d’adsorbant	18
Figure 2.7 –Badge d’adsorbant	18
Figure 2.8 –Préleveur actif UMEG GPS T15	19
Figure 2.9 –Échantillonneur passif	20
Figure 2.10 –Principe du canister.....	21
Figure 2.11 –Principe de l’analyse d’un canister par GC/FID	22
Figure 2.12 –Analyseur de BTEX GC portable PetroPRO de Photovac	23
Figure 2.13 –Analyseur de BTEX GC on-line Airmo BTX de Airmotec.....	24
Figure 2.14 –Principe général de l’analyseur de BTEX GC on-line.....	24
Figure 3.1 –Structure de D4 et D5	28
Figure 3.2 –Photographies d’un emballage de nouilles frites montrant la présence de polysiloxanes sur la liste des ingrédients	30
Figure 3.3 –Dégradation des siloxanes dans l’atmosphère	31
Figure 3.4 –Spectre de masse EI du D4 et de l’octaméthyltétrasiloxanediol	35
Figure 3.5 –Spectre de masse EI du D5 et du décaméthylpentasiloxanediol.....	36
Figure 4.1 –PTR-MS and GC-FID measurements of benzene and toluene as a function of time.....	58
Figure 4.2 –PTR-MS and GC-FID measurements of ethylbenzene and xylenes as a function of time	59
Figure 4.3 –Vue extérieure du laboratoire mobile TAGA du Ministère de l’environnement du Québec	63

Figure 4.4 –Système analytique APCI-MS/MS installé dans le TAGA du Ministère de l’environnement du Québec	63
Figure 4.5 –Vue extérieure du laboratoire mobile TAGA du Ministère de l’environnement de l’Ontario	64
Figure 4.6 –Système analytique LPCI-MS/MS installé dans le TAGA du Ministère de l’environnement de l’Ontario	64
Figure 5.1 –Photographie du spectromètre de masse à triple quadripôle TSQ Quantum Discovery MAX installé dans le laboratoire mobil du CEAEQ	70
Figure 5.2 –Photographie de la source d’ionisation APPI/APCI	70
Figure 5.3 –Schéma simplifié illustrant le mécanisme d’ionisation par APCI directe positive des molécules de BTEX présentes dans l’air ambiant.....	72
Figure 5.4 –Schéma simplifié illustrant le mécanisme d’ionisation par APPI directe positive des molécules de BTEX présentes dans l’air ambiant.....	74
Figure 5.5 –Profile XIC (m/z 77,5–78,4) pour différentes injections de 0,5 mL de benzène $447 \mu\text{g}/\text{m}^3$ enregistré en modes APCI seule, APPI/APCI combinée et APPI seule et le spectre de masse Q1 correspondant au mode APCI seule ..	77
Figure 5.6 –Les spectres de masse Q1 correspondant aux modes APPI/APCI combinée et APPI seule à partir du profile XIC de la Figure 5.5	78
Figure 5.7 –Profile XIC (m/z 77,5–78,4) pour différentes séquences d’ionisation en modes APCI seule, APPI/APCI combinée et APPI seule réalisées sur $447 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de benzène échantillonné en continu dans la source	79
Figure 5.8 –Spectre MS/MS de l’ion précurseur du benzène produit par APPI/APCI.....	80
Figure 5.9 –Courbe d’abondance et spectre de masse obtenus de l’optimisation des paramètres MS/MS et SRM pour le benzène en APCI directe conventionnelle avec un débit d’échantillonnage de 57 L/min	81
Figure 5.10 –Courbe d’étalonnage de la méthode APPI/APCI-MS/MS pour le benzène en utilisant les transitions m/z 78 \rightarrow 78 et m/z 78 \rightarrow 52.....	82
Figure 5.11 –Profile d’étalonnage de la méthode APPI/APCI-MS/MS pour le benzène en utilisant les transitions a) m/z 78 \rightarrow 78 et b) m/z 78 \rightarrow 52	83

Figure 5.12 –Profile XIC (m/z 77,5–78,4) obtenu par l’ionisation APCI d’un étalon d’environ 1 mg/m ³ de benzène échantillonné dans la source à différents débits	85
Figure 5.13 –Spectres de masse APCI obtenus pour l’étalon 595 µg/m ³ de benzène en utilisant le NO comme gaz réactif versus sans assistance par NO	87
Figure 5.14 –Spectres de masse APCI obtenus pour l’étalon 447 µg/m ³ de benzène en utilisant un déshumidificateur versus sans déshumidificateur	89
Figure 5.15 –Photographies de la source LDTD-APCI couplée avec un spectromètre de masse à triple quadripôle.....	91
Figure 6.1 –Schematic diagram of the experimental setup	99
Figure 6.2 –Background mass spectra exhibited by (A) the direct-air sampling LDTD-APCI system (3 L/min) versus (B) the conventional high-flow (90 L/min) APCI source	104
Figure 6.3 –Full-scan Q1 mass spectra of 40 ppb of benzene and toluene recorded in direct APCI-MS. The insets show mass spectra for lower concentrations .	106
Figure 6.4 –Full-scan Q1 mass spectra of 40 ppb of ethylbenzene and xylenes recorded in direct APCI-MS. The insets show mass spectra for lower concentrations.....	107
Figure 6.5 –Representative calibration profile for BTEX by direct APCI-MS/MS. The inset plot shows a typical calibration curve	109
Figure 6.6 –Influence du débit d’échantillonnage sur l’intensité du signal des ions précurseurs des BTEX (40 ppb) sous APCI-MS directe.....	115
Figure 6.7 –Courbes d’étalonnage de la méthode APCI-MS/MS directe pour le benzène et le toluène	116
Figure 6.8 –Courbes d’étalonnage de la méthode APCI-MS/MS directe pour l’éthylbenzène et les xylènes.....	117
Figure 6.9 –Courbe d’abondance et spectre de masse obtenus de l’optimisation des paramètres SRM pour le benzène en APCI directe avec un débit d’échantillonnage de 3 L/min.....	118

Figure 6.10 –Courbe d’abondance et spectre de masse obtenus de l’optimisation des paramètres SRM pour le toluène en APCI directe avec un débit d’échantillonnage de 3 L/min.....	119
Figure 6.11 –Courbe d’abondance et spectre de masse obtenus de l’optimisation des paramètres SRM pour l’éthylbenzène en APCI directe avec un débit d’échantillonnage de 3 L/min.....	120
Figure 6.12 –Courbe d’abondance et spectre de masse obtenus de l’optimisation des paramètres SRM pour les xylènes en APCI directe avec un débit d’échantillonnage de 3 L/min.....	121
Figure 6.13 –Courbe d’abondance et spectre de masse obtenus de l’optimisation des paramètres SRM pour l’acétone- d_6 en APCI directe avec un débit d’échantillonnage de 3 L/min.....	122
Figure 7.1 –A real-time monitoring of BTEX under simulated conditions using the direct APCI-MS/MS method.....	142
Figure 7.2 –Chromatogramme SRM de acétone- d_6 (standard interne), benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes obtenu pour un échantillon d’air ambiant pris dans le garage d’entretien automobile G01 analysé par APCI-MS/MS directe.....	145
Figure 7.3 –Spectre de masse en mode balayage de Q1 obtenu par APCI-MS directe d’un échantillon d’air ambiant pris dans le garage d’entretien automobile G01	146
Figure 8.1 – Structure of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and decamethylcyclopentasiloxane (D5).....	150
Figure 8.2 –Schematic flow diagram of the instrumental setup.....	154
Figure 8.3 –Background-subtracted full-scan mass spectra of (a) D4, and (b) D5 recorded in direct APCI-MS. Insets illustrate the isotopic patterns of the precursor ions from D4 and D5.....	160
Figure 8.3 –Background-subtracted full-scan mass spectra of (c) tetramerdiol, and (d) pentamerdiol recorded in direct APCI-MS.....	161
Figure 8.4 –MS/MS spectra of the monoisotopic species of APCI produced ions (a) m/z 297 from D4 and (b) m/z 371 from D5.....	163

Figure 8.5 –Influence du débit d'échantillonnage sur a) intensité du signal et b) variabilité du signal des analytes	170
Figure 8.6 –Courbe d'abondance et spectre de masse obtenus de l'optimisation des paramètres SRM pour le D4 en APCI directe avec un débit d'échantillonnage de 2,5 L/min.....	171
Figure 8.7 –Courbe d'abondance et spectre de masse obtenus de l'optimisation des paramètres SRM pour le D5 en APCI directe avec un débit d'échantillonnage de 2,5 L/min.....	172
Figure 8.8 –Courbes d'étalonnage externe de la méthode APCI-MS/MS directe pour le D4 et le D5 en utilisant les deux transitions les plus abondantes pour chaque composé.....	173
Figure 9.1 –(a) Full scan mass spectrum of hexamethyl- <i>d</i> ₁₈ -disiloxane recorded in direct APCI-MS and (b) MS/MS spectrum of the monoisotopic species <i>m/z</i> 181 ...	184
Figure 9.2 –Response profile for HMDS- <i>d</i> ₁₈ by direct APCI-MS/MS	185
Figure 9.3 –(a), (b) Calibration curves for D4 and D5 in ambient air and in biogas using external standards.....	186
Figure 9.3 –(c), (d) Calibration curves for D4 and D5 in ambient air and in biogas using HMDS- <i>d</i> ₁₈ as an internal standard	187
Figure 9.4 –Mean concentrations of D4 and D5 as a function of the refuse average age.....	192
Figure 9.5 –Les zones du site d'enfouissement sanitaire du Complexe Environnemental de Saint-Michel (CESM).....	195
Figure 9.6 –Échantillonnage de biogas au site d'enfouissement sanitaire du CESM	196
Figure 9.7 –Courbe d'abondance et spectre de masse obtenus de l'optimisation des paramètres SRM pour l'HMDS- <i>d</i> ₁₈ en APCI directe avec un débit d'échantillonnage de 2,5 L/min.....	197
Figure 9.8 –Chromatogramme SRM du HMDS- <i>d</i> ₁₈ (standard interne) et des siloxanes D4 et D5 obtenu pour un duplicata d'échantillon de biogaz du CESM analysé par APCI-MS/MS directe.....	198

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
APCI	atmospheric pressure chemical ionization
APPI	atmospheric pressure photoionization
ASQAB	Association pour la Surveillance de la Qualité de l'Air dans l'Agglomération Bisontine et le Sud Franche-Comté
BTEX	benzène, toluène, éthylbenzène et les isomères du xylène
CEAEQ	Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec
CID	collision-induced dissociation
CIT	cylindrical ion trap
COVs	composés organiques volatils
CV	coefficient de variation
D4	octaméthylcyclotétrasiloxane
D5	décaméthylcyclopentasiloxane
DOAS	differential optical absorption spectroscopy
DS	direct sampling
EI	electron ionization
FBC	facteur de bioconcentration
FID	flame ionization detector
GC	gas chromatography
HMDS	hexaméthylidisiloxane
LC	liquid chromatography
LDM	limite de détection d'une méthode
LDR	linear dynamic range
LDTD	laser diode thermal desorption
LOD	limit of detection
LOQ	limit of quantification
LPCI	low pressure chemical ionization
LQM	limite de quantification d'une méthode
MDDEP	Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs

MS	mass spectrometry
MS ²	tandem mass spectrometry
MS/MS	tandem mass spectrometry
m/z	ratio mass-to-charge
NSERC	Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
OMOE	Ontario Ministry of Environment and Energy
PID	photoionization detector
POP	polluant organique persistant
ppb	partie par billion (milliard)
ppm	partie par million
PTR	proton-transfer reaction
RSD	relative standard deviation
SD	standard deviation
SIM	selected ion monitoring
S/N	signal-to-noise
SPME	solid phase microextraction
SRM	selected reaction monitoring
TAGA	trace atmospheric gas analyzer
TIC	total ion current
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	ultraviolet
VMS	volatile methylsiloxane
VOCs	volatile organic compounds
WHO	World Health Organization
XIC	extracted ion current

CHAPITRE 1. INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1. Problématique

Le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (BTEX) sont des composés organiques volatils (COVs) émis dans l'environnement par de nombreuses sources telles que les gaz d'échappement d'automobiles, les évaporations d'essence, les émanations de l'industrie pétrochimique et les déversements accidentels. Ces COVs exercent des propriétés toxiques sur les organismes vivants et sur l'environnement même à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Cao et Hewitt, 1995; Ueno *et al.*, 2001). Plusieurs études sur les humains et les animaux ont démontré que les BTEX sont cancérogènes, mutagènes et irritants (World Health Organization, 1993; 1996; 1997; United States Environmental Protection Agency, 1998). En outre, leur transformation dans l'atmosphère génère des polluants secondaires qui participent aux réactions photochimiques du smog urbain (Therrien, 2005). Pour protéger la santé des populations et préserver la qualité de l'environnement, il est donc essentiel de surveiller en continu la concentration et la dispersion des BTEX dans l'air ambiant, en particulier lors des situations d'urgence impliquant un incendie ou un déversement de produits pétroliers, mais aussi en milieux industriels. La mesure en temps réel de ces substances toxiques permettrait de détecter rapidement les situations critiques, de sorte que des actions promptes pourraient être entreprises pour limiter l'exposition des populations, incluant l'évacuation des résidents d'une zone qui serait atteinte à des concentrations dépassant les limites admissibles.

Les méthodes analytiques classiques de caractérisation des BTEX présents dans l'air ambiant comprennent le piégeage de ces composés sur des cartouches d'adsorbants sélectifs ou le prélèvement de l'air brut dans une enceinte sous vide appelée canister. Les échantillons sont ensuite acheminés dans un laboratoire où ils sont analysés généralement par chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse (GC-MS). Ces techniques dites "hors site" occasionnent évidemment, entre la période d'échantillonnage et le moment où les résultats d'analyse sont connus et disponibles, des délais relativement longs associés au prélèvement, au transport, au traitement et à l'analyse des échantillons ainsi qu'à la transmission des données. C'est

pourquoi elles ne se prêtent pas adéquatement aux situations d'urgence qui nécessitent des actions rapides dépendantes des résultats d'analyse obtenus. Quelques méthodes d'analyse directe de l'air basées sur la spectrométrie de masse sont disponibles dans la littérature. Cependant, elles ne permettent pas de mesurer les BTEX à des concentrations très faibles ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) dans l'air et ne sont pas capables de déterminer spécifiquement l'éthylbenzène et les xylènes. Il devient donc intéressant de développer une technique d'analyse sensible et sélective qui permettrait de mesurer en temps réel les BTEX dans l'air ambiant. Toutes les situations qui pourraient nécessiter des résultats d'analyse immédiats pour faciliter les décisions face à une exposition professionnelle ou environnementale aux BTEX sont concernées par ce besoin technologique.

D'autre part, les BTEX et autres COVs précurseurs d'ozone troposphérique sont de plus en plus remplacés par les siloxanes, en particulier l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4) et le décaméthylcyclopentasiloxane (D5), qui sont massivement utilisés comme solvants dans plusieurs applications telles que les produits de soin personnel, la peinture et autres produits de consommation (Varaprath *et al.*, 2006). Le D4 et le D5 possèdent les propriétés de polluants organiques persistants (Sparham *et al.*, 2008). Leur utilisation croissante suscite donc un besoin d'études de toxicité et des sources de dispersion dans l'environnement qui requièrent des analyses qualitatives et quantitatives de ces composés à l'état de traces. Par ailleurs, la présence de traces de ces substances chimiques dans un biogaz entrave son utilisation comme source d'énergie renouvelable. En effet, la combustion d'un biogaz contenant ces siloxanes génère des résidus de silice abrasive qui endommagent sérieusement les échangeurs de chaleur, les turbines et les moteurs à gaz. D'où l'importance de mesurer les siloxanes D4 et D5 dans les biogaz par une méthode sensible et exacte.

La GC-MS est couramment utilisée pour mesurer le D4 et le D5 dans les matrices gazeuses. Cependant, l'exactitude de cette méthode est vulnérable notamment en raison de l'existence d'un potentiel important de contamination des échantillons en provenance des solvants et des composants du GC qui sont généralement fabriqués à base de

polysiloxanes. Ces sources de contamination sont susceptibles d'entraîner des erreurs systématiques en analyse quantitative. Le développement d'une méthode analytique basée sur l'échantillonnage direct de la matrice à analyser et qui permettrait de supprimer l'incidence de ces sources de contamination et d'obtenir de l'information plus exacte serait donc une contribution intéressante au domaine de la chimie analytique.

1.2. Objectifs de recherche

Le sujet de cette thèse est centré sur le développement de méthodes analytiques sensibles et sélectives qui permettraient de détecter et de quantifier les traces de BTEX et de siloxanes D4 et D5 dans l'air et les biogaz. Pour les BTEX, le défi est de mettre au point une technique d'analyse en temps réel permettant de supprimer les délais habituellement inhérents aux méthodes classiques d'analyse de ces composés dans l'air ambiant. Une mesure en temps réel signifie que l'échantillonnage et l'analyse de l'air s'effectuent en continu, avec un temps de réponse de l'ordre de la seconde. Dans le cas du D4 et du D5, ce projet vise à développer une méthode d'analyse directe des matrices gazeuses permettant de prévenir la contamination de l'échantillon lors de sa préparation et son analyse. Plus spécifiquement, cette étude vise à :

1. Déterminer une technique d'échantillonnage et d'ionisation efficace des BTEX dans l'air ambiant en vue d'une détection sensible et rapide par spectrométrie de masse;
2. Mettre au point et valider une méthode sensible d'analyse en temps réel des BTEX dans l'air ambiant;
3. Appliquer cette méthode pour identifier et quantifier les BTEX dans des échantillons réels d'air ambiant;
4. Adapter et optimiser cette méthode pour développer une technique sensible d'analyse directe des siloxanes D4 et D5 dans l'air et les biogaz;
5. Appliquer cette technique pour identifier et quantifier les siloxanes D4 et D5 dans des échantillons réels de biogaz.

1.3. Organisation de la thèse

Cet ouvrage comporte dix chapitres et est basé sur cinq articles scientifiques (I, II, III, IV et V) dont je suis l'auteur principal. Pour chacun de ces articles, j'ai assumé entièrement la conception, la compilation de la littérature scientifique pertinente, la réalisation des travaux de recherche ainsi que la rédaction du manuscrit. Le rôle des coauteurs consiste essentiellement en des conseils scientifiques et la correction du manuscrit. Le présent chapitre d'introduction (1) met le sujet dans son contexte et énonce les principaux objectifs poursuivis par le projet de recherche.

Les chapitres 2 et 3 sont consacrés à une étude bibliographique des notions nécessaires à la compréhension des problématiques environnementales et analytiques liées à la présence des BTEX et des siloxanes D4 et D5 dans l'air ambiant et les biogaz.

Dans le chapitre 4, les méthodes usuelles d'analyse en temps réel des BTEX et autres COVs dans l'air ambiant sont présentées et leurs performances discutées (Article I).

Le chapitre 5 présente une étude menée sur l'ionisation des BTEX par une source conventionnelle d'ionisation à pression atmosphérique. Il s'agit d'une investigation systématique sur les performances des sources d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) et de photoionisation à pression atmosphérique (APPI) opérées dans les conditions classiques en modes individuels et en mode combiné pour ioniser le benzène. L'emphase était mise sur la détection sélective du benzène à de faibles concentrations. Diverses méthodes d'assistance à l'ionisation APCI sont également explorées dans le but d'améliorer la performance du système APCI-MS direct classique. Le mécanisme d'ionisation de l'air ambiant par APCI directe et le principe de détection par spectrométrie de masse en tandem (MS/MS), principales techniques utilisées pour concrétiser ce projet de recherche, sont également décrits dans ce chapitre.

Le chapitre 6 porte sur la mise au point et la validation d'une méthode d'analyse en temps réel des BTEX dans l'air ambiant par APCI-MS/MS directe (Article II). La technique utilisée est basée sur l'admission de l'air à faible débit directement dans la source d'ionisation du spectromètre de masse sans séparation chromatographique préalable. Les paramètres MS/MS sont optimisés afin de maximiser la fragmentation et la transmission des ions de manière à obtenir une bonne sensibilité. Les critères de validation sont par ailleurs déterminés pour assurer des résultats quantitatifs.

Le chapitre 7 rapporte l'application de la méthode APCI-MS/MS directe pour une évaluation de l'exposition aux BTEX et une analyse de risque pour la santé des travailleurs dans trois garages d'entretien automobile situés dans la région de Montréal (Article III). Le choix des sites est fait de manière à pouvoir d'une part élucider chimiquement l'impact des activités susceptibles d'émission de BTEX sur la qualité de l'air à proximité et d'autre part combler la pénurie de données analytiques dans la littérature scientifique relatives à l'exposition des travailleurs dont la profession comporte un potentiel d'exposition à ces substances toxiques.

Le chapitre 8 porte sur la mise au point et la validation d'une méthode d'analyse directe des siloxanes D4 et D5 dans les matrices gazeuses (Article IV). La méthode APCI-MS/MS directe a été adaptée et optimisée pour déterminer les traces de siloxanes D4 et D5 dans les échantillons d'air et de biogaz.

Quant au chapitre 9, il rapporte l'application de la méthode APCI-MS/MS directe avec l'hexaméthyl-*d*₁₈-disiloxane comme étalon interne pour contrôler la qualité de divers biogaz relativement à leur teneur en D4 et D5 (Article V). Tous les échantillons de biogaz analysés sont prélevés au site d'enfouissement sanitaire du Complexe Environnemental de Saint-Michel où le biogaz libéré par la décomposition de la matière organique est récupéré et destiné à la production d'énergie électrique.

Le dernier chapitre (10) discute des principales conclusions de cette étude et identifie les futures perspectives de recherche.

CHAPITRE 2. GÉNÉRALITÉS SUR LES BTEX ET LEURS MÉTHODES ANALYTIQUES CLASSIQUES

2.1. Structure et propriétés physico-chimiques des BTEX

Le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les isomères *méto*-, *para*- et *ortho*-xylènes sont des composés chimiques de la famille des hydrocarbures monocycliques aromatiques constitués d'un noyau benzénique. Leur structure est présentée dans la Figure 2.1.

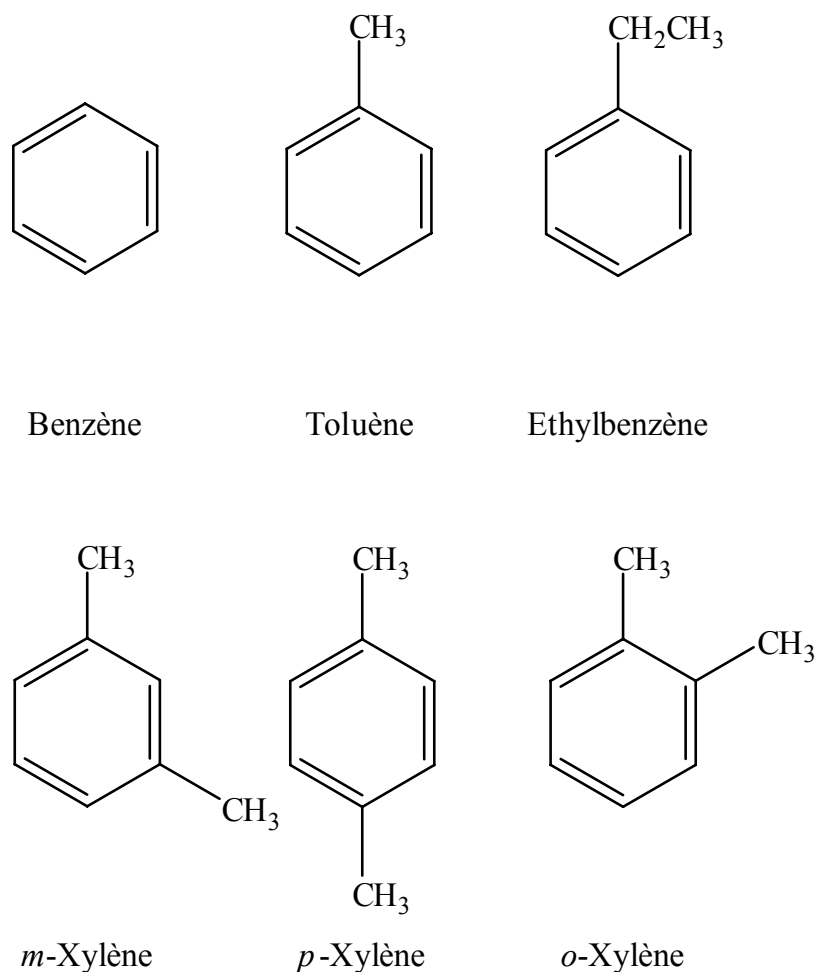


Figure 2.1–Structure des BTEX

À température ambiante et sous pression atmosphérique normale, les BTEX sont des liquides incolores possédant une forte odeur aromatique caractéristique (Del-Gratta *et al.*, 2000; Zwank *et al.*, 2002). Les principales propriétés physico-chimiques des BTEX sont présentées dans le Tableau 2.1. D'après les données, ces composés sont

caractérisés par une solubilité dans l'eau relativement légère, une tension de vapeur élevée et un coefficient de partage du carbone organique faible. Ces propriétés expliquent leur très haute volatilité et leur tendance à ne pas s'adsorber sur la matière organique du sol.

Tableau 2.1–Propriétés physico-chimiques des BTEX^a

Composés	Solubilité dans l'eau (g/L)	Tension de vapeur (mm Hg)	Masse moléculaire (uma)	Coefficient de partage Log K_{oc}	Température de vaporisation (°C)
Benzène	1,79	94,8	78	2,2	80
Toluène	0,53	28,4	92	2,4	111
Éthylbenzène	0,17	9,6	106	2,7	136
m-Xylène	0,16	8,3	106	2,6	139
p-Xylène	0,16	8,8	106	2,6	138
o-Xylène	0,11	7,99	106	2,6	139
Mélange xylènes	0,11	7,99	106	2,6	139

^aRAIS, 2009

2.2. Sources d'émission et voies de dégradation des BTEX

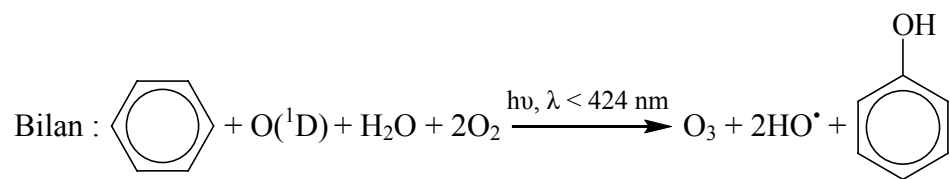
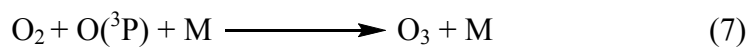
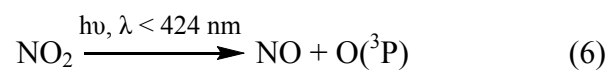
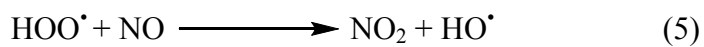
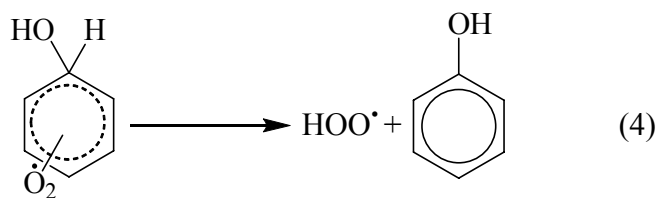
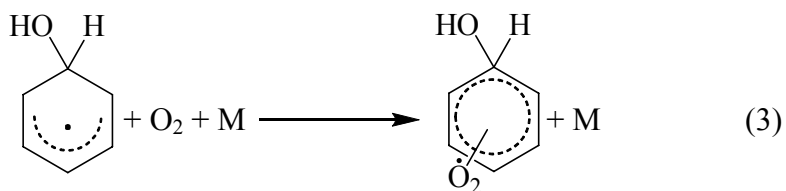
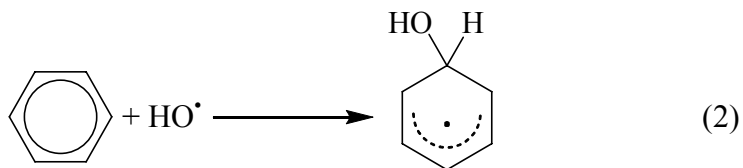
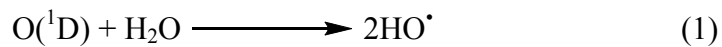
Les BTEX existent à l'état naturel dans le pétrole brut, le goudron et le charbon. Leurs sources d'émission dans l'environnement sont principalement d'origines industrielles et anthropiques. Ils sont utilisés massivement comme réactifs de synthèse et solvants dans divers secteurs industriels (Kelly et Harder, 2005). Ils servent d'additifs antidétonants dans l'essence pour améliorer l'indice d'octane (Forget, 1997). Ils entrent également dans la composition des peintures, caoutchouc, adhésifs et résines. Les sources majeures d'émission des BTEX dans l'atmosphère sont les gaz d'échappement automobile, le raffinage du pétrole, l'évaporation de l'essence pendant son entreposage, son transport et sa distribution. Dans l'environnement intérieur, les sources de BTEX sont essentiellement les émissions provenant des activités comme le nettoyage, le chauffage, la fumée de cigarette (Wallace *et al.*, 1987) et l'usage domestique de peintures, pesticides, colles de moquette et vernis (Del-Gratta *et al.*, 2000). Selon Environnement Canada (1993a; 1993b; 1993c), une proportion importante des BTEX rejetés chaque année est libérée directement dans l'atmosphère. La contamination des sols et des eaux souterraines par ces composés provient principalement des déversements accidentels d'hydrocarbures ou d'essence et des fuites de réservoirs d'entreposage souterrains.

Les BTEX atmosphériques se dégradent principalement par photo-oxydation en réagissant avec les radicaux hydroxyles, leur demi-vie pouvant aller de quelques heures à plusieurs jours l'été et voire plusieurs mois l'hiver (Forget, 1997). Dans les eaux, les voies d'élimination les plus importantes sont la biodégradation en lactate et pyruvate et la volatilisation (WHO, 1993; 1996; 1997; USEPA, 1998). Les BTEX contenus dans l'eau se volatilisent en effet très rapidement dans l'atmosphère. Dans les sols, outre la biodégradation, le mécanisme principal d'élimination des BTEX est le ruissellement. De par leurs faibles coefficients d'adsorption sur la matière organique du sol, ils sont relativement mobiles dans les sols et atteignent rapidement les eaux de surface par ruissellement et se volatilisent dans l'atmosphère.

2.3. Impacts des BTEX sur l'environnement

Dans l'atmosphère, les BTEX participent aux réactions photochimiques favorisant le smog urbain. De par leur grande réactivité avec les radicaux hydroxyles, ils jouent un rôle de précurseurs dans les processus chimiques de formation de l'ozone dans la troposphère (Atkinson, 2000). La formation de l'ozone troposphérique est le résultat d'une série de réactions complexes (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986) régies par l'énergie du soleil et mettant en jeu des oxydes d'azote (NO_x) et des COVs tels que les BTEX (équations 1–8). En effet, dans les conditions où des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) sont formés par réaction photochimique entre des atomes d'oxygène singulet ($\text{O}({}^1\text{D})$) et l'eau (H_2O), les BTEX sont dégradés en radicaux hydroxylés qui en présence d'oxygène moléculaire (O_2) se transforment en radicaux peroxydes (HOO^\bullet) et phénols (vanLoon et Duffy, 2005). Les radicaux HOO^\bullet réagissent avec l'oxyde nitrique (NO), émis dans l'atmosphère par les gaz d'échappement automobile, pour produire du dioxyde d'azote (NO_2). Pendant le jour, le NO_2 absorbe l'énergie du rayonnement UV solaire et se dissocie en atomes d'oxygène triplet à l'état fondamental ($\text{O}({}^3\text{P})$) et en NO . Les atomes d'O ($\text{O}({}^3\text{P})$) réagissent rapidement à leur tour avec l' O_2 pour former de l'ozone (O_3) dans la troposphère (Fleming *et al.*, 2006). Dans les équations (3) et (7), M représente une troisième molécule (par exemple O_2 , N_2) qui absorbe l'énergie excédentaire libérée. Cette série de réactions génère une molécule d' O_3 par molécule de BTEX dégradée.

Il est important de noter ici que contrairement à la couche naturelle d'ozone stratosphérique qui protège les vies animale et végétale contre les rayonnements solaires ultraviolets B et C nocifs, l'ozone troposphérique exerce un effet néfaste sur les récoltes. Il perturbe en effet chez les végétaux les fonctions vitales telles que les mécanismes de la photosynthèse, de la croissance et de la reproduction, même à des concentrations aussi faibles que 0,06 ppm (Manahan, 2005).



2.4. Impacts des BTEX sur la santé

Les effets des BTEX sur la santé sont très divers, allant du simple vertige aux maux de tête, aux difficultés respiratoires jusqu'à des risques de perte de conscience voire même la mort à des concentrations élevées. Une exposition chronique au benzène peut occasionner un endommagement de la moelle osseuse et un affaiblissement du système immunitaire. L'inhalation d'air contenant environ 7 g/m^3 de benzène peut causer un empoisonnement grave en moins d'une heure dû aux effets narcotiques exercés sur le système nerveux central et dont les manifestations sont une excitation, une dépression, une défaillance respiratoire, puis la mort. À des concentrations supérieures à 64 g/m^3 , la mort peut survenir en moins de 10 minutes (Manahan, 2005). De plus, le benzène est classé comme étant une substance cancérigène et un facteur de risque pour la leucémie et le lymphome (WHO, 1993; USEPA 1998). En effet, le benzène inhalé est rapidement distribué via le sang à l'ensemble de l'organisme. Du fait de sa grande lipophilie, il se concentre dans la moelle osseuse et dans les tissus adipeux. Dans le foie, il est converti par oxydation enzymatique (cytochrome P450 2E1) en époxyde de benzène, qui subit ensuite un réarrangement non enzymatique pour donner du phénol (Figure 2.2). D'autres réactions conduisent à la formation de métabolites réactifs comme le catéchol et le *p*-benzoquinone. L'époxyde de benzène serait responsable des dommages à la moelle osseuse. La toxicité des autres métabolites réactifs s'exerce par liaison covalente aux macromolécules cellulaires, inhibant la synthèse de l'ARN et bloquant ainsi l'hématopoïèse. La liaison avec l'ADN conduit à un effet mutagène s'exprimant par une leucémie et d'autres formes de cancer.

Les autres BTEX sont moins toxiques que le benzène en raison de la présence de chaînes aliphatiques latérales pouvant subir une oxydation enzymatique pour donner des produits qui sont plus facilement éliminés de l'organisme. Toutefois, une exposition massive au toluène entraîne un effet narcotique pouvant conduire au coma et l'inhalation de toluène de façon chronique provoque des dommages irréversibles au cerveau. Des expositions aux xylènes à des taux élevés même pendant de courtes périodes de temps peuvent occasionner des problèmes pulmonaires, des pertes de mémoire, des altérations

du fonctionnement du foie et des reins. Quant à l'éthylbenzène, il présente des effets nocifs sur le système nerveux central et son ingestion peut entraîner une pneumopathie.

Par ailleurs, à partir de 0,15 ppm, l'ozone troposphérique résultant des réactions photochimiques des BTEX atmosphériques exerce un effet néfaste sur la santé humaine. En effet, il pénètre facilement jusqu'aux voies respiratoires les plus fines et provoque de la toux, des irritations oculaires et une baisse de la fonction pulmonaire (Manahan, 2005).

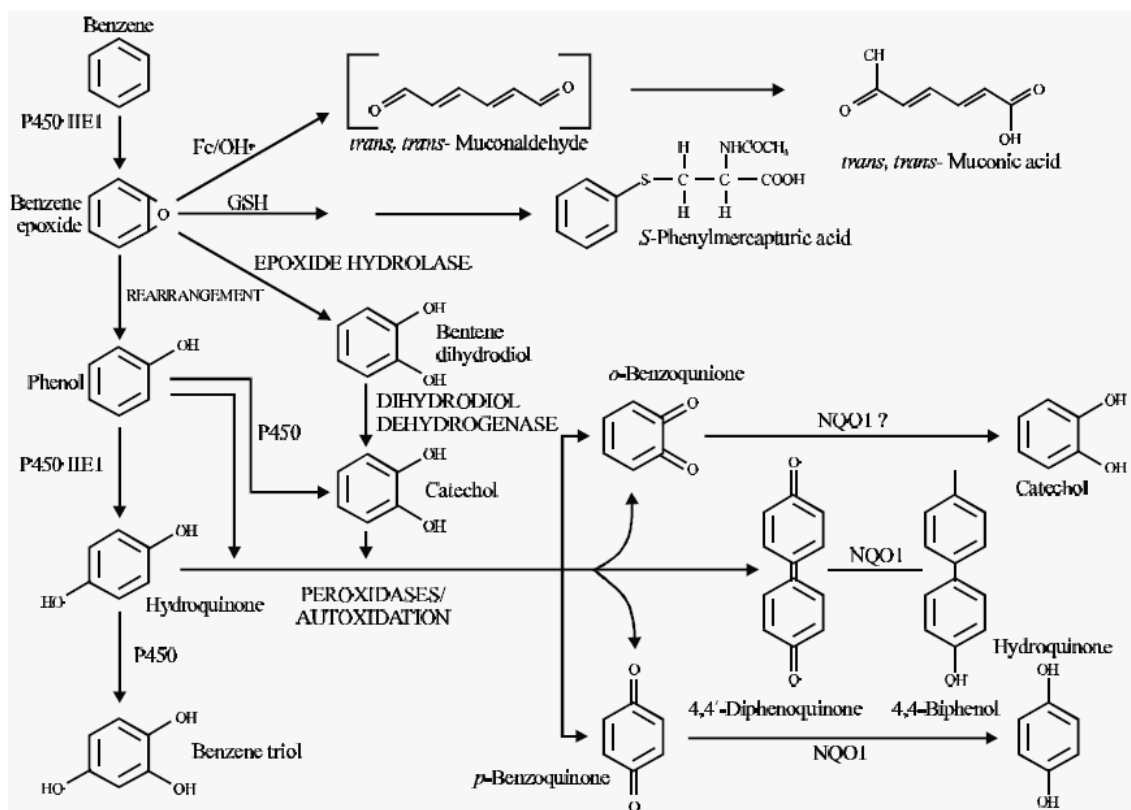


Figure 2.2—Conversion du benzène dans l'organisme (USEPA, 1998)

2.5. Qualité de l'air ambiant et réglementations sur les BTEX

Compte tenu des propriétés toxiques des BTEX, leur suivi est réglementé et leurs normes de qualité de l'air ambiant sont établies dans plusieurs pays. Les normes environnementales pour les BTEX varient d'une région à l'autre et d'un pays à l'autre. Même au sein des Fédérations, ces normes varient d'un État ou d'une province à l'autre. Dans les pays de l'Union Européenne, par exemple, la norme de qualité de l'air ambiant pour le benzène est présentement de $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ basée sur une moyenne annuelle. Au Canada, le critère de qualité de l'air pour le benzène est de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ basé sur une moyenne de 24 h dans la province de Québec (Walsh et Bouchard, 2002) et de $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ basé sur 1 h en Alberta (Alberta Environment, 2003). Au Royaume-Uni, la norme de qualité de l'air pour le benzène est de $16,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle avec un objectif, à atteindre le 31 décembre 2010, de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Angleterre et au Pays de Galles et de $3,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Écosse et en Irlande du Nord (UKPIA, 2003).

2.6. Problématique analytique liée aux BTEX

La principale difficulté de la mesure des BTEX dans l'air ambiant résulte du fait qu'ils s'y retrouvent à l'état de traces, de l'ordre du $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO, 1993). Leur détection nécessite par conséquent des techniques sensibles et sélectives. La solution de mesure courante comporte un prélèvement d'une durée relativement longue selon la technique d'analyse et les concentrations attendues, ainsi qu'une étape de préconcentration permettant d'augmenter la concentration de matière à analyser (Del-Gratta *et al.*, 2000).

2.7. Méthodes classiques d'analyse des BTEX

Les différentes méthodes analytiques couramment utilisées pour la détermination des BTEX dans l'air ambiant comprennent deux étapes principales : l'échantillonnage et l'analyse des échantillons. Une liste non exhaustive des méthodes courantes de prélèvement et d'analyse est présentée dans les paragraphes 2.7.1 et 2.7.2.

2.7.1. Échantillonnage

Plusieurs procédures d'échantillonnage sont possibles selon que la méthode d'analyse est statique (mesures ponctuelles) ou dynamique (mesure en continu).

2.7.1.1. *Microextraction en phase solide (SPME)*

La SPME est une technique de préconcentration introduite par Arthur et Pawliszyn (1990). Elle consiste à exposer l'air ambiant à échantillonner à une phase stationnaire supportée par une fibre de silice. La quantité d'analyte extrait dépend du type de fibre et est proportionnelle à la concentration d'analytes d'intérêt dans l'air. Les fibres de polydiméthylsiloxane sont couramment utilisées pour l'analyse des BTEX dans l'air ambiant (Tumbiolo *et al.*, 2004; 2005; Tang et Isacson, 2005). La durée de l'échantillonnage par SPME peut atteindre 1 h.

2.7.1.2. *Prélèvement sur support d'adsorbant*

Cette technique est réalisée par piégeage des composés sur support solide soit par pompage actif d'un volume de l'air à échantillonner à travers des cartouches d'adsorbants spécifiques (Figure 2.3), soit par diffusion passive à l'aide de tubes adsorbants axiaux de type Perkin Elmer (Figure 2.4) ou de tubes adsorbants radiaux de type Radiello (Figure 2.5).

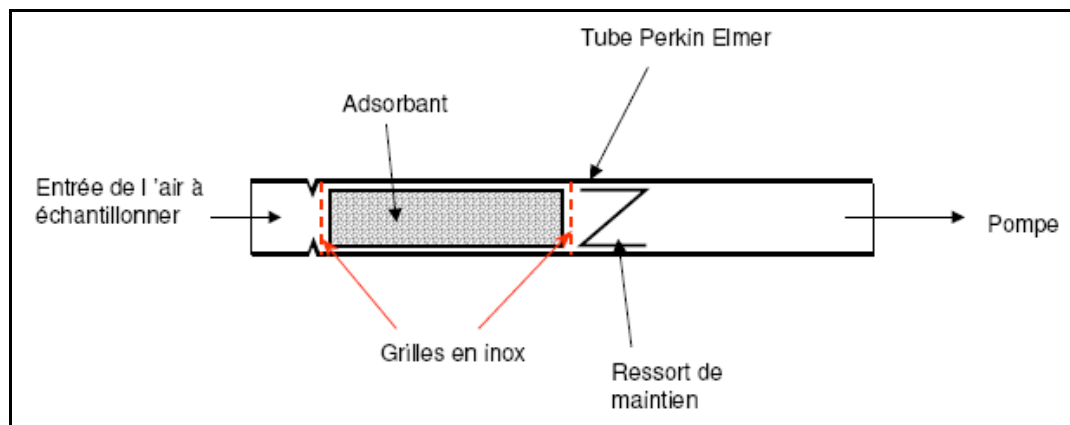


Figure 2.3–Principe du tube actif (Del-Gratta *et al.*, 2000)

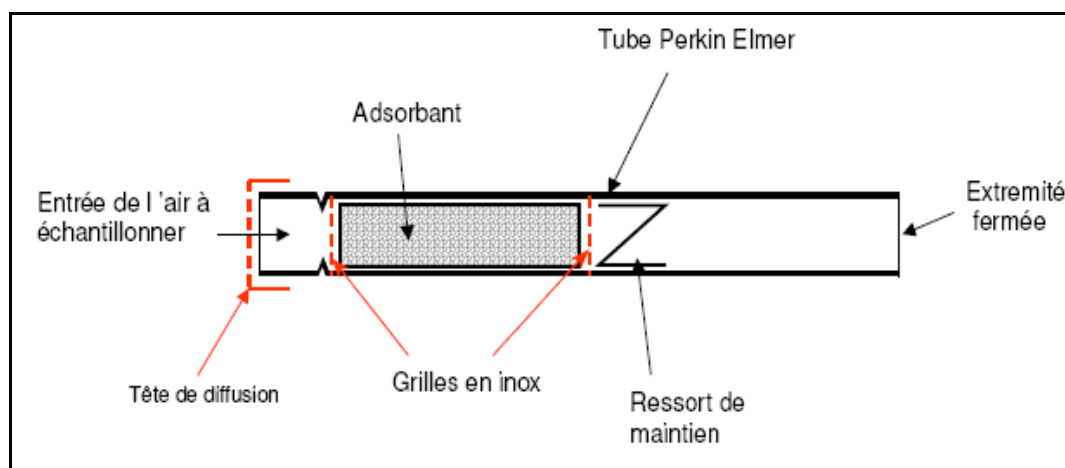


Figure 2.4–Principe du tube passif axial (Del-Gratta *et al.*, 2000)

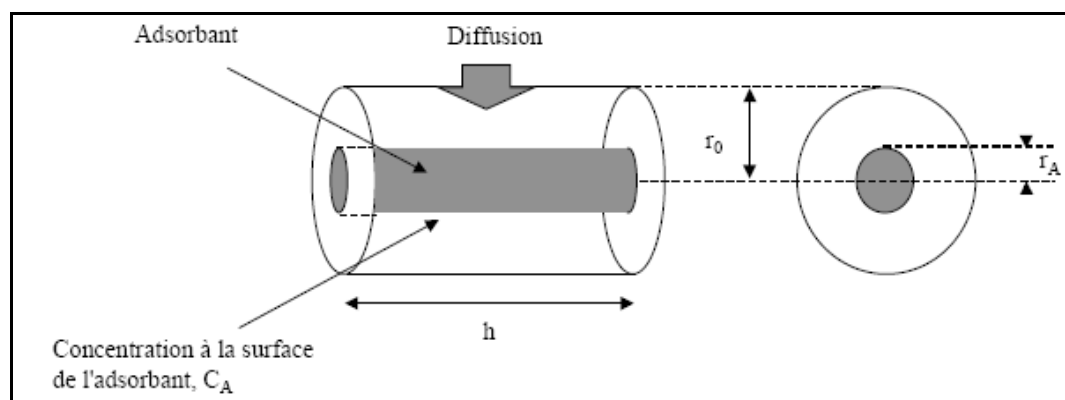


Figure 2.5–Principe du tube passif radial (Del-Gratta *et al.*, 2000)

En hygiène professionnelle, le charbon actif est couramment utilisé comme adsorbant pour les BTEX (Del-Gratta *et al.*, 2000). Les Figures 2.6 et 2.7 présentent un exemple de tube d'adsorbant et de badge d'adsorbant utilisé en milieu de travail.

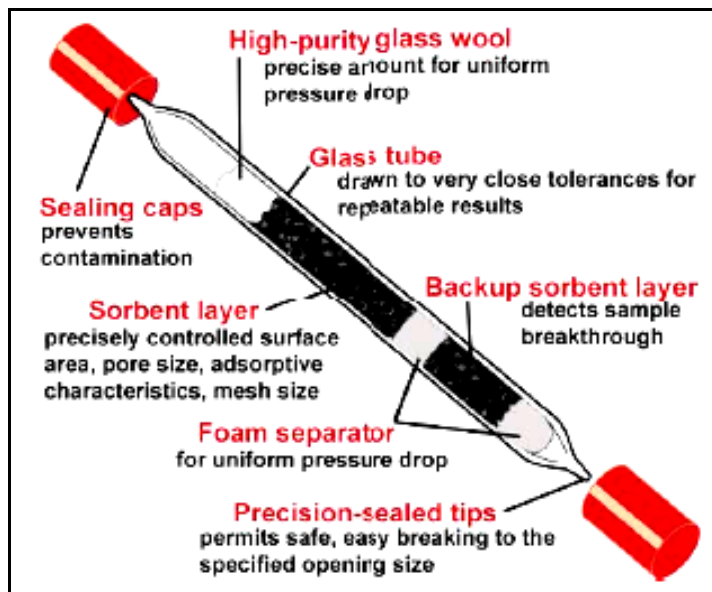


Figure 2.6–Tube d'adsorbant (Del-Gratta *et al.*, 2000)

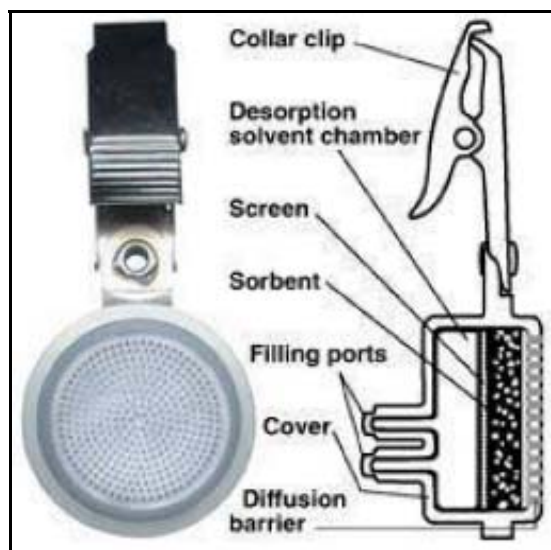


Figure 2.7–Badge d'adsorbant (Del-Gratta *et al.*, 2000)

Le prélèvement actif sur cartouches est mis en œuvre grâce à un système automatique tel que le préleveur UMEG (Organisme Allemand pour le contrôle de l'environnement) illustré sur la Figure 2.8. Dépendamment des concentrations attendues, la durée de l'échantillonnage actif peut atteindre 1 jour. Pour les concentrations de BTEX couramment mesurées dans l'air ambiant, la durée du prélèvement passif (Figure 2.9) peut varier de 7 à 15 jours pour les tubes adsorbants axiaux et de 1 à 7 jours pour les tubes adsorbants radiaux (Del Gratta *et al.*, 2000).

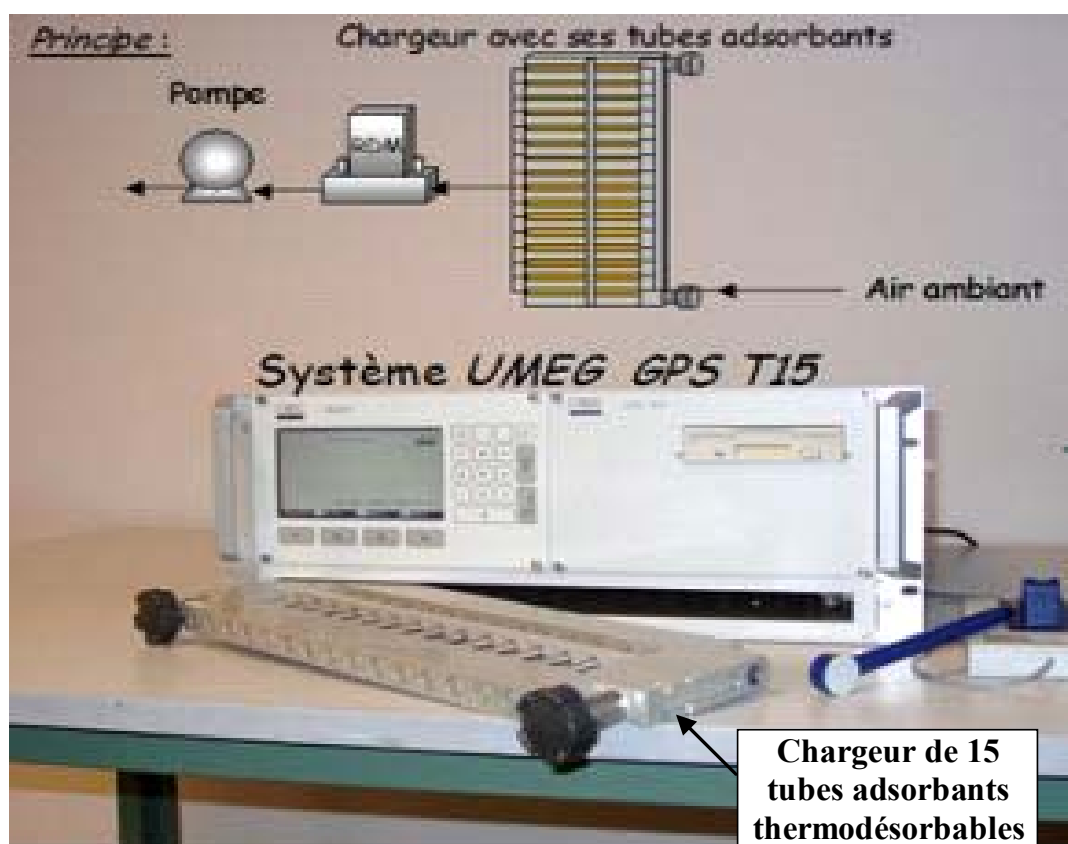


Figure 2.8–Préleveur actif UMEG GPS T15 (ASQAB, 2007)

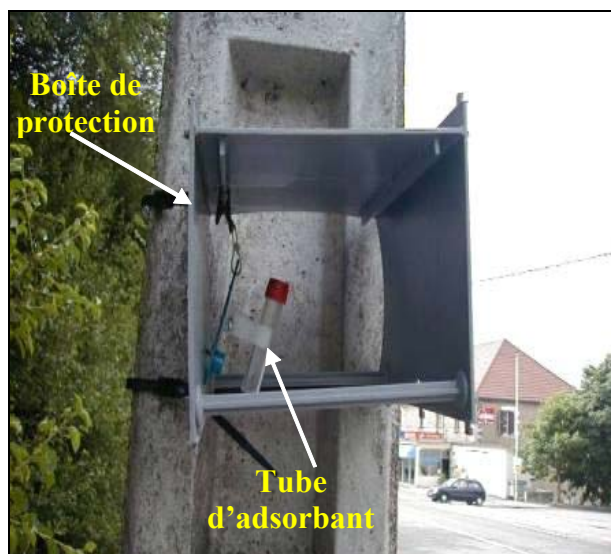


Figure 2.9–Échantillonneur passif (ASQAB, 2007)

2.7.1.3. Prélèvement dans un canister

Un canister (Figure 2.10) comporte une enceinte sous vide surmontée d'une électrovanne programmable qui commande l'ouverture et la fermeture ainsi qu'un système de régulation du débit «veriflow» qui assure l'échantillonnage de l'air brut à un débit constant jusqu'à l'obtention d'une pression proche de la pression atmosphérique. La durée du prélèvement au moyen d'un canister peut atteindre 1 jour.

2.7.1.4. Prélèvement automatique

Le prélèvement est réalisé de façon automatique à l'entrée des systèmes analytiques en continu, tels que les analyseurs de BTEX GC portables et les analyseurs GC on-line, à l'aide de dispositifs d'introduction d'échantillons comme les vannes d'échantillonnage, rotatives ou à piston, à commande pneumatique ou électromagnétique. Ces techniques sont décrites par Axelrod et Lodge (1976), et Del Gratta *et al.* (2000).

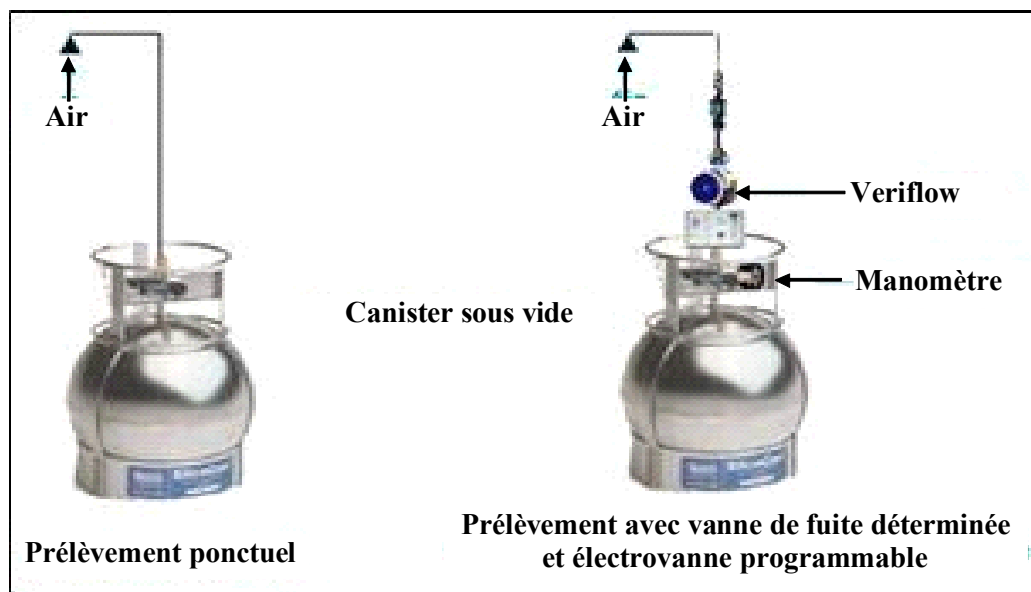


Figure 2.10–Principe du canister (ASQAB, 2007)

2.7.2. Analyse

Quelque soit la technique d'échantillonnage utilisée, l'analyse comprend généralement la désorption des composés, leur préconcentration (excepté pour la SPME), leur séparation puis leur détection.

2.7.2.1. Désorption et préconcentration

Au laboratoire, les BTEX adsorbés sur les fibres de polydiméthylsiloxane par SPME sont désorbés thermiquement dans l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse (GC). Dans le cas des tubes d'adsorbants, les BTEX sont d'abord désorbés thermiquement puis préconcentrés à froid sur un piège, en général rempli d'un ou de plusieurs adsorbants. Lorsqu'un canister est utilisé, soit on procède à la concentration sur un tube d'adsorbant suivie d'une désorption thermique, soit on introduit l'air directement par pompage au travers du piège froid du préconcentrateur tel qu'illustré à la Figure 2.11. Les BTEX ainsi piégés sont ensuite transférés dans le système de séparation GC par désorption flash-piège sous le balayage d'un gaz vecteur.

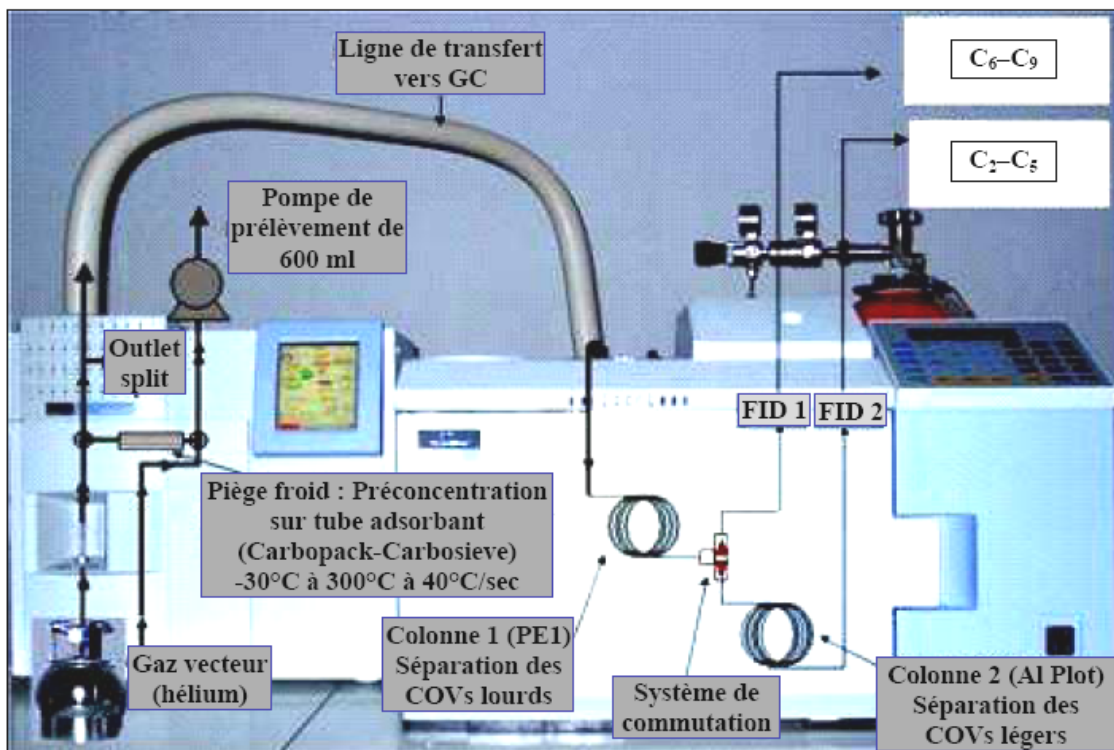


Figure 2.11—Principe de l'analyse d'un canister par GC/FID (ASQAB, 2007)

2.7.2.2. Séparation chromatographique et détection

Les BTEX désorbés et préconcentrés sont ensuite séparés par chromatographie en phase gazeuse (GC), généralement capillaire apolaire, puis détectés. La détection est réalisée soit par un détecteur à ionisation de flamme (FID) ou un détecteur à photoionisation (PID) (WHO, 1993), soit par un spectromètre de masse en mode simple (MS) (Yassaa *et al.*, 2006) ou en tandem (MS/MS) (Chen *et al.*, 2002). Le spectromètre de masse est sélectif, car il permet d'identifier les BTEX à l'aide de leur rapport m/z et de leur temps de rétention, mais avec les détecteurs FID et PID l'identification est basée uniquement sur le temps de rétention des composés dans la colonne chromatographique en comparant avec des étalons.

Dépendamment du volume d'air échantillonné, ces méthodes basées sur la séparation chromatographique des composés permettent d'atteindre des limites de détection basses. Les limites de quantification sont généralement de l'ordre de $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour des durées de prélèvement de 7 jours (Del Gratta *et al.*, 2000).

2.7.2.3. Analyseurs GC portables et GC on-line

Les analyseurs de BTEX GC portables (Figure 2.12) intègrent un dispositif d'aspiration et de préconcentration, une colonne chromatographique, un ou deux détecteurs à ionisation de flamme et/ou à photoionisation et une mémoire de stockage des données. Leur limite de détection est de l'ordre de $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Skov *et al.*, 2001).



Figure 2.12—Analyseur de BTEX GC portable PetroPRO de Photovac

Quant aux analyseurs de BTEX GC on-line (Figure 2.13), ce sont des appareils de laboratoire automatisés qui sont installés dans des stations fixes pour fin de surveillance environnementale. Ces appareils comportent un dispositif de prélèvement, un préconcentrateur, une ou deux colonnes chromatographiques et un détecteur FID. Ils sont connectés à une station d'acquisition informatique qui entrepose les données. Le principe général de fonctionnement est illustré par le schéma sur la Figure 2.14. La technique consiste à échantillonner l'air à travers un système d'un à trois tubes d'adsorbants sélectifs. Ensuite la valve pneumatique qui était en position de

prélèvement passe en position d'injection dans laquelle le tube d'échantillon est inséré dans le circuit du gaz vecteur. Les analytes sont alors désorbés thermiquement puis introduits dans la colonne analytique pour séparation chromatographique. La détection est réalisée par FID. Pendant la désorption et la séparation des analytes, un nouvel échantillonnage s'exécute simultanément; ce qui permet des mesures quasi-continues. La limite de détection de ses analyseurs est de l'ordre de $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Skov *et al.*, 2001).

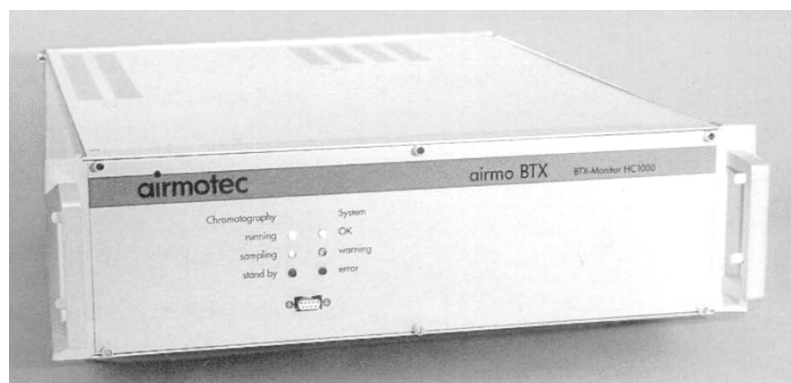


Figure 2.13—Analyseur de BTEX GC on-line Airmo BTX de Airmotec

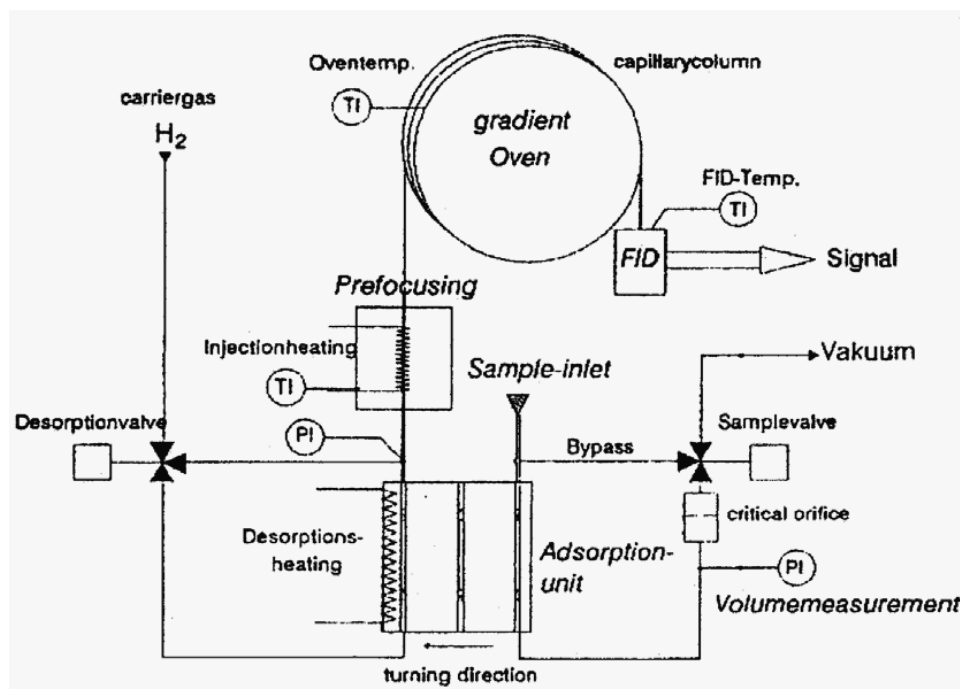


Figure 2.14—Principe général de l'analyseur de BTEX GC on-line

2.8. Conclusion et approche envisagée

Les délais occasionnés par le prélèvement, le transport et le traitement des échantillons avant l'analyse constituent des facteurs limitants qui rendent les techniques hors-sites basées sur la GC inappropriées pour effectuer le monitoring des BTEX ambiants dans des situations d'urgence ou pour réaliser la surveillance continue des impacts des sources de ces substances toxiques (chantiers, procédés, trafic routier, etc.). Par ailleurs, ces méthodes mesurent le niveau moyen des composés sur une période de temps plus ou moins longue, mais ne permettent pas d'obtenir des informations sur la variation spatiale et temporelle de leur concentration. De plus, lorsque le taux des COVs ambiants est approximativement au-dessus de $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$, les cartouches d'adsorbants deviennent surchargées et les niveaux de BTEX sont sous-évalués (Chen *et al.*, 2002).

Quant aux systèmes analytiques GC en continu, ils donnent en réalité des mesures espacées d'un quart d'heure à 1 h à cause de la durée de l'échantillonnage et de l'analyse (Del-Gratta *et al.*, 2000; Konrad et Volz-Thomas, 2000). Par ailleurs, ces analyseurs ne permettent de mesurer les BTEX qu'en un seul point car leur coût élevé ne favorise pas l'installation à plusieurs points de mesure. Ils n'offrent donc pas la possibilité de couvrir une large zone géographique et ainsi d'atteindre un niveau d'information élevé sur la répartition spatiale ou la dispersion de ces polluants.

Dans le but de développer une méthode d'analyse qui permettrait de supprimer les délais inhérents aux méthodes classiques d'analyse des BTEX dans l'air ambiant, cette thèse propose une approche basée sur la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) directe couplée avec une source d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI). En effet, la surveillance des BTEX avec pour objectif de réagir quasi-instantanément à la présence de ces substances toxiques nécessite un système analytique capable de les détecter à l'état de traces, avec un temps de réponse de l'ordre de la seconde et en les distinguant des autres COVs éventuellement présents. La MS/MS constitue une méthode de choix pour effectuer une telle surveillance en raison de sa grande sensibilité,

sa sélectivité, son exactitude et sa rapidité. La MS est une technique analytique dont le principe consiste à produire en phase gazeuse des ions de l'analyte d'intérêt à partir de l'échantillon, à séparer ces ions selon leur ratio masse-sur-charge (m/z), à les détecter et à exprimer leur abondance relative versus leur ratio m/z sous forme de spectre de masse. Tous ces processus sont des phénomènes extrêmement rapides qui confèrent à la MS une propension à analyser les échantillons et à fournir les résultats avec une grande rapidité. La MS/MS utilise au moins deux étapes d'analyse de masse en détectant sélectivement la fragmentation d'un ion particulier dans un mélange d'ions, ce qui permet une détection hautement spécifique et sensible du composé d'intérêt. D'autre part, une source APCI est idéale pour développer une méthode d'analyse de l'air en temps réel, car elle permet d'échantillonner l'air directement dans la source sans avoir besoin de prendre des précautions particulières en ce qui concerne la pression dans le spectromètre de masse. De plus, la fréquence de collision élevée sous conditions atmosphériques augmente l'efficacité de l'ionisation APCI des composés organiques. Ces avantages technologiques justifient le choix de la méthode APCI-MS/MS directe pour réaliser le présent projet. La technique consiste à introduire l'échantillon d'air directement dans la source APCI où les analytes seront ionisés puis transférés dans l'analyseur de masse pour leur séparation, fragmentation et détection.

**CHAPITRE 3. GÉNÉRALITÉS SUR LES SILOXANES
D4 ET D5 ET LEURS MÉTHODES ANALYTIQUES
CLASSIQUES**

3.1. Structure et propriétés physico-chimiques de D4 et D5

L'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4) et le décaméthylcyclopentasiloxane (D5) appartiennent au groupe des silicones dont la structure comporte des liaisons Si-O avec des méthyles liés au silicium. Leur structure est présentée dans la Figure 3.1.

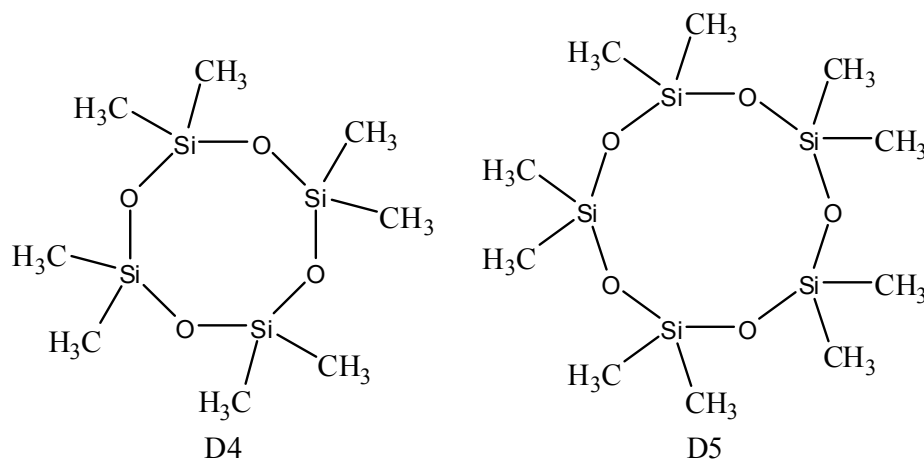


Figure 3.1–Structure de D4 et D5

À température ambiante et sous pression atmosphérique normale, le D4 et le D5 sont des liquides visqueux clairs (Kaj *et al.*, 2005). Leurs principales propriétés physico-chimiques sont présentées dans le Tableau 3.1. Ces composés sont caractérisés par une solubilité dans l'eau très faible, une tension de vapeur relativement élevée et un coefficient de partage du carbone organique faible. Ainsi, le D4 et le D5 sont des composés volatils qui ne tendent pas à s'adsorber sur la matière organique du sol.

Tableau 3.1–Propriétés physico-chimiques des siloxanes D4 et D5^{a,b}

Tableau 2.1: Prpriétés physico-chimiques des BTEX, du D4 et du D5					
Composés	Solubilité dans l'eau (g/L)	Tension de vapeur (mm Hg)	Masse moléculaire (uma)	Coefficient de partage Log K_{oc}	Température de vaporisation (°C)
D4	$0,9 \times 10^{-3}$	1	296,6	4,5	176
D5	$0,2 \times 10^{-3}$	0,2	370,8	5,2	211

^aKaj *et al.*, 2005; ^bDewil *et al.*, 2007

3.2. Sources d'émission et voies de dégradation de D4 et D5

Le D4 et le D5 présents dans l'environnement sont d'origines anthropiques et industrielles. Ils sont largement utilisés comme solvants dans les processus industriels et dans une grande variété de produits de consommation en remplacement des COVs précurseurs d'ozone troposphérique. Leurs principaux champs d'application incluent par exemples les déodorants, les antisudorifiques, les additifs à l'essence, les médicaments, les shampoings médicamenteux, les écrans solaires, les produits de nettoyage et les matériaux de construction. Ils sont également utilisés dans la production alimentaire (voir Figure 3.2). Leur émission dans l'environnement a lieu principalement pendant les procédés industriels et pendant l'utilisation de produits de soins personnels. Muller *et al.* (1995) et Brooke *et al.* (2008) ont montré que les siloxanes D4 et D5 utilisés dans les produits de consommation sont principalement libérés directement dans l'atmosphère et seul 3% environ de ces composés sont recueillis dans les systèmes municipaux d'eaux usées.

Dans l'atmosphère, les siloxanes D4 et D5 en phase vapeur se dégradent principalement par des réactions photochimiques en réagissant avec les radicaux hydroxyles (Hobson *et al.*, 1997; Whelan *et al.*, 2004). Le temps de demi-vie des réactions avec les radicaux hydroxyles dans l'air est estimé à 13 jours pour le D4, basé sur une constante de vitesse de $1,01 \times 10^{-12}$ cu cm/molécule-sec à 25 °C, et à 11 jours pour le D5, basé sur $1,55 \times 10^{-12}$ cu cm/molécule-sec à 25 °C (National Library of Medicine, 2009).

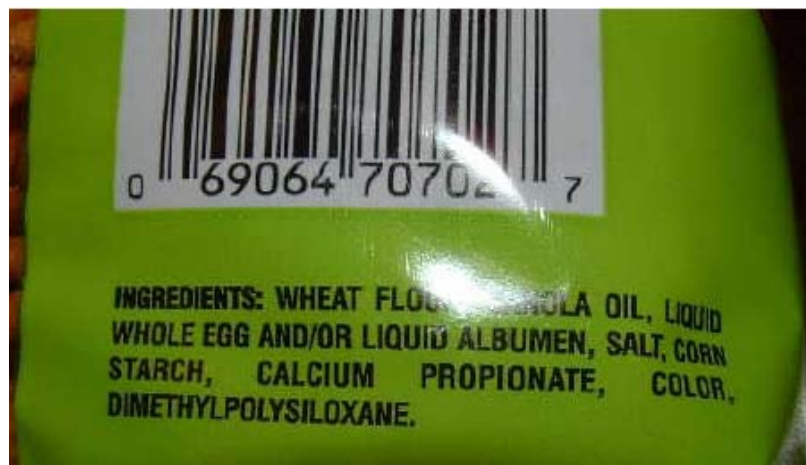


Figure 3.2–Photographies d’un emballage de nouilles frites montrant la présence de polysiloxanes sur la liste des ingrédients

3.3. Impacts de D4 et D5 sur l'environnement

Plusieurs études sur la chimie atmosphérique des siloxanes ont démontré que bien que le D4 et le D5 émis dans l'atmosphère se dégradent par des réactions photochimiques, ces composés ne contribuent pas significativement à la formation d'ozone troposphérique (Atkison, 1991; Sommerlade *et al.*, 1993). Le mécanisme général de dégradation proposé par Dewil *et al.* (2006) est illustré sur la Figure 3.3. Selon ces auteurs, les siloxanes dans l'atmosphère réagissent initialement avec les radicaux HO[•] en formant un radical silico-méthyle (Si-CH₂[•]) qui en présence d'O₂ se transforme en radical peroxyde (Si-CH₂OO[•]). Ce radical se transforme ensuite en donnant un intermédiaire oxycarboné (Si-O-CH₂-O[•]) puis un silane oxycarboné (Si-O-CH₂=O). Cette dernière structure instable est hydrolysée en silanol (Si-OH). Le processus se répète jusqu'au détachement de tous les radicaux méthyles des atomes de Si et la formation de silicates et de dioxyde de carbone, principal gaz à effet de serre produit par l'activité humaine. Peu d'études sont réalisées sur la chimie atmosphérique des D4 et D5 (Navea *et al.*, 2009).

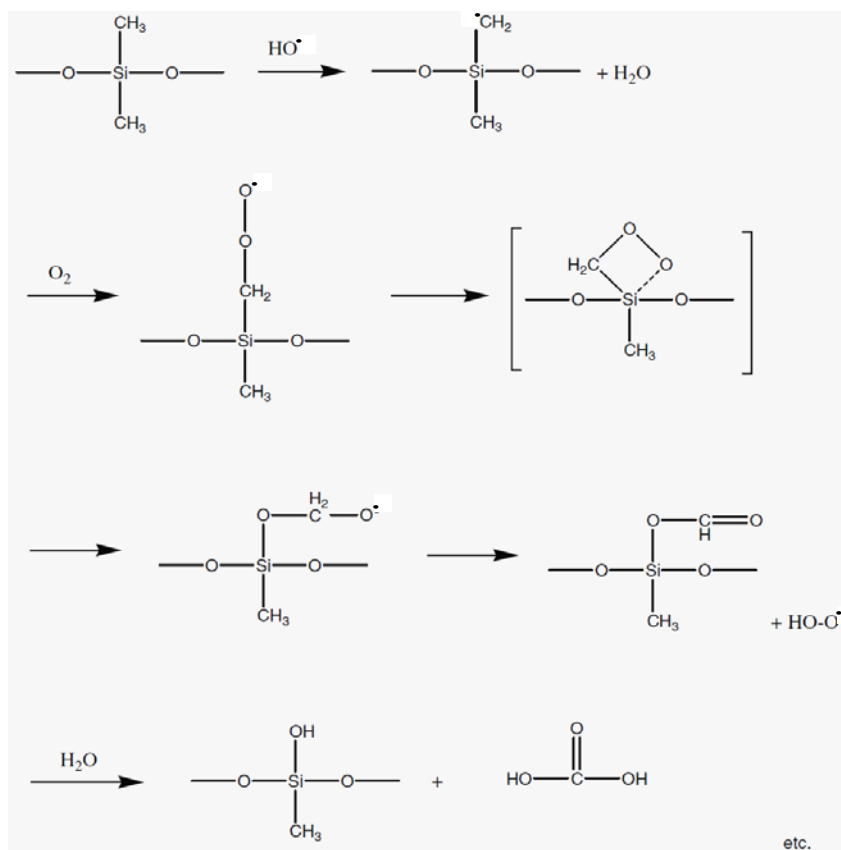


Figure 3.3–Dégradation des siloxanes dans l'atmosphère (Adapté de Dewil *et al.*, 2006)

Bien que le D4 et le D5 participent aux réactions d'hydrolyse selon la température et le pH du milieu, ils ne sont pas biodégradables (Atkinson, 1991; Parker *et al.*, 1999). De plus leur facteur de bioconcentration ($FBC = \frac{\text{Concentration dans l'organisme}}{\text{Concentration dans le milieu}}$), facteur qui permet d'établir la bioaccumulation d'une substance par un organisme vivant, est très élevé. Le FBC du D5 dans le poisson, par exemple, est estimé à 7060 L/kg. En se basant sur ces propriétés, Sparham *et al.* (2008) ont estimé que ces composés peuvent être classés comme des polluants organiques persistants (POP).

Par ailleurs, le D4 et le D5 contenus dans les produits de consommation déposés dans les sites d'enfouissement sanitaire se volatilisent durant la dégradation anaérobie de la matière organique et se retrouvent dans les biogaz formés. L'utilisation de biogaz d'enfouissement comme sources d'énergie renouvelable contribue aux initiatives visant à combattre le réchauffement climatique, mais la présence de D4 et D5 entrave ces bénéfices. Lors de la combustion d'un biogaz contenant ces siloxanes, il se forme des résidus de silice microcristalline abrasive qui peuvent causer des dommages sérieux et coûteux à l'équipement (McBean, 2008).

3.4. Impacts de D4 et D5 sur la santé

Il existe très peu de données sur la toxicologie de D4 et D5. Le consensus n'est pas encore établi dans la communauté scientifique sur la toxicité de ces substances. Certaines études résumées par Graiver *et al.* (2003) dans leur revue de littérature sur le devenir et les effets des silicones dans l'environnement, ont montré que ni les D4 et D5 ni leurs produits de dégradation n'exercent d'action toxique sur les organismes vivants. De faibles activités oestrogéniques ont été observées chez de jeunes rats par McKim *et al.* (2001) pour le D4. Une étude menée par Greve *et al.* (2008) en utilisant une approche de «référence croisée» basée sur la similitude des propriétés physico-chimiques et toxicologiques, suggère que les D4 et D5 exercent des effets critiques sur le foie et le poumon. Selon Environnement Canada et Santé Canada (Gazette, 2009), les D4 et D5 peuvent être persistants et une exposition de longue durée à certaines concentrations peut provoquer des effets nocifs sur les organismes aquatiques. Leur rapport d'étude d'impact ne précise pas les effets possibles.

3.5. Qualité de l'air ambiant et réglementations sur les D4 et D5

Les siloxanes D4 et D5 sont classés comme COVs non réactifs par l'USEPA et sont donc exemptés des réglementations sur le contrôle des COVs aux États-Unis (Muller *et al.*, 1995). Au Canada, le D4 et le D5 sont inscrits comme substances d'intérêt prioritaire pour l'environnement à l'annexe 1 de la Loi canadienne sur la protection de l'environnement 1999 (Gazette, 2009). Cette inscription vise à réglementer leur concentration dans les produits ainsi que leur quantité rejetée dans l'environnement par les eaux usées industrielles.

3.6. Méthodes classiques d'analyse de D4 et D5

Les méthodes couramment utilisées pour déterminer le D4 et le D5 dans l'air et les biogaz comprennent généralement les étapes d'échantillonnage, d'extraction, de séparation et de détection. Les échantillons sont couramment collectés soit par pompage de la matrice à travers des tubes d'adsorbants (Tenax) sur lesquels les analytes sont adsorbés, soit au moyen d'un canister. Les analytes sont ensuite extraits de l'adsorbant en utilisant un solvant approprié (hexane, cyclohexane, chloroforme) puis l'extrait organique est analysé le plus souvent par GC/FID (Huppmann *et al.*, 1996) ou par GC/MS couplée avec une source d'ionisation électronique (EI) (Hirner *et al.*, 2003). Ces méthodes basées sur la GC permettent d'atteindre des limites de détection de l'ordre de 1 mg/m³ dans le biogaz (Popat et Deshusses, 2008).

La méthode GC/FID n'est pas sélective pour les D4 et D5 dans la mesure où tout composé contenant du carbone peut être détecté par FID. Compte tenu de la composition complexe particulière de l'air et des biogaz, l'identification et la quantification de ces siloxanes par GC/FID demeurent donc difficiles. Les substances qui pourraient co-éluer avec le D4 ou le D5 entraîneraient une fausse identification positive de ces composés, ce qui conduirait à un biais important dans leur quantification.

L'exactitude des méthodes GC/FID et GC/EI-MS est vulnérable en raison de l'existence d'un potentiel de contamination ou de perte d'analytes lors de l'entreposage, de l'extraction et de la préparation de l'échantillon, et d'un potentiel important de contamination en provenance des composants du GC tels que les septa et la phase stationnaire généralement fabriquée à base de polysiloxanes (Varaprath *et al.*, 2006). De plus en GC/EI-MS, l'identification structurale de ces composés est sujette à une ambiguïté due au fait que les caractéristiques de fragmentation EI des siloxanes et celles des siloxanediols possédant le même nombre d'atomes de silicium sont identiques. Les spectres de masse EI du D4 et du D5 sont essentiellement identiques respectivement à ceux de l'octaméthyltétrasiloxanediol et du décacméthylpentasiloxanediol (Figures 3.4, 3.5).

3.7. Conclusion et approche envisagée

Tous ces artéfacts inhérents aux méthodes classiques d'analyse des D4 et D5 dans l'air et les biogaz peuvent être sources d'erreurs systématiques dans les analyses qualitatives et quantitatives de ces composés. Dans le but de développer une méthode d'analyse qui permettrait de supprimer ces sources de contamination et d'interférences, la présente thèse propose une approche basée sur l'analyse directe des D4 et D5 dans la phase gazeuse sans étapes d'extraction et de séparation chromatographique préalables. La méthode APCI-MS/MS directe décrite au paragraphe 2.8 est toute appropriée pour effectuer une telle analyse. D'une part, l'instrument admet l'échantillonnage direct de matrices gazeuses, et d'autre part, APCI est une technique d'ionisation douce qui produit généralement des molécules protonées ou des ions moléculaires d'analytes avec peu ou pas de fragmentation. Puisque le D4, le D5, l'octaméthyltétrasiloxanediol et le décacméthylpentasiloxanediol possèdent des masses différentes, il serait raisonnable de s'attendre à ce que ces composés donnent des ions distincts sous les conditions APCI. La méthode APCI-MS/MS pourrait donc permettre d'atteindre un degré de certitude très élevé en ce qui concerne l'identification structurale des D4 et D5.

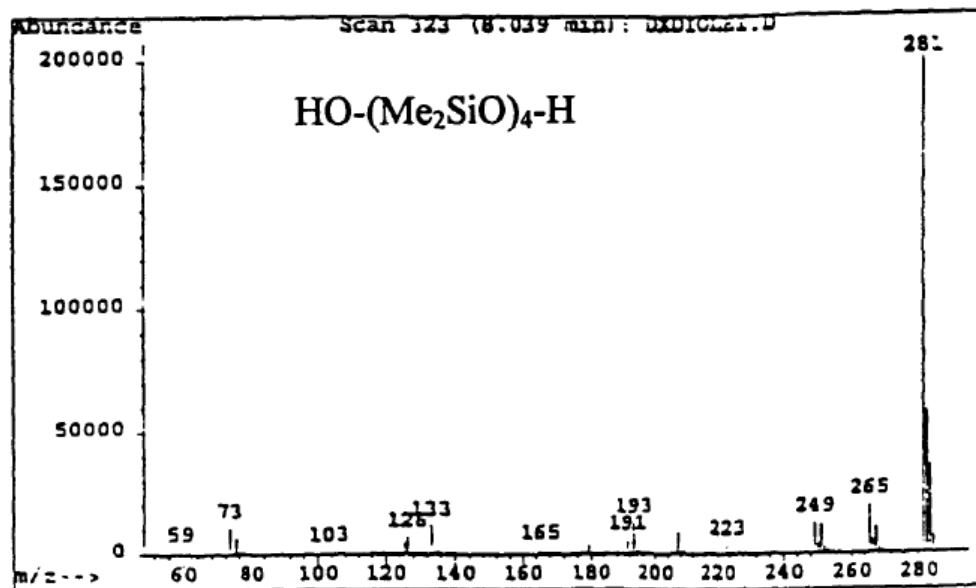
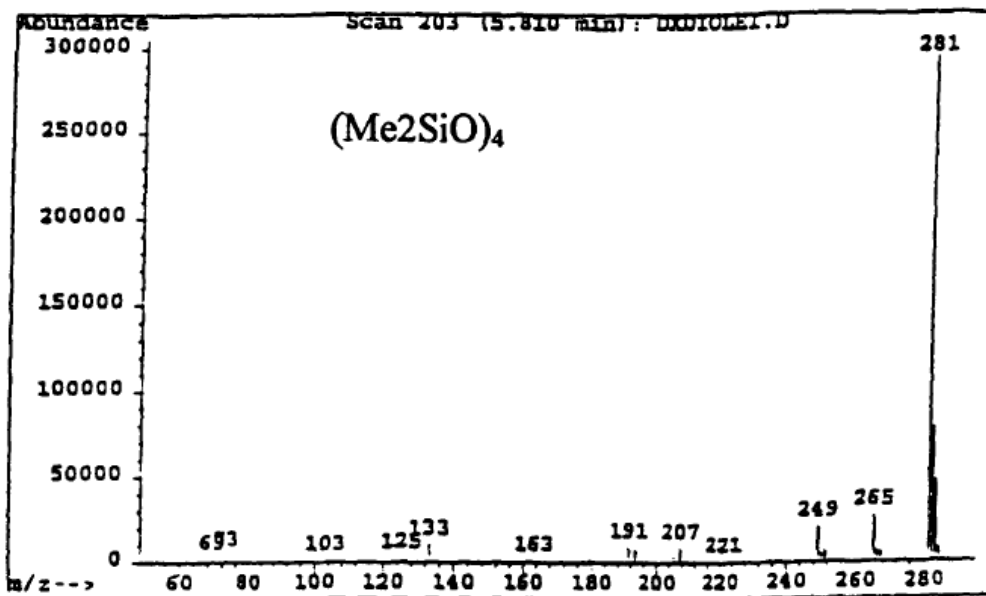


Figure 3.4—Spectre de masse EI du D4 ((Me₂SiO)₄) et de l'octaméthyltétrasiloxanediol (HO(Me₂SiO)₄H) (Varaprath et Lehmann, 1997)

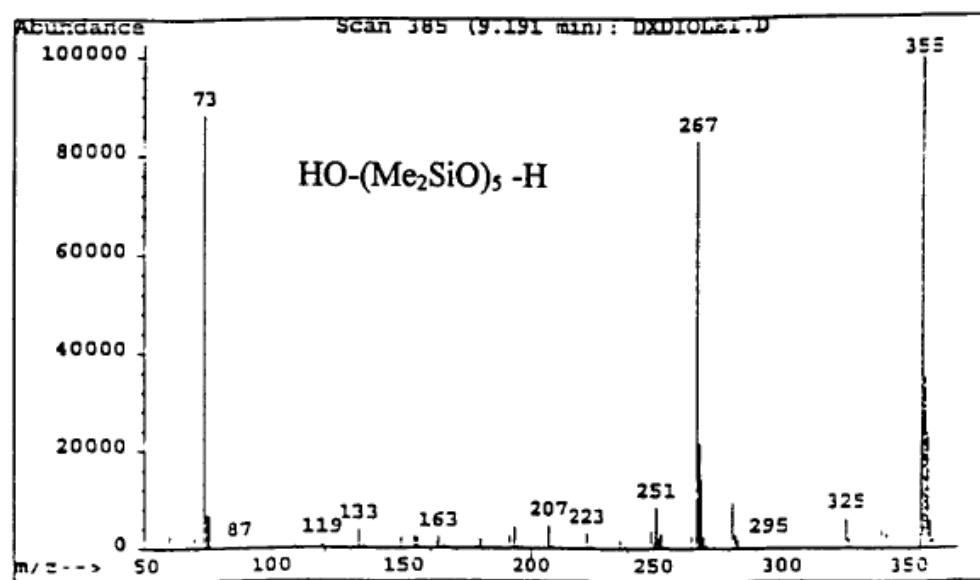
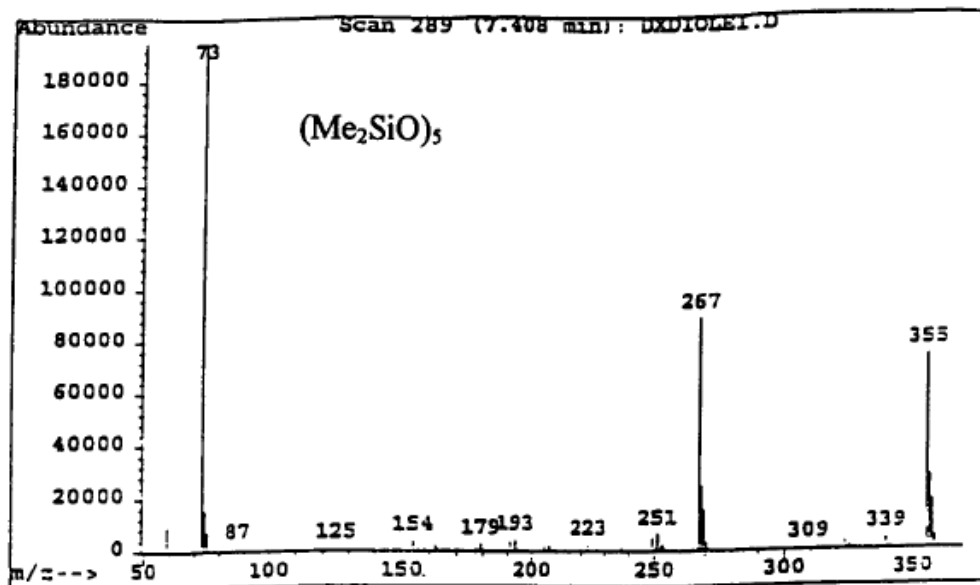


Figure 3.5—Spectre de masse EI du D5 $(\text{Me}_2\text{SiO})_5$ et du décáméthylpentasiloxanediol $(\text{HO}(\text{Me}_2\text{SiO})_5\text{H})$ (Varaprath et Lehmann, 1997)

**CHAPITRE 4. RÉFLEXION SUR LES MÉTHODES
DISPONIBLES POUR L'ANALYSE EN TEMPS RÉEL
DES COV_s DANS L'AIR**

Basé sur :

**ARTICLE I: Real-time continuous monitoring methods for
airborne VOCs**

Publié dans *Trends in Analytical Chemistry*, **2007**, 26, 931–940.

Reproduit avec la permission d'Elsevier, © 2007.

Real-time continuous monitoring methods for airborne VOCs

Koffi Badjagbo^{1,2}, Serge Moore², Sébastien Sauvé^{1,*}

¹Department of Chemistry, Université de Montréal, CP 6128 Centre-ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3J7

²Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Laval, Québec, Canada

*Corresponding author: Tel.: +1 514 343 6749; Fax: +1 514 343 7586

Abstract

Several volatile organic compounds (VOCs) have adverse health effects and contribute to reactions promoting photochemical smog. The estimated world-wide average emissions of VOCs are about 1809 million tons/year. This overview focuses on the most commonly used methods for real-time monitoring of VOCs in ambient air, including differential optical absorption spectroscopy (limit of detection (LOD) $\sim 2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$), low-pressure chemical ionization/tandem mass spectrometry (MS^2) (LOD $\sim 2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$), atmospheric pressure chemical ionization/ MS^2 (LOD $\sim 38.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and proton-transfer reaction MS (LOD $\sim 0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Finally, we present the results from some comparative studies of atmospheric aromatic hydrocarbon measurements involving real-time monitoring methods and gas chromatography-related conventional techniques.

Keywords: Ambient air monitoring; BTEX; Real-time analysis; Sampling; TAGA; Trace atmospheric gas analyzer; VOC; Volatile organic compound

4.1. Introduction

Large quantities of volatile organic compounds (VOCs), including carbonyl compounds and hydrocarbons (e.g., benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes (BTEX), styrene, naphthalene and chlorobenzene) are emitted into the atmosphere from biogenic and anthropogenic sources. VOCs are widely present in petroleum products, gasoline, coal tar and charcoal (Atkinson, 2000). They are emitted in the atmosphere by the petrochemical industry, automobile exhaust, and gasoline evaporation and spillage (Yassaa *et al.*, 2006). The estimated world-wide average emissions of VOCs are about 1347 million tons (Mt)/year from biogenic sources and 462 Mt/year from anthropogenic sources (Atkinson, 2000). Ambient total concentration of airborne VOCs (155 species) in urban and suburban areas have been reported to be in the range 16.2–1033 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Lamb *et al.*, 2003; Carter and Germain, 2006). Some VOCs have toxic health effects depending on duration and levels of exposure, even at $\mu\text{g}/\text{m}^3$ concentrations (Cao and Hewitt, 1995; Shojania *et al.*, 1999) (e.g., exposure to BTEX at high levels can cause respiratory, neurological, genetic and excretory system damage (Kelly and Harder, 2003)). According to the World Health Organization (WHO) and the US Environmental Protection Agency (EPA), there is sufficient evidence from both human and animal studies to believe that some VOCs have carcinogenic and mutagenic effects on living organisms and human health. Moreover, the VOCs in urban air contribute significantly to smog-photochemical reactions, leading to ozone formation, and this tropospheric ozone is well-known for disrupting vital functions of plants (e.g., photosynthesis, growth and reproduction mechanisms (Atkinson, 2000)).

To protect public health and environmental quality, measurement of these toxic organic chemicals in ambient air is essential for early identification and quantification of environmental releases, especially for monitoring emergency situations, site-restoration projects and industrial processes. As reviewed by Cao and Hewitt (1995) and Skov *et al.* (2001), traditional analytical methods for measuring VOCs in ambient air involve the collection of samples with adsorbent cartridges or containers (e.g., canisters), which are then transported to a laboratory for analysis using the combination of gas

chromatography with either a flame ionization detection (GC-FID), photoionization detection (GC-PID) or mass spectrometry (MS) in single mode (GC-MS) or in tandem mode (GC-MS²). While these GC methods are particularly useful for low levels (Chen *et al.*, 2006), they are quite time consuming due to sampling, sample transportation, analyte desorption and preconcentration, chromatographic separation, detection and data transmission. Moreover, they give only a time-averaged response and no information is provided on spatial and temporal variations of concentration during sampling. These off-site techniques are generally not useful in emergency situations where fast response assessment is critical for minute-by-minute decisions that may have to be made (e.g., at a site of chemical spillage or chemical fire), especially when the public may be at risk due to exposure to high levels of hazardous VOCs. Some analytical approaches have therefore been developed to perform real-time continuous monitoring of airborne VOCs, allowing rapid and reliable evaluations of the dispersion of these compounds in potentially critical situations where an evacuation might be required.

One of the most commonly used on-site methods for continuous monitoring of airborne VOCs is differential optical absorption spectroscopy (DOAS), which was first described by Platt and co-workers (Platt *et al.*, 1979; Skov *et al.*, 2001). Sciex developed a low-pressure chemical ionization/MS² (LPCI-MS²) instrument for real-time monitoring of VOCs in ambient air (McLuckey *et al.*, 1988; Chen *et al.*, 2002; 2006). Earlier atmospheric pressure chemical ionization/MS² (APCI-MS²) was developed for monitoring airborne organic compounds, using either a triple quadrupole (QqQ) mass spectrometer (Sunner *et al.*, 1988) or an ion trap (IT) mass spectrometer (Mulligan *et al.*, 2006). Lindinger and co-workers (Lindinger *et al.*, 1998a; 1998b) implemented proton-transfer reaction MS (PTR-MS) for *in-situ* on-line monitoring of airborne VOCs.

In this article, we present a review of the techniques used most often for real-time continuous monitoring of airborne VOCs, including a brief description of applications and a comparison of the analytical performance. We describe continuous air sampling and commonly used monitoring strategies (e.g., direct sampling (DS)-MS, mobile laboratory units and portable on-site mass spectrometers), since these have been reviewed recently (Kotiaho, 1996; Wise *et al.*, 1997; Butcher, 2000). Finally, we present the results from some field campaigns of airborne VOC determination using real-time continuous monitoring methods and collocated conventional methods (e.g., GC-MS and GC-FID).

4.2. Continuous air sampling and monitoring strategies

4.2.1. Direct air sampling-mass spectrometry (DS-MS)

DS-MS is the most widely used method for continuous air sampling and monitoring of VOCs in ambient air (Wise *et al.*, 1997; Butcher, 2000). DS-MS involves introducing an air sample directly into a mass spectrometer without sample preparation or chromatographic separation prior to analysis by MS (Wise *et al.*, 1995; 1997). Analytical instruments based on DS-MS give near-instantaneous response to organics in the air sample, allowing real-time VOC analysis. An inlet system extracts and transfers the analytes from atmospheric pressure to the high vacuum inside the mass spectrometer, while an auxiliary pump is used to draw the air sample continuously to the inlet system (Butcher, 2000). The most commonly used inlet systems for DS-MS include capillary restrictors and polymer membranes (Wise *et al.*, 1997).

Capillary restrictors comprise 25-cm long, 100- μm , narrow-bore, deactivated, fused-silica tubing that extends from the atmosphere directly into the mass spectrometer ion source, restricting gas flow rate to 0.1–1 mL/min. DS-MS instrumentation based on membrane inlet is commonly referred to as membrane-introduction MS (MIMS). A thin synthetic membrane typically comprising silicone-based polymers allows passage of VOCs into the mass spectrometer ion source, while discriminating against the major components of air. Excellent reviews of DS-MS approaches that have been developed for real-time airborne VOCs analysis have been published, covering descriptions, applications, advantages and disadvantages of each technique (Kotiaho, 1996; Wise *et al.*, 1997; Butcher, 2000).

4.2.2. Mobile laboratory air monitoring

Several mobile laboratories equipped with GC-FID, GC-PID or GC-MS instruments have been developed for on-site field applications (e.g., the Syntech Spectras GC system Mobile Monitoring Facility is widely used across the United Kingdom). The simplicity of DS-MS systems, combined with the advances in MS, has facilitated the development of mobile laboratories capable of performing real-time, continuous monitoring of air quality. In fact, a mass spectrometer that has been equipped for field applications can be operated from a small van or a vehicle.

A very powerful field-able analytical instrument was manufactured by Sciex under the name TAGA (trace atmospheric gas analyzer) (Taylor *et al.*, 2000). The TAGA is a mobile unit intended for real-time monitoring of airborne pollutants, tracking down emission sources, identifying odors and supporting environmental emergencies (e.g., chemical spills and fires) (OMOE, 1998). Different models of mobile TAGA have been developed since 1980 and have been used for monitoring ambient-air VOCs in several situations described in this paper.

The first-generation TAGA (model 3000) was a single-quadrupole APCI-MS system equipped with a cryogenic vacuum pumping system. The second mobile TAGA (model 6000) with QqQ APCI-MS² technology was also equipped with a cryogenic vacuum pumping system. The latest model (TAGA IIe) is a QqQ LPCI-MS² system equipped with turbo-molecular vacuum pumps (Chen *et al.*, 2002; OMOE, 1997). The mobile TAGA coach also accommodates other essential equipment, including an air-inlet system, computers for automated control and data acquisition, a telescopic 10-m meteorological tower equipped with an anemometer used for recording wind speed and direction, and ambient air-temperature, roof-mounted air conditioners, generator, chemical-compound data banks, and communication systems used for quick transmission of results and consultation of external data banks (Karellas *et al.*, 2003).

The operation of the TAGA is based on MS² principles to identify and to quantify the airborne pollutants, including VOCs. A mobile TAGA unit uses a simple strategy for air monitoring. Upon arrival at an investigation site, the wind direction and speed are determined using the meteorological tower anemometer. Then, the background levels are determined, and calibrations for the target VOCs are performed upwind of the emission source. A direct-air sampling system is used to perform air monitoring at several locations by driving the mobile unit along roads adjacent to and around the site. Outside ambient air is sampled continuously through a port in the wall of the coach at a flow rate of 90 L/min directly into the ion source, where it is ionized and then transferred into the QqQ mass spectrometer for separation, fragmentation and detection. The remaining airflow is drawn through the air pump and vented from the coach. Information is recorded by the computer and includes instantaneous levels of ambient air target VOCs and minute-by-minute meteorological data (Chen *et al.*, 2002; 2006; Mickunas *et al.*, 1995).

4.2.3. Portable on-site mass spectrometers

Because of their high sensitivity, selectivity, speed and broad applicability, MS systems, particularly those that rely on MS², would be excellent candidates for portable instrumentation aimed at real-time airborne VOC analysis. Nevertheless, such an MS² system would still need to be smaller with reduced energy consumption.

Development of portable mass spectrometers started in the 1960s (Kotiaho, 1996). Many efforts have gone into miniaturization of mass analyzers, especially the ITs (Kornienko *et al.*, 1999a; Gao *et al.*, 2006; Tabert *et al.*, 2006). Several commercial portable instruments have been developed for on-site chemical hazard identification. Griffin Analytical Technologies Inc. has released a field-ready portable GC-MS instrument using a miniaturized cylindrical IT (CIT) mass analyzer. A portable GC-MS instrument based on a miniaturized linear quadrupole array has been developed by Inficon. Few direct-sampling miniature mass spectrometers capable of performing real-time continuous monitoring of VOCs in ambient air have been developed in recent years

(Mulligan *et al.*, 2006; Kornienko *et al.*, 1999a). MKS Instruments has developed a portable CIT mass spectrometer based on a helium leak detector. Portable instruments based on a miniaturized IT provide unit resolution, low method limits of detection (LODs) (e.g., 38.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for benzene), short analysis time (<5 sec), tandem MS capabilities and a mass range of about m/z 450, which is suitable for monitoring airborne VOCs (Mulligan *et al.*, 2006). The main limitation of miniature portable IT spectrometers is size-dependent due to losses in performance when compared to full-sized IT analyzers. Mass resolution degrades as the trap depth is reduced (Kornienko *et al.*, 1999a; Moxom *et al.*, 2002); sensitivity for the lower masses decreases and the dynamic range is shown to be reduced (Kornienko *et al.*, 1999b).

4.3. Real-time continuous monitoring methods

Table 4.1 summarizes the general properties of the analytical methods described in this review.

Table 4.1—Summary of the general properties of methods for real-time measurements of VOCs (e.g., benzene) in ambient air

Methods	Time resolution	Limit of detection ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Advantages	Disadvantages
^{a,b} DOAS	60 sec	2.6	No requirement of processing for data acquisition. Measurement of mixing ratio variations for short-term period	Accuracy of the measurements depends on correctness of absorption cross-sections. Sensitivity reduced under low visibility conditions. Interference from O ₂ , O ₃ and hydrocarbons
^{c,d} Mobile TAGA LPCI-MS ²	5 sec	2.0	Simple, rugged, reliable, relatively maintenance-free, sensitive. Short memory	Presence of dilution of H ⁺ (H ₂ O) _n reagent ions by pressure drop and by mixing with the primary ions. Expensive
^{e,f} Portable APCI-MS ²	<5 sec	38.3	Higher ionization efficiencies. Selective. Higher sensitivity for several VOCs. Direct sampling. Short memory	Formation of water clusters. Not conclusive for measuring BTEX at low- $\mu\text{g}/\text{m}^3$ levels. Expensive
^{g,h} PTR-MS	1 sec	0.3	Sensitive. Control over ionization	Pressure in the flow-drift tube and reaction time of the H ₃ O ⁺ ions are limited by the electrical field

^aVolkamer *et al.*, 1998; ^bLee *et al.*, 2005; ^cChen *et al.*, 2002; ^dMcLuckey *et al.*, 1988; ^eMulligan *et al.*, 2006; ^fGuimbaud *et al.*, 2003; ^gWarneke *et al.*, 2001; ^hde Gouw *et al.*, 2003

4.3.1. Differential optical absorption spectroscopy (DOAS)

DOAS, first described by Platt and co-workers (Platt *et al.*, 1979), has been applied widely in a number of field studies of VOCs in ambient air all over the world. DOAS instruments have been used for near real-time continuous monitoring of monoaromatic hydrocarbons (BTEX) in urban air in Germany by Volkamer *et al.* (1998), Korea by Lee *et al.* (2005), Italy by Brocco *et al.* (1997), Greece by Kourtidis *et al.* (2000), USA by Trost *et al.* (1997), and Sweden by Axelsson *et al.* (1995).

DOAS combines advantages of fast response time (~ 60 sec) and low method LODs (LOD = 2.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for benzene). Disadvantages include optical interference from oxygen, ozone and several hydrocarbons (Axelsson *et al.*, 1995; Skov *et al.*, 2001). The principle of the DOAS technique is based on the differential absorption of light by chemical compounds at specific wavelengths following Lambert-Beer's Law:

$$I_l = I_0 e^{-\alpha L C} \quad (1)$$

where I_l represents the light intensity at the center of an absorption line, I_0 is the intensity where the compound does not absorb light, α is the absorption coefficient at the actual wavelength, L is the optical path length, and C is the concentration (Brocco *et al.*, 1997).

The DOAS equipment has three major parts: an emitter; a receiver; and, an analyzer. The emitter (a xenon lamp) sends to the receiver, a light beam containing a range of wavelengths from ultraviolet to visible. Different VOC molecules absorb light at specific wavelengths along the path between the emitter and the receiver. The analyzer (spectrophotometer) measures continuously the light absorbance within the wavelength interval of interest (250–290 nm for the aromatic hydrocarbons) with a scan time of around 10 msec. Differential absorption spectra are produced in the wavelength range and are stored in a memory with up to 1000 channels. Each compound is identified by comparing its specific fingerprint in the measured spectrum with the reference spectra that are prerecorded from pure standard gases. A computer converts the differential absorbance into concentrations for each of the VOCs monitored.

4.3.2. Low pressure chemical ionization/tandem mass spectrometry (LPCI-MS²)

The LPCI-MS² method was developed by Sciex, manufacturer of the mobile TAGA laboratory, for ambient air real-time monitoring of VOCs. Mobile TAGA LPCI-MS² has been applied in several situations using a direct-air sampling inlet. Mickunas *et al.* (1995) have published results from a study of real-time monitoring of hazardous airborne chemicals in the USA. The mobile TAGA LPCI-MS² was used to investigate a specific site for chemical losses. Target compounds, including VOCs, were identified and quantified. The maximum concentrations observed on-site were 17.5 mg/m³ (5.5 ppm) for benzene, 6.4 mg/m³ (1.7 ppm) for toluene. Method LODs in the range 19.1–48.9 µg/m³ (6–13 ppb) were achieved for BTX. The emission sources were also located by continuous air monitoring along public roads and by using meteorological data collected concurrently with sampling.

Recently, Chen *et al.* (2006) wrote a similar paper on styrene investigation in Canada using a mobile TAGA LPCI-MS². Emissions from two styrene-emitting companies located in close proximity to one another were chemically characterized and differentiated by plume tracking of each company upwind and downwind. During the monitoring period, the maximum half-hour average concentration of styrene measured downwind of the companies was 2.3 mg/m³ and the maximum instantaneous level was 15 mg/m³. A method LOD of 1.1 µg/m³ was achieved.

In an earlier article, Chen *et al.* (2002) reported the application of mobile TAGA LPCI-MS² for air monitoring of VOC emissions released during the remediation of a contaminated historical coal-tar site. Benzene and naphthalene were identified and quantified as the mobile TAGA was driven along the streets surrounding the clean-up site. The maximum half-hour average concentrations measured during the cleanup activities were 250 µg/m³ for naphthalene and 3.6 µg/m³ for benzene. The maximum instantaneous levels were 380 µg/m³ for naphthalene and 51 µg/m³ for benzene. Method LODs in the range 0.5–3 µg/m³ were accomplished with a fast response time (5 sec).

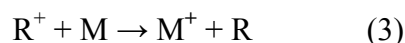
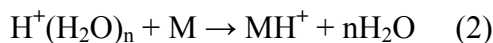
The information obtained during this on-site monitoring was used by local officials and engineers for altering or halting the clean-up activities, in order to minimize public exposure.

A survey aimed at advising residents on ways to reduce exposure to contaminants was performed by indoor air monitoring of VOCs using TAGA LPCI-MS² (Massachusetts Public Health Department, 2005). A single-family residence in Massachusetts in the USA was investigated including living room, bathroom, TV room, master bedroom, kitchen, basement, laundry room and the utility closet. Several VOCs were detected including benzene (5.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), toluene (45.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), ethylbenzene (9.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) and xylenes (12.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Mobile TAGA LPCI-MS² is based on the principles of MS² using a QqQ mass spectrometer. The LPCI source, normally operated at pressure 1–3 Torr, voltage ~ 400 V and current 0.1–10 mA, is based on the establishment of a glow discharge in the ionization region using ambient air as the support gas (McLuckey *et al.*, 1988; Mickunas *et al.*, 1995; Chen *et al.*, 2002; 2006). Each LPCI-source design will have its own characteristics because the current-voltage relationship depends on different factors (e.g., pressure, nature of cathode, discharge gas and geometry).

In positive-ion mode, LPCI relies on the proton affinity (PA) of the molecule. Initially, electrons are produced by the discharge and then ionize ambient-air components, leading to the formation of reagent ions, typically NO^+ , N_2^+ , O_2^+ , H_3O^+ , and protonated-water clusters $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, due to the presence of trace amounts of water in ambient air (McLuckey *et al.*, 1988; Mickunas *et al.*, 1995; Butcher, 2000; Dalton *et al.*, 2005). VOC molecules (M) in the air sample, with PA higher than that of water clusters, are ionized through proton-transfer reactions with $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ yielding to precursor protonated molecules (Eq. (2)). As shown in Eq. (3), VOCs that have ionization potential lower than that of water (12.62 eV) (e.g., B/T/E/X, 9.24/8.82/8.76/8.56 eV)

undergo simple charge exchange with the other primary reagent ions (R^+) producing molecular ions (Butcher, 2000; Chen *et al.*, 2002; Goeringer, 2003).



The precursor ions are then selected in the first quadrupole and submitted to collision-induced dissociation (CID) with argon atoms in the second quadrupole. The resultant product ions are then separated according to their m/z ratios by the third quadrupole. VOCs are identified by comparing the fragmentation patterns of the precursor or product ions with the TAGA standard CID spectra library.

Quantification of VOCs is accomplished by selected reaction monitoring (SRM), involving data acquisition of specific precursor/product-ion pairs for each of the VOCs. The response of the TAGA unit first needs to be calibrated *in situ*, using known chemical standards, while outside ambient air is used as a diluent gas to account automatically for any matrix effects. Different concentrations of standards are used to verify the linearity of the output signal. Generally, five-point calibration curves are constructed by simultaneously recording the response of the specific precursor/product-ion pairs. The slopes of a linear fit of the response curves define the sensitivity of the LPCI-MS² to the VOCs (Chen *et al.*, 2002; 2006).

4.3.3. Atmospheric pressure chemical ionization/tandem mass spectrometry (APCI-MS²)

The APCI source was first reported by Horning *et al.* (1973). MS methods coupled with an APCI source were implemented for real-time monitoring of air pollutants (Chen *et al.*, 2002). A Sciex TAGA APCI-MS² unit was applied to study the sensitivities in atmospheric pressure ionization (API) of VOCs as a function of

ion-source temperature (Sunner *et al.*, 1988). This study showed that several VOCs had extremely low sensitivities in the API at room temperature. Moreover, the sensitivities were found to increase when samples were heated.

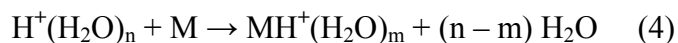
An APCI-MS² system for real-time detection of low-level pollutants in air was described by Ketkar *et al.* (1989). At the Plastimet fire in Hamilton in Canada, 50 targeted VOCs in ambient air were monitored by mobile TAGA APCI-MS² (OMOE, 1997; Socha *et al.*, 1997). During the course of the fire, maximum half-hour concentrations measured in the vicinity were 82 µg/m³ for benzene, 67 µg/m³ for toluene, 46 µg/m³ for naphthalene, 55 µg/m³ for styrene, and 18 µg/m³ for chlorobenzene. The outdoor and indoor TAGA real-time results were used by the Public Health Officer in deciding not to evacuate a nearby hospital. After the fire was extinguished, the mobile TAGA returned to the site to analyze VOCs in ambient air. Concentrations dropped back to normal urban levels.

Hoffmann *et al.* (2002) applied a modified APCI source of a commercial IT to direct analysis of VOCs in air. The formation of a C₉-ketone from the gas-phase ozonolysis of sabinene, a biogenic VOC, was investigated by using APCI-MS². Time resolution was approximately 1 sec. By measuring in positive-ion mode, direct APCI-MS² allowed monitoring of the chemical system sabinene/ozone along with the simultaneous formation of the major volatile product, sabinaketone.

More recently, Mulligan *et al.* (2006) developed a portable APCI-MS² method for real-time monitoring of airborne toxic compounds, including VOCs. A DS miniature cylindrical IT mass spectrometer was applied using short analysis times (<5 sec) with method LODs of 38.3 µg/m³ for benzene and 8.6 µg/m³ for toluene. The linearity limits were 478 µg/m³ for benzene and 188 µg/m³ for toluene.

APCI-MS² is based on the principles of MS² using a QqQ or IT mass spectrometer. In positive-ion mode, APCI depends on the proton affinity (PA) of the molecule. The

APCI source is normally operated at 700 Torr (ambient pressure at 600 m over sea level) by applying an electrical potential (± 5 – ± 10 kV) at the tip of a needle (Butcher, 2000). An induced corona discharge (~ 2 – 20 μ A) produces, through a chain of ion-molecule reactions starting with N_2^+ , O_2^+ , NO^+ , H_3O^+ , protonated water clusters of the type $H^+(H_2O)_n$ due to the presence of trace amounts of water in ambient air (Horning *et al.*, 1973; Ketkar *et al.*, 1989; Hoffmann *et al.*, 2002). The protonated-water clusters, ultimately responsible for ionizing the analyte by proton transfer (Mulligan *et al.*, 2006), have a higher PA than the major components of air (nitrogen, oxygen, carbon dioxide), but this PA is below that of most VOCs. Ionic reactions with traces of VOC molecules (M) in ambient air can result in the formation of charged cluster ions as described in Eq. (4):



To minimize the complexity of the spectra, ions produced in the APCI source are transferred in the mass analyzer through a high-temperature, declustering, tube lens. Under the combined effects of an electrical voltage applied to the lens and dry nitrogen upstream, the water clusters are stripped away, leaving protonated ion MH^+ . However, VOCs that have an ionization potential lower than that of water (12.62 eV) (e.g., BTEX) undergo simple charge transfer with the primary reagent ions to produce molecular ions M^+ (Eq. (3)) (Mulligan *et al.*, 2006). Moreover, it should be noted that APCI is not conclusive for monitoring ambient air BTEX at low- μ g/m³ levels (Chen *et al.*, 2002).

Boesl *et al.* (1994) reported that atmospheric pressure photoionization (APPI) provides better sensitivity for BTX and is able to measure these VOCs while discriminating against the major air components. Butcher *et al.* (2000) applied APPI-MS² for real-time determination of BTX in automobile exhaust. A time resolution of 5 sec was reached with method LODs of 0.2 mg/m³ for benzene and toluene and 0.3 mg/m³ for o-xylene. Linear dynamic range was about 2–3 orders of magnitude.

4.3.4. Proton-transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS)

Proton-transfer reaction usually coupled with quadrupole MS (PTR-MS) is another useful DS-MS based tool for real-time analysis of VOCs in ambient air. PTR-MS has been used in several field studies for real-time monitoring of atmospheric VOCs (e.g., BTEX, acetone and acetaldehyde).

Ambient VOC concentrations were measured in Mexico City using a combination of methods, including PTR-MS, onboard a mobile laboratory, and PTR-MS operated at the top of a skyscraper (Lamb *et al.*, 2003). Distribution and magnitude of VOC species as well as diurnal patterns of VOC levels were determined by employing the mobile laboratory either as a fixed-site monitoring station or in vehicle-chase mode. During the survey, median concentrations measured were 38.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for benzene, 259.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for toluene, 43.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for ethylbenzene, 58.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for *o*-xylene, and 141.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for (*m + p*)-xylene.

Karl *et al.* (2001) used PTR-MS to measure the release of VOCs from urban lawn mowing in Austria. Aircraft-borne measurements of a great variety of VOCs were performed over the tropical forests of Surinam by Crutzen *et al.* (2000) using PTR-MS technique. Real-time analysis of VOCs released from cutting and drying crops were performed in the USA by de Gouw *et al.* (2000) during and after a crop harvesting. Several applications of PTR-MS technique for real-time analysis of biogenic and anthropogenic VOCs in the atmosphere were previously reported by de Gouw *et al.* (2003) and Lindinger *et al.* (1998a; 1998b).

PTR-MS comprises an ion source to produce primary reagent ions (H_3O^+), a flow-drift tube and a mass spectrometer to detect and to quantify ions. PTR was developed by Lindinger *et al.* (1998a; 1998b) as an alternative to APCI. PTR relies on the proton affinity (PA) of the molecule and is based on proton-transfer reactions between H_3O^+ and analytes in a process similar to APCI. Here, H_3O^+ ions are generated separately in a

hollow-cathode discharge ion source from a pure-water vapor by applying an electrical field in the axial direction. In the drift tube operated at precise temperature and pressure (~ 1 mbar), VOC molecules (M) in the air sample, with PA higher than that of water, are ionized by proton-transfer reaction with the primary ions H_3O^+ (Warneke *et al.*, 2001):



In PTR-MS, the formation of charged cluster ions is prevented by increasing the kinetic energy of the ions by applying an electrical field over the entire length of the drift tube. PTR-MS has several advantages for the determination of VOCs in air. It allows many significant biogenic and anthropogenic VOCs to be measured with a fast response time of only seconds or less and low method LODs in the range $0.03\text{--}0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for BTEX (de Gouw *et al.* 2003). The main disadvantage of PTR is that the reaction time of the H_3O^+ ions and the pressure in the flow-drift tube are limited by the electrical field. Subsequently, the conversion efficiency of the primary reagent ions into product ions in PTR is slightly lower than for APCI. The sensitivity of PRT-MS depends on this factor. PTR-MS provides less information on the identity of VOCs, as only the mass of the product ions is determined. Isomeric and isobaric compounds cannot be separated by PTR-MS and cannot be measured individually.

4.4. Comparison of real-time monitoring and other conventional techniques

4.4.1. DOAS versus GC-MS

A comparative study on VOCs using a long-path DOAS instrument and an on-line GC-MS was performed by Lee *et al.* (2005). Table 4.2 shows measurement results of BTX from this study. The BTX results measured by DOAS showed a strong compatibility with those obtained by GC-MS with a relatively good correlation ($R \cong 0.8$). Moreover, another correlation analysis involving meteorological parameters, not presented here, indicated that the compatibility between the DOAS instrument and the on-line GC-MS system was improved under meteorological conditions of better visibility (strong irradiation, absence of smoke and dust) and homogeneity (wind speed >1.3 m/s) for DOAS measurement.

4.4.2. Mobile TAGA LPCI-MS² versus GC-MS

During the investigation of a specific site for chemical losses, mobile TAGA LPCI-MS² was used for monitoring target compounds, including VOCs (Mickunas *et al.*, 1995). In several plumes identified by the TAGA, samples were collected by connecting the Summa canisters to the TAGA air-sample flow tubing. The contents of the canisters were later analyzed in a laboratory by conventional GC-MS to confirm the TAGA analysis. The canisters were also analyzed by the TAGA LPCI-MS². According to the authors, the Summa canister analysis for VOCs by both the TAGA LPCI-MS² and the conventional GC-MS exhibited similar results. Table 4.3 summarizes the analytical results from Summa canister Number 1 in this survey.

Table 4.2–Measurement data of VOCs by DOAS and GC-MS(Adapted from Lee *et al.*, 2005)

	Benzene (ppbv)		Toluene (ppbv)		<i>(m+p)</i> -Xylene (ppbv)	
	DOAS	GC-MS	DOAS	GC-MS	DOAS ^a	GC-MS
Mean	0.77	0.56	3.68	3.67	0.95	0.27
STD	0.32	0.37	1.90	3.14	0.43	0.21
Max	2.09	1.94	12.10	22.70	2.73	1.27
Min	0.20	0.03	0.65	0.24	0.28	0.01
N	645	214	645	214	1290	214

^aSum of *meta*- and *para*-xylenes individual concentrations.

Table 4.3–Measurement data of VOCs by LPCI-MS² and GC-MS(Adapted from Mickunas *et al.*, 1995)

	Benzene (ppbv)	Toluene (ppbv)	<i>(m+p)</i> -Xylene (ppbv)
TAGA LPCI-MS ²	139	197	Not detected
Canister GC-MS	117	154	8 (= method LOD)

4.4.3. PTR-MS versus GC-FID

Warneke *et al.* (2001) performed a comparative study between PTR-MS and GC-FID measurements of benzene and toluene. The PTR-MS was deployed to measure benzene and toluene in the ambient air of a polluted area in The Netherlands. Air samples were also collected in stainless-steel canisters that were transported to a laboratory and analyzed by GC-FID. As shown in Fig. 4.1, the concentrations of benzene and toluene obtained by using the PTR-MS and the well-established GC-FID method were in excellent agreement with good correlation ($R \cong 0.91$ for benzene and 0.96 for toluene).

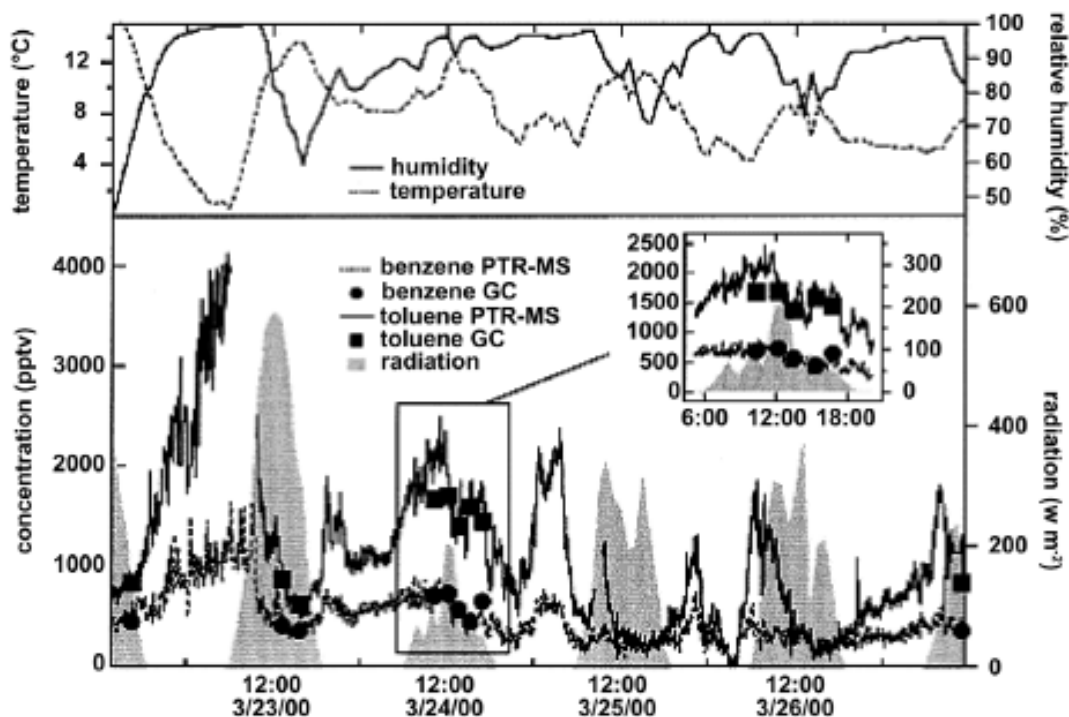


Figure 4.1–PTR-MS and GC-FID measurements of benzene and toluene as a function of time (from Warneke *et al.* (2001) with permission)

Another intercomparison between PTR-MS measurements at mass 107 amu and GC-FID measurements of ethylbenzene (106 amu), (*m + p*)-xylene (106 amu each) and *o*-xylene (106 amu) was performed by de Gouw *et al.* (2003). The signal at 107 amu was monitored by PTR-MS over a number of days. A number of samples collected in Tedlar bags during this period were analyzed in a laboratory by GC-FID. Benzaldehyde (106 amu) could not be measured by GC-FID, because its peak co-elutes with the trimethylbenzenes. Fig. 4.2 presents the sum of the GC-FID data on ethylbenzene and xylene isomers and the direct PTR-MS measurements at 107 amu from this study. It can be seen that the agreement between the results is satisfactory, despite the benzaldehyde contribution not being considered. The authors concluded that the signal recorded by PTR-MS at 107 amu can be considered equivalent to the sum of ethylbenzene, the xylene isomers and benzaldehyde (C_2 -benzenes). However, it should be noted that PTR-MS can lead to ion suppression and interference in measurements, as, once ions are formed, they can get involved in dissociative charge-transfer reactions. For example, if PTR-MS

is performed under operating conditions with higher ion kinetic energy, ethylbenzene would give a product ion at 79 amu, leading to a suppression of ethylbenzene ion at 107 amu and interference in the PTR-MS measurements of benzene.

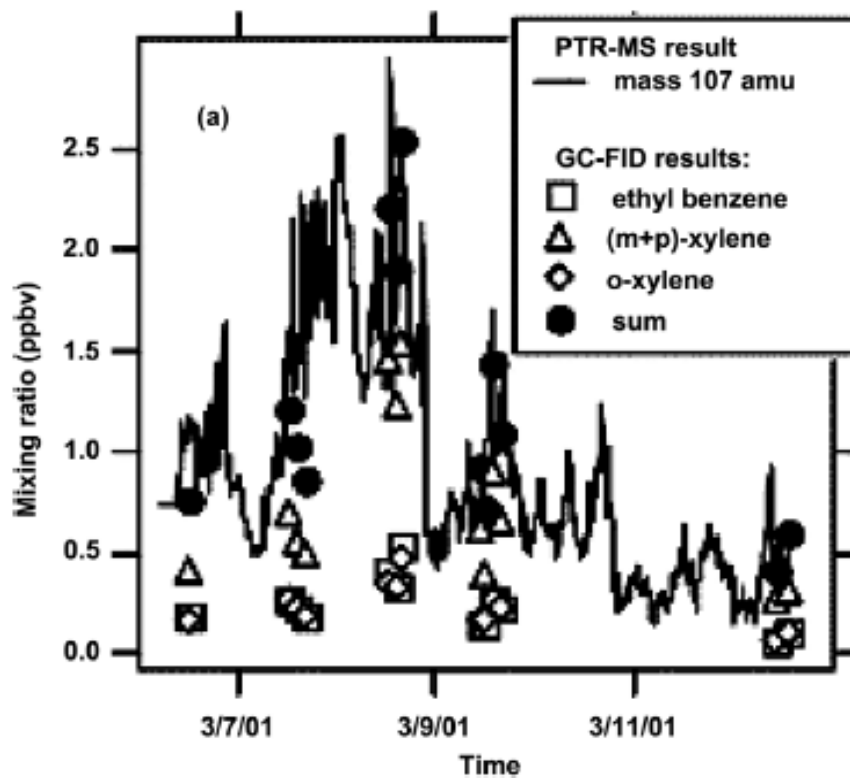


Figure 4.2—PTR-MS and GC-FID measurements of ethylbenzene and xylenes as a function of time (from de Gouw *et al.* (2003) with permission)

4.5. Conclusions

This article reviews the most frequently used analytical methods for real-time continuous monitoring of airborne VOCs. Different monitoring systems have been reported for continuous air sampling and real-time determination of VOCs in ambient air. DS-MS technology is the most widely used technique for continuous air sampling and real-time analysis of airborne VOCs. The simplicity of the sample inlets and direct interface has facilitated the development of practical instruments for on-site field applications. In addition, advances in MS have provided real-time continuous monitoring capabilities.

The Sciex mobile TAGA laboratory is an excellent tool that has been used for continuous monitoring of hazardous VOCs in ambient air in several situations (e.g., remedial clean-up, chemical spills and fires), quickly providing important information in order to protect public health.

Few DS portable mass spectrometers capable of performing real-time continuous monitoring of VOCs in ambient air have been developed, and they are limited to applications in remote areas that cannot be accessed by a vehicle.

As interest in the real-time monitoring of airborne VOCs has increased significantly in recent years, field analytical technologies have been developed, including DOAS, LPCI-MS², APCI-MS² and PTR-MS, described in this paper. Comparative studies between BTEX measurements by these analytical methods and conventional GC-MS or GC-FID techniques have exhibited strong compatibility.

DOAS instruments permit continuous, moderately sensitive analysis of VOCs in ambient air, but the presence of oxygen, ozone and several hydrocarbons with similar spectra gives rise to severe interference effects. Moreover, the sensitivity of the DOAS technique was shown to be reduced under low-visibility conditions.

The LPCI-MS² and APCI-MS² systems are sensitive and permit real-time continuous analysis of VOCs in ambient air. LPCI-MS² gives low background levels and lower method LODs than APCI-MS² (McLuckey *et al.*, 1988). However, LPCI-MS² instruments are expensive and are not yet able to achieve very low LODs, so they are not very conclusive for measuring VOCs, particularly BTEX, in ambient air at the low- $\mu\text{g}/\text{m}^3$ concentrations of regulatory levels widely set by authorities in environmental and occupational health areas. From this point of view, the use of DOAS, LPCI-MS² and APCI-MS² for monitoring these VOCs in urban ambient air is critical, as the concentrations measured in urban and rural areas are generally lower than the method LODs of these methods.

The PTR-MS technique provides rapid, sensitive measurement of VOCs in ambient air with very low method LODs. However, isomeric and isobaric compounds are not separated and measured individually by PTR-MS instruments, so only the sum of isomeric or isobaric compounds is determined by PTR-MS.

We have demonstrated the utility of the DOAS, LPCI-MS², APCI-MS² and PTR-MS methods for real-time continuous monitoring of airborne VOCs, using on-site field instruments (e.g., a mobile laboratory (Sciex TAGA) or a portable spectrometer) based on the DS-MS system. The main demand placed on these instruments is to achieve low LODs. Much work still needs to be done to continue to improve these methods in order to render them more useful for real-time monitoring of VOCs in ambient air at lower and lower levels.

Acknowledgement

The Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) is acknowledged for financial support.

Matériel supplémentaire du chapitre 4



Figure 4.3—Vue extérieure du laboratoire mobile TAGA du Ministère de l'environnement du Québec. Il s'agit d'un TAGA modèle 6000



Figure 4.4—Système analytique APCI-MS/MS installé dans le TAGA du Ministère de l'environnement du Québec



Figure 4.5–Vue extérieure du laboratoire mobile TAGA du Ministère de l’environnement de l’Ontario. Il s’agit d’un modèle TAGA IIe

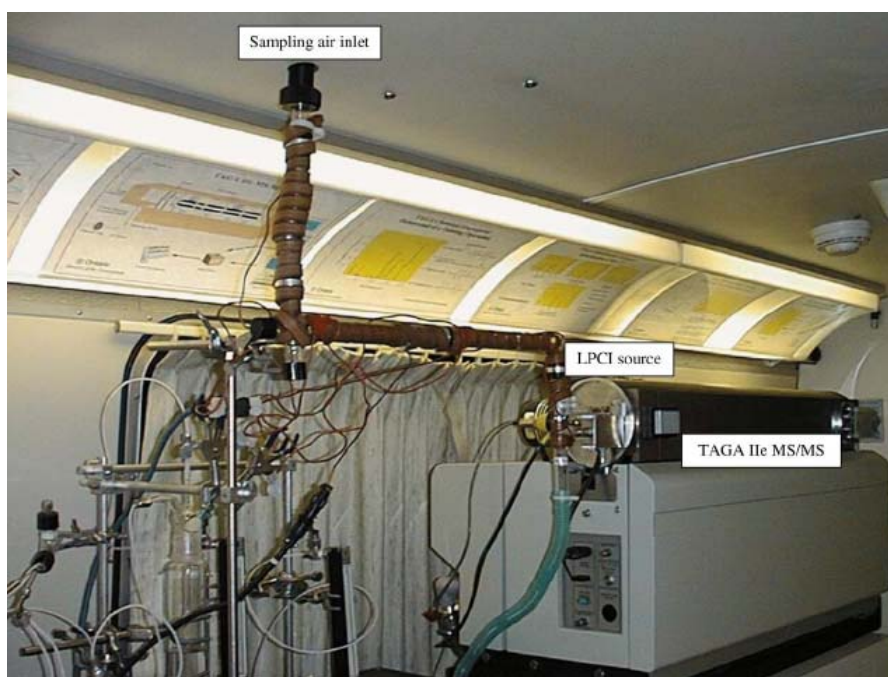


Figure 4.6–Système analytique LPCI-MS/MS installé dans le TAGA du Ministère de l’environnement de l’Ontario (Chen *et al.*, 2006)

**CHAPITRE 5. DÉTECTION DES BTEX DANS
L'AIR PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE EN
TANDEM COUPLÉE AVEC UNE SOURCE
D'IONISATION APPI/APCI CONVENTIONNELLE**

5.1. Introduction

L'analyse d'un composé par spectrométrie de masse (MS) consiste à produire des ions de ce composé à partir de l'échantillon, à séparer ces ions selon leur ratio masse-sur-charge (m/z), à les détecter et à exprimer leur abondance relative versus leur ratio m/z sous forme de tableau ou de spectre de masse. On parle de spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) lorsque la technique implique au moins deux étapes d'analyse de masse en détectant sélectivement la fragmentation d'un ion caractéristique du composé d'intérêt. En MS, l'efficacité de l'ionisation influence particulièrement la sensibilité de la méthode analytique. Selon de Hoffmann et Stroobant (2005), l'ionisation d'un analyte à pression atmosphérique, et donc avec une haute fréquence de collision, serait 10^3 à 10^4 fois plus efficace que son ionisation à basse pression. En effet, l'ordre de grandeur de la fréquence de collision dans l'air à température ambiante, estimé à partir de la théorie des collisions (Atkins, 2000), est de 10^{11} collisions/sec contre 10^7 collisions/sec à basse pression. Dans les conditions opératoires optimales, les sources d'ionisation chimique et de photoionisation à pression atmosphérique (APCI et APPI) devraient donc permettre une ionisation plus efficace des BTEX comparativement à la source d'ionisation chimique à basse pression (LPCI). Cependant, tel que démontré dans l'article I qui précède, les données disponibles dans la littérature scientifique montrent que les instruments basés sur APCI sont beaucoup moins sensibles que ceux couplés avec LPCI. Par exemple, la limite de détection (LDM) du système APCI-MS/MS mobile utilisé actuellement par le Ministère de l'environnement du Québec pour le benzène est de $410 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La LDM du système LPCI-MS/MS mobile utilisé par le Ministère de l'environnement de l'Ontario pour le benzène est de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Chen *et al.*, 2002). Ce contraste avec les prédictions de la théorie des collisions soulève un questionnement quant aux conditions d'opération courantes de la source APCI conventionnelle pour l'analyse directe de l'air. Les paramètres expérimentaux essentiels à prendre en considération sont non seulement les paramètres MS et MS/MS mais aussi le débit d'échantillonnage de l'air dans la source d'ions. Le débit d'échantillonnage a une influence importante sur la cinétique des réactions entre les ions réactifs et les molécules d'analytes dans la mesure où le temps de résidence dans la source est régi par la vitesse des ions qui est elle-même la résultante de la vitesse du gaz vecteur et de la vitesse des ions dans le champ électrique.

Cette première partie des travaux vise à déterminer une technique qui permettrait d'ioniser efficacement les traces de BTEX présents dans l'air ambiant en vue d'une détection sensible de ces composés par MS. Il s'agit d'une étude systématique sur l'ionisation des BTEX atmosphériques par les sources APCI et APPI conventionnelles opérées sous les conditions expérimentales employées classiquement. Le benzène, noyau de la structure des BTEX et composé classé cancérigène, est choisi comme représentant de la famille BTEX pour réaliser cette étude. Les investigations incluent la performance des deux sources d'ions aussi bien en modes d'opération individuels qu'en mode combiné et en optimisant les paramètres MS et MS/MS ainsi que le débit d'échantillonnage de l'air dans la source. Diverses méthodes d'assistance à l'ionisation APCI sont également explorées dans cette étude dans le but d'améliorer la sensibilité du système APCI-MS direct conventionnel.

Le présent chapitre décrit cette étude menée sur l'ionisation du benzène par APCI et APPI directes conventionnelles, les résultats obtenus ainsi que les conclusions et hypothèses qui en ressortent et qui ont orienté la suite des travaux de recherche. Les différentes méthodes explorées en vue d'améliorer la sensibilité du système APCI-MS direct conventionnel y sont également présentées.

5.2. Matériel et méthodes

5.2.1. Étalons chimiques

Une solution de benzène 99,5% (Caledon Laboratories, Georgetown, ON, Canada) est utilisée comme source d'étalon primaire. Des étalons gazeux ont été générés par dilution dynamique de vapeur saturée de benzène avec l'air ambiant à des concentrations allant de 447 à 7446 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La vapeur saturée est préparée en mettant une aliquote d'environ 2 mL de la solution pure de benzène dans une bouteille étanche de 40 mL qui est ensuite maintenue à 25°C pendant au moins 1 h pour atteindre l'équilibre liquide-vapeur. Cette vapeur est prélevée avec une seringue étanche (*gastight*) de 500 μL et injectée au moyen d'une pompe à seringue dans le courant d'air ambiant échantillonné en continu dans la source. La concentration de l'étalon est calculée en se basant sur la tension de vapeur du benzène et le facteur de dilution.

$$\text{Concentration } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{P_{Vap}}{P_{Atm}} \times \frac{D_{Seringue}}{D_{Pompe}} \times \frac{M_m}{V_m} \times 1000$$

où P_{Vap} (mmHg) représente la tension de vapeur de l'analyte à la température ambiante, P_{Atm} est la pression atmosphérique (760 mmHg), $D_{Seringue}$ ($\mu\text{L}/\text{min}$) est le débit de la pompe à seringue d'injection de la vapeur saturée d'analyte, D_{Pompe} (L/min) est le débit de la pompe d'échantillonnage de l'air ambiant dans la source d'ions, M_m (g/mol) est la masse molaire de l'analyte et V_m est le volume molaire d'un gaz à la température et la pression de la pièce (24 dm^3/mol).

5.2.2. Système analytique

Les expériences ont été réalisées avec un spectromètre de masse à triple quadripôle TSQ Quantum Discovery MAX (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) équipé d'une source d'ionisation APPI/APCI et installé dans le laboratoire mobile TAGA du CEAEQ (Figure 5.1). Afin d'adapter le système pour l'échantillonnage direct (DS)-MS, la source originale a été modifiée en remplaçant le nébuliseur/vaporisateur par un système de tube par lequel l'air ambiant est pompé directement dans la source à un débit élevé. À noter qu'un fort débit d'échantillonnage (jusqu'à 90 L/min et plus) est couramment utilisé en DS-MS classique dans le but d'atteindre une bonne sensibilité (Laughlin *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2006). Le système analytique du TAGA du CEAEQ est équipé d'une pompe modèle DR 083 Regenerative Blower (Ametek, Saugerties, NY, USA) à haut débit d'échantillonnage allant de 30 à 500 L/min. Actuellement, le TAGA du CEAEQ est opéré avec un débit d'échantillonnage d'air entre 50 et 90 L/min. Les caractéristiques de ce système de pompage ne permettent donc pas d'étudier l'influence des faibles débits d'échantillonnage (1–10 L/min) sur la sensibilité du système analytique du TAGA pour le benzène.

La source duale APPI/APCI (Figure 5.2) est basée sur le couplage d'une décharge électronique corona avec une décharge par radiofréquence d'un gaz rare (krypton) d'une lampe UV. La source est disposée de manière que la lampe UV irradie approximativement le même volume que l'aiguille corona (Syage *et al.*, 2004). Les deux sources APCI et APPI étaient opérées en mode positif de détection d'ions.

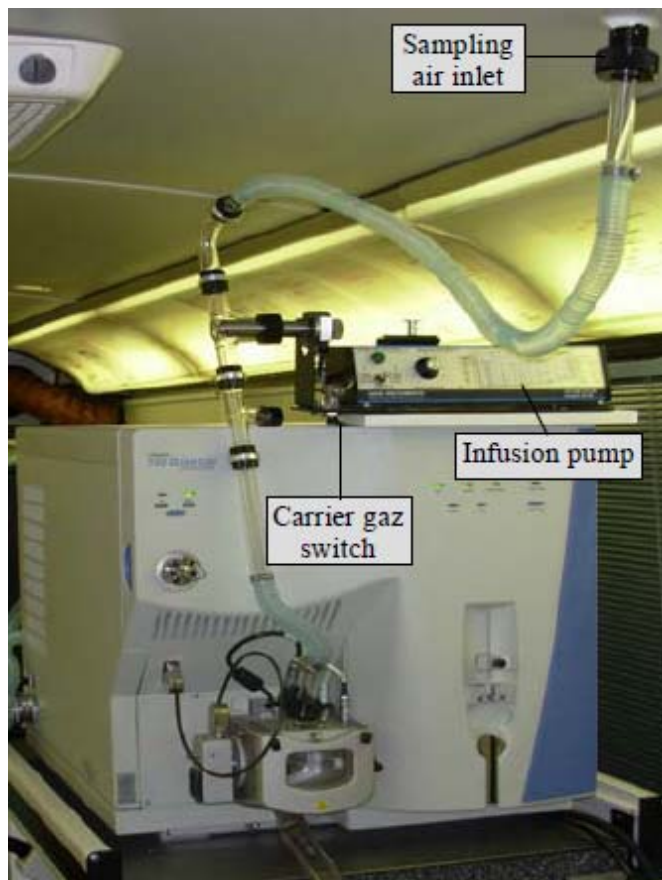


Figure 5.1–Photographie du spectromètre de masse à triple quadripôle TSQ Quantum Discovery MAX installé dans le laboratoire mobile TAGA du CEA EQ

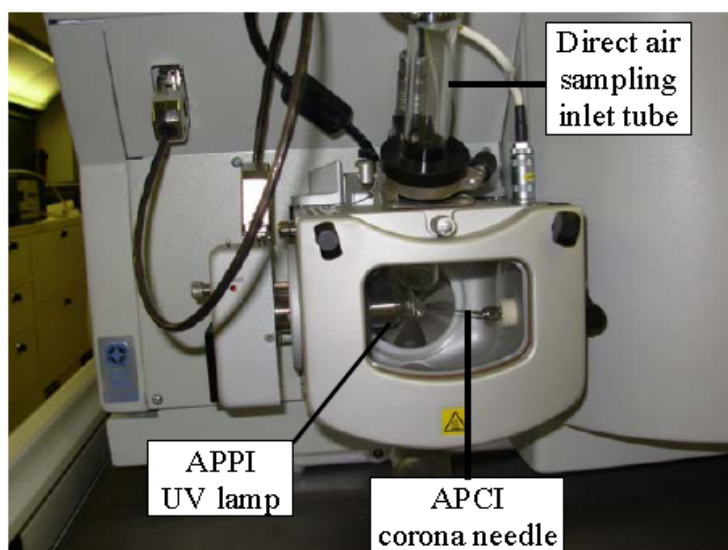
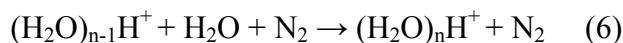
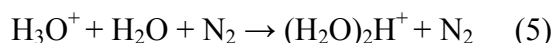
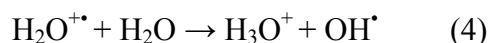
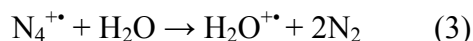
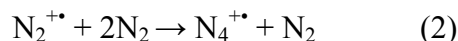
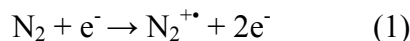


Figure 5.2–Photographie de la source d'ionisation APPI/APCI

5.2.3. Ionisation par APCI directe

La technique APCI est une méthode d'ionisation douce qui produit généralement des ions monochargés avec peu ou pas de fragmentation (de Hoffmann et Stroobant, 2005). En APCI directe, l'échantillon gazeux est introduit directement dans la source et atteint la zone d'ionisation au niveau de l'électrode à décharge corona constituée par une aiguille. Un haut voltage appliqué à l'aiguille corona induit un courant de décharge qui ionise l'air ambiant et forme des ions primaires tel que $N_2^{+\bullet}$ autour de la pointe de l'aiguille. Puis, ces ions primaires participent à des réactions chimiques pour produire des ions réactifs qui vont finalement ioniser les molécules de l'analyte par des réactions ion-molécule en phase gazeuse. Dans l'air ambiant, les agrégats d'eau protonée de type $(H_2O)_nH^+$ constituent les ions réactifs prédominants en raison de l'abondance naturelle et l'énergie d'ionisation faible de l'eau. Ces ions réactifs se forment par une série de réactions (Équations 1 à 6) débutant par l'ionisation électronique de l'azote moléculaire présent dans l'air (Dzidic *et al.*, 1976).



En mode positif de détection d'ions, il se produit généralement un transfert de proton donnant des ions protonés de l'espèce moléculaire $[M+H]^+$, suivant les affinités protoniques relatives des ions d'agrégats d'eau et des molécules gazeuses de l'analyte ainsi que leurs énergies d'ionisation.

Les BTEX possèdent des affinités protoniques ($\sim 179/187/188/190$ kcal/mol) (Dearth *et al.*, 1997) plus élevées que celle de l'ion H_3O^+ (~ 167 kcal/mol), mais plus faibles que celles des ions d'agrégats d'eau $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+ / (\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+ / (\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+$ ($\sim 193/210/218$ kcal/mol) (Miyazaki *et al.*, 2004; Sinha *et al.*, 2009). Sous les conditions APCI, ces composés peuvent donc s'ioniser par réaction de transfert de protons avec H_3O^+ pour donner des molécules protonées $[\text{M}+\text{H}]^+$. La réaction avec les ions $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ est énergétiquement non favorable, excepté entre les xylènes et l'hydronium monohydraté $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ dont les affinités protoniques sont relativement très proches. Par ailleurs, l'énergie d'ionisation des BTEX ($\sim 9,2/8,8/8,8/8,8$ eV) est plus faible que celle de l'eau ($\sim 12,6$ eV) (Dearth *et al.*, 1997). Par conséquent, ils peuvent également s'ioniser par réaction de transfert de charge avec les ions primaires et réactifs en donnant des cations moléculaires M^+ . Selon de Hoffmann et Stroobant (2005), les deux types d'ions $[\text{M}+\text{H}]^+$ et M^+ peuvent coexister. Un mécanisme simplifié de l'ionisation par APCI directe positive des BTEX présents dans l'air ambiant est illustré à la Figure 5.3.

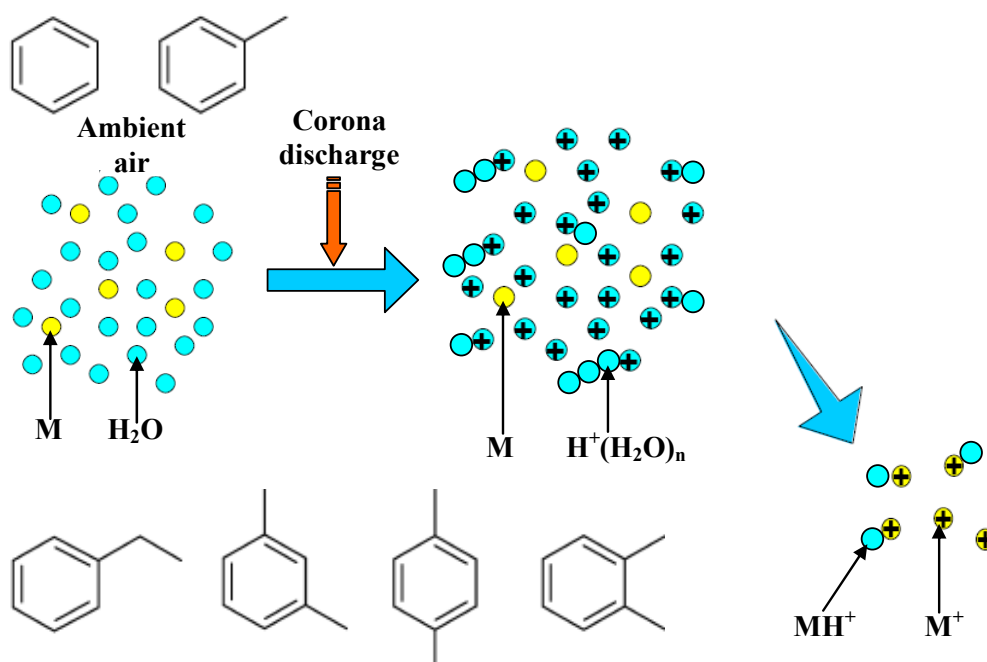


Figure 5.3—Schéma simplifié illustrant le mécanisme d'ionisation par APCI directe positive des molécules (M) de BTEX présentes dans l'air ambiant

5.2.4. Ionisation par APPI directe

La technique d'ionisation APPI est la plus récente méthode d'ionisation douce opérant à pression atmosphérique (de Hoffmann et Stroobant, 2005). La source APPI diffère de l'APCI par la présence d'une lampe UV à la place de l'aiguille à décharge corona. Un avantage est qu'en choisissant une lampe UV dont l'énergie des photons émis est plus grande que l'énergie d'ionisation de l'analyte d'intérêt et plus petite que celles des constituants de la matrice, il est possible de produire sélectivement des ions de l'analyte, et donc de réduire considérablement le bruit de fond chimique. En effet, lorsque l'énergie d'ionisation de l'analyte est inférieure à l'énergie photonique de la lampe, les photons émis sont absorbés par les molécules gazeuses de l'analyte et il se produit une photoionisation directe donnant des ions moléculaires $M^{+\bullet}$ par éjection d'un électron selon l'équation 7 (Kauppila *et al.*, 2004).



Ces ions moléculaires formés peuvent ensuite réagir avec les molécules d'eau présentes dans l'air ambiant en donnant des ions protonés $[M+H]^+$. En APPI directe, les deux types d'ions $M^{+\bullet}$ et $[M+H]^+$ peuvent coexister (de Hoffmann et Stroobant, 2005).

L'énergie photonique de la lampe UV standard à Kr, 10 eV (Hanold *et al.*, 2004), étant supérieure à l'énergie d'ionisation des BTEX (~ 9,2/8,8/8,8/8,8 eV) et inférieure à celle des constituants majeurs de l'air (O₂ 12,1 eV; H₂O 12,6 eV; CO₂ 13,8 eV; N₂ 15,6 eV) (NIST, 2007), la source APPI est donc toute indiquée pour ioniser sélectivement les BTEX présents dans l'air ambiant. Une illustration simplifiée du mécanisme de l'ionisation par APPI directe positive des molécules de BTEX présentes dans l'air ambiant est proposée à la Figure 5.4.

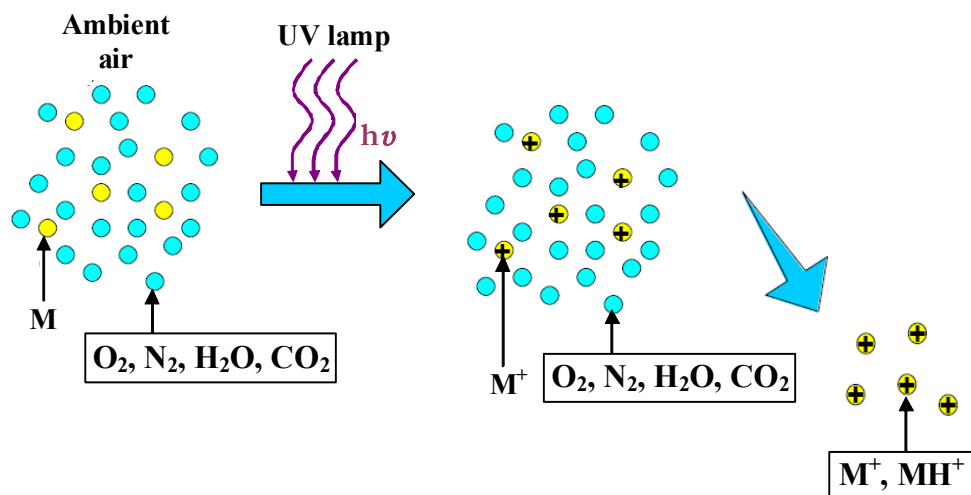


Figure 5.4—Schéma simplifié illustrant le mécanisme d'ionisation par APPI directe positive des molécules (M) de BTEX présentes dans l'air ambiant. Les constituants majeurs de l'air ambiant ne sont pas ionisés par APPI

5.2.5. Détection par MS/MS et SRM

La MS/MS fait référence à un ensemble de techniques qui impliquent au moins deux étapes d'analyse de masse et dans lesquelles un analyseur sert à isoler un ion précurseur issu de la source d'ions et qui subira une fragmentation en donnant des ions produits analysés par un autre analyseur (Futrell, 2000). La MS/MS offre ainsi une haute sélectivité. À chaque étape d'analyse, le signal décroît, le bruit chimique aussi, mais de manière plus importante. Le ratio signal-sur-bruit (S/N) augmente par conséquent ainsi que la sensibilité (de Hoffmann, 1996). L'expérience MS/MS réalisée dans cette étude consiste donc à sélectionner l'ion précurseur du benzène par le premier quadripôle Q1 en le focalisant sur le ratio m/z 78 de manière à permettre seulement le passage de cet ion précurseur. Ce dernier est ensuite dirigé à travers un nuage d'atomes d'argon (gaz inerte) introduits dans le deuxième quadripôle q2 qui sert de cellule à collision. L'ion précurseur y est fragmenté par collision en donnant des ions produits qui sont séparés puis détectés par le troisième quadripôle Q3. La quantification du benzène est faite en mode de détection de réactions sélectionnées (SRM) qui consiste à régler l'analyseur de manière à transmettre uniquement des ions produits spécifiques issus de la réaction de fragmentation et à faire l'acquisition des transitions ion précurseur → ions produits.

5.2.6. Conditions opératoires et procédure analytique

L'acquisition et le traitement des données sont effectués au moyen du logiciel Xcalibur 2.0 de Thermo Fisher Scientific. Les paramètres MS de la source d'ions et MS/MS spécifiques au benzène sont premièrement optimisés de façon automatique en utilisant ce logiciel. Par la suite, les conditions expérimentales étaient fixées comme suit : courant de décharge à 4 μA , température du tube de transfert à 180°C, pression du gaz de collision (argon) à 1,5 mTorr. Pour les expériences en mode APPI seule, le voltage d'accélération est pourvu par la source APCI pour assister la transmission des ions vers l'analyseur de masse, le courant de décharge étant maintenu à zéro.

Deux types d'expériences sont réalisés. Premièrement, 0,5 mL de l'étalon de benzène 447 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ est injecté dans la source et l'ionisation du composé est effectuée sur des répliques d'injections selon la séquence APCI seule, APPI/APCI simultanément puis APPI seule. Ensuite, l'étalon 447 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ est échantillonné en continu dans la source à un débit constant de 57 L/min et les trois modes d'ionisation sont opérés en alternance. Des spectres complets sont pris en mode balayage entre les rapports m/z 30 et 180. La comparaison des trois modes d'ionisation est basée sur le ratio S/N obtenu et l'intensité de l'ion précurseur généré pour la même concentration de benzène. Puisque le système analytique utilisé est un système en continu, la hauteur du pic après stabilisation du signal (proportionnelle à la concentration d'analyte) est utilisée pour faire la quantification. Pour des raisons d'homogénéité d'intégration et afin d'éviter les biais, les pics sont intégrés manuellement en fixant les limites de part et d'autre du pic. L'air ambiant du laboratoire est utilisé comme blanc et le signal du bruit chimique ambiant est soustrait du signal de l'analyte.

La performance de la technique la plus efficace d'entre les trois est étudiée en termes de linéarité et de sensibilité. Une courbe d'étalonnage à cinq points a été construite pour le benzène. L'équation d'étalonnage est calculée selon la méthode de régression linéaire. La limite de détection (LDM) est calculée en utilisant 3 fois l'écart-type des concentrations obtenues pour cinq répliques de l'étalon 447 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de benzène.

5.3. Résultats et discussion

5.3.1. Ratio signal-sur-bruit et abondance ionique

Le courant ionique extrait (XIC m/z 77,5–78,4) pour les injections de benzène en modes APCI seule, APPI/APCI simultanément et APPI seule, ainsi que les spectres de masse Q1 correspondants sont présentés sur les Figures 5.5 et 5.6. Le XIC enregistré pour le benzène échantillonné en continu dans la source est montré sur la Figure 5.7. Le profile XIC du benzène montre un meilleur ratio S/N pour le mode APPI/APCI comparativement aux modes APCI seule et APPI seule. Le signal abondant au m/z 78 dans les trois spectres de masse correspond à l'ion moléculaire M^{+} résultant des processus de transfert de charge par APCI, de photoionisation directe par APPI et d'une combinaison des deux processus dans le cas du mode APPI/APCI. Cette observation, en accord avec d'autres investigations sur l'ionisation du benzène par APCI seule et APPI seule (Tubaro *et al.*, 2003; Franceschi *et al.*, 2005; Perazzolli *et al.*, 2005; Mulligan *et al.*, 2006), peut être attribuée à la faible énergie d'ionisation du benzène. Par ailleurs, l'analyse des spectres de masse montre que le mode APPI/APCI produit, pour l'ion moléculaire du benzène, un signal 2,5 fois plus fort que le mode APCI seule (voir aussi Figure 5.7). De même le mode APPI/APCI produit, pour l'ion précurseur du benzène, un signal plus fort que le mode APPI seule, mais l'amélioration est moindre dans ce dernier cas. Il appert que le signal du benzène en mode combiné est sensiblement égal à la somme des signaux en modes individuels. Ces résultats suggèrent que l'opération des deux sources d'ions simultanément produit un effet de synergie. Les sources APCI et APPI sont donc complémentaires pour l'ionisation du benzène. Il est également évident dans les spectres de masse que l'amélioration du ratio S/N par l'utilisation de l'APPI est due non pas à la réduction du bruit de fond chimique, mais particulièrement à la photoionisation sélective du benzène et au fort signal subséquent.

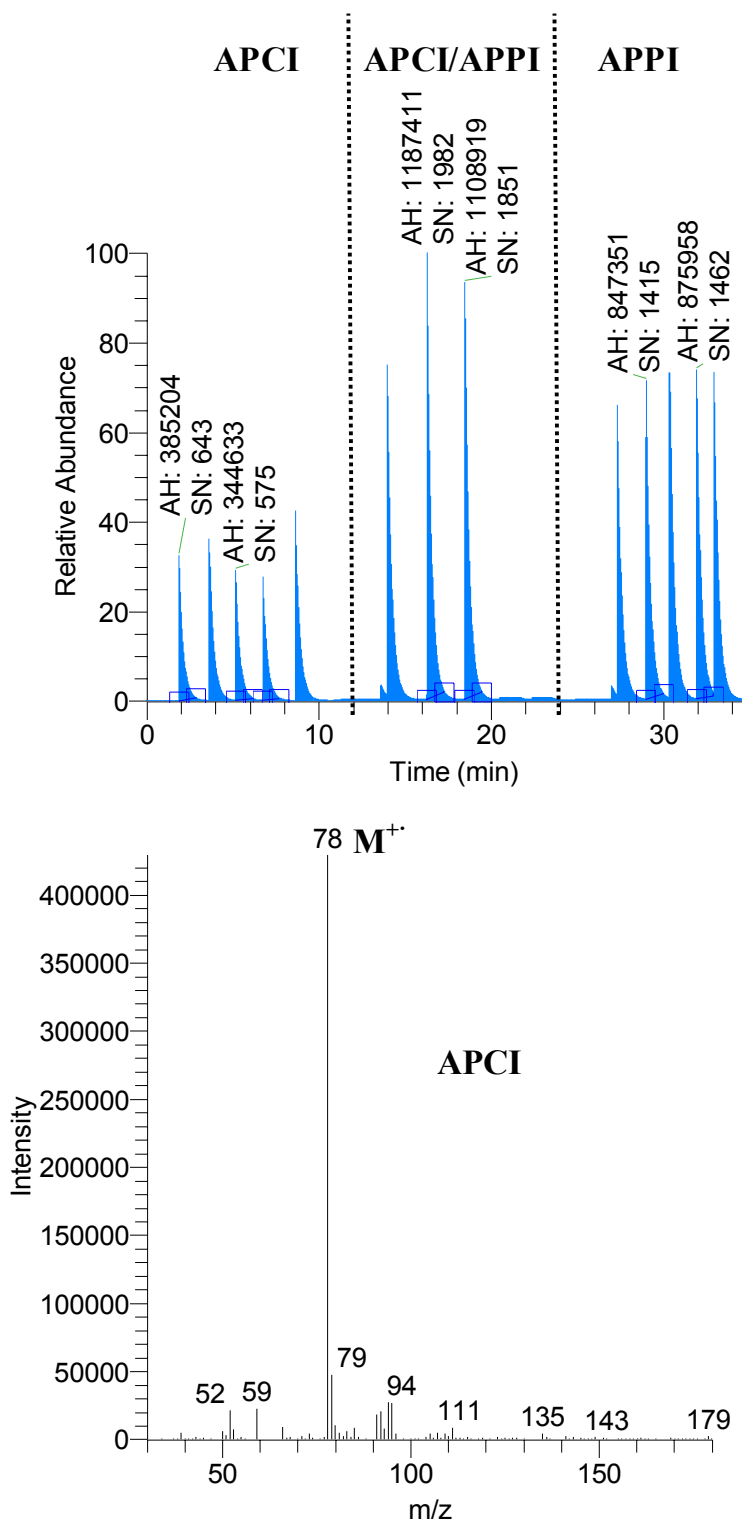


Figure 5.5—Profile XIC (m/z 77,5–78,4) pour différentes injections de 0,5 mL de benzène $447 \mu\text{g}/\text{m}^3$ enregistré en modes APCI seule, APPI/APCI combinée et APPI seule et le spectre de masse Q1 correspondant au mode APCI seule

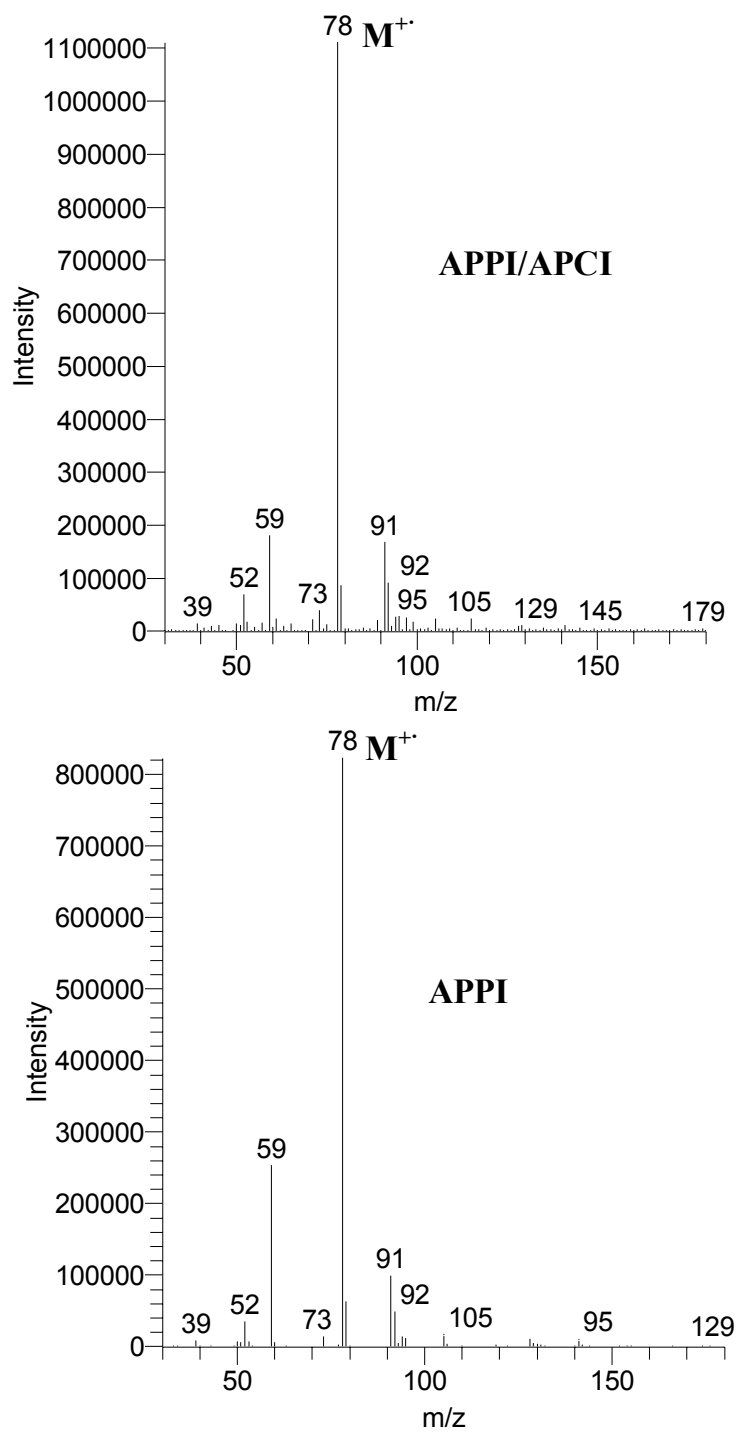


Figure 5.6—Les spectres de masse Q1 correspondant aux modes APPI/APCI combinée et APPI seule à partir du profil XIC de la Figure 4.5

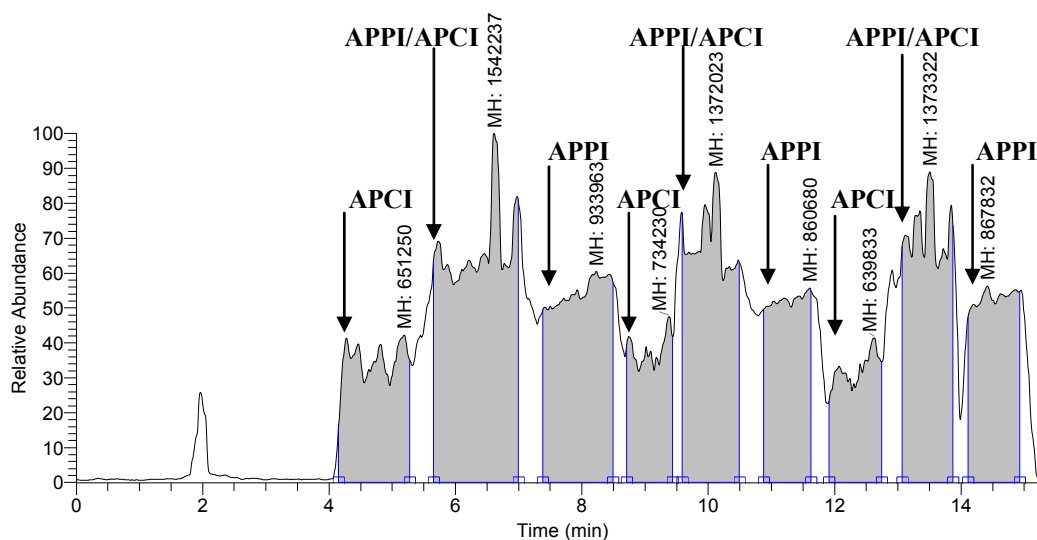


Figure 5.7—Profile XIC (m/z 77,5–78,4) pour différentes séquences d’ionisation en modes APCI seule, APPI/APCI combinée et APPI seule réalisées sur $447 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de benzène échantillonné en continu dans la source

5.3.2. Fragmentation MS/MS du benzène

Des expériences MS/MS sont réalisées sur l’ion moléculaire du benzène produit par la technique APPI/APCI sur l’étalon $447 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Le spectre MS/MS du benzène est montré sur la Figure 5.8. La Figure 5.9 présente la courbe d’abondance et le spectre de masse obtenus de l’optimisation des paramètres SRM. Dans les conditions expérimentales utilisées, le benzène se fragmente très faiblement en formant des ions produits à m/z 52 avec une abondance très faible ($\sim 5\%$). L’énergie de collision et le voltage de la lentille optimisés pour cet ion m/z 52 sont respectivement de 19 V et 109 V. Toutefois, la transition de m/z 78 \rightarrow 78 a été utilisée pour effectuer la quantification du benzène avec une énergie de collision de 6 V et un voltage de lentille de 109 V, le signal de l’ion m/z 52 étant très faible et instable.

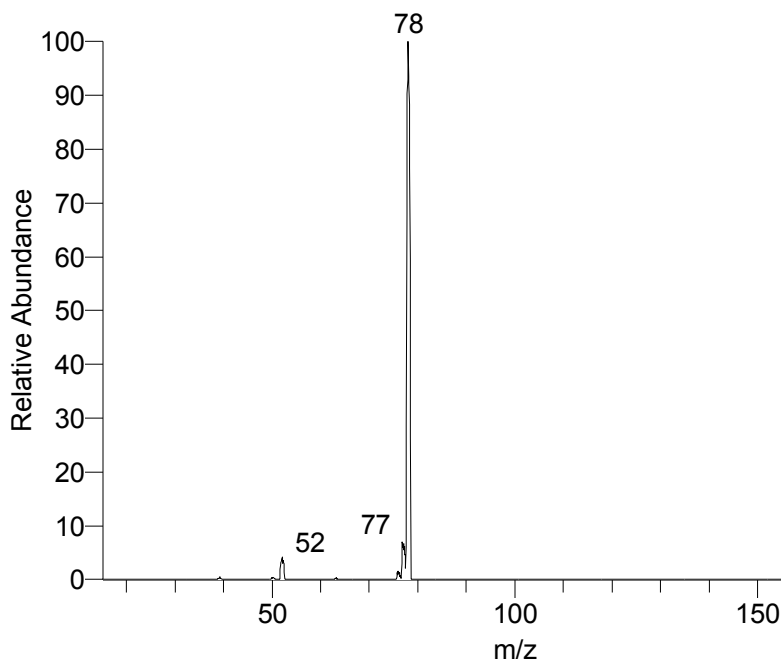
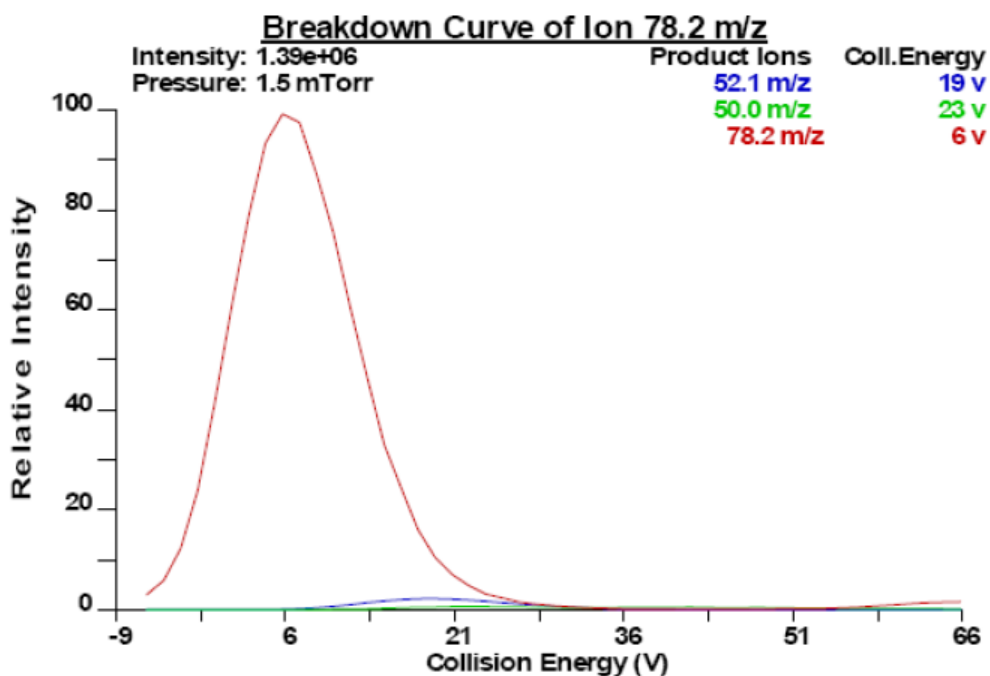


Figure 5.8—Spectre MS/MS de l'ion précurseur du benzène produit par APPI/APCI

5.3.3. Linéarité de la méthode APPI/APCI-MS/MS

La linéarité de la méthode APPI/APCI-MS/MS est évaluée à des concentrations de benzène allant de 447 à 7446 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La courbe d'étalonnage présentée sur la Figure 5.10 montre l'intensité du signal en fonction de la concentration de benzène. Ces résultats montrent une bonne linéarité dans l'intervalle mesuré, avec un coefficient de corrélation de 0,9991, et attestent du potentiel de la méthode APPI/APCI-MS/MS pour la quantification du benzène dans l'air ambiant. La Figure 5.11 présente le profil d'étalonnage de la méthode obtenu en utilisant les transitions m/z 78 \rightarrow 78 et m/z 78 \rightarrow 52. La procédure adoptée en allant de l'étalon le plus concentré à l'étalon le moins concentré, contrairement aux méthodes d'étalonnage classiques, permet de vérifier et de valider automatiquement la performance du système d'échantillonnage direct. Le fait que le signal retourne rapidement et complètement à la base lorsque le débit de l'étalon est coupé indique qu'il n'y a ni de problème de contamination croisée entre les étalons ni de problème de saturation de la source.



☞ 4562 FULL: PRO: 78 CE: -5 CT: 0.51 #A: 9

1.52e6

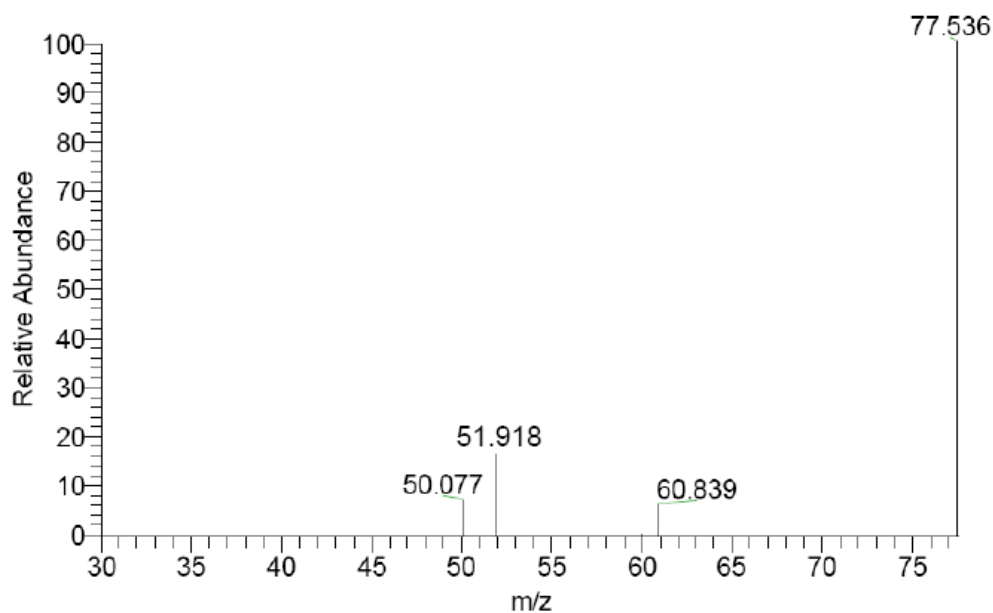


Figure 5.9—Courbe d'abondance et spectre de masse obtenus de l'optimisation des paramètres SRM pour le benzène en APCI directe conventionnelle avec un débit d'échantillonnage de 57 L/min

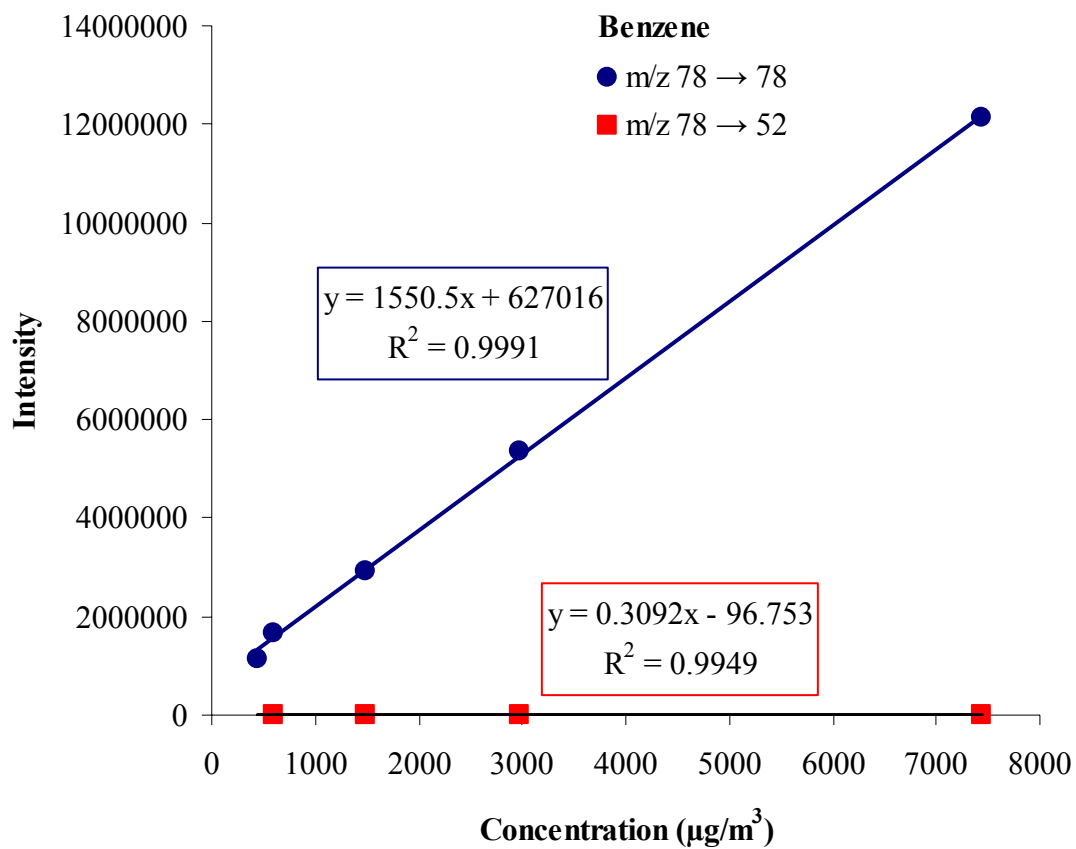


Figure 5.10—Courbe d'étalonnage de la méthode APPI/APCI-MS/MS pour le benzène en utilisant les transitions $m/z\ 78 \rightarrow 78$ et $m/z\ 78 \rightarrow 52$

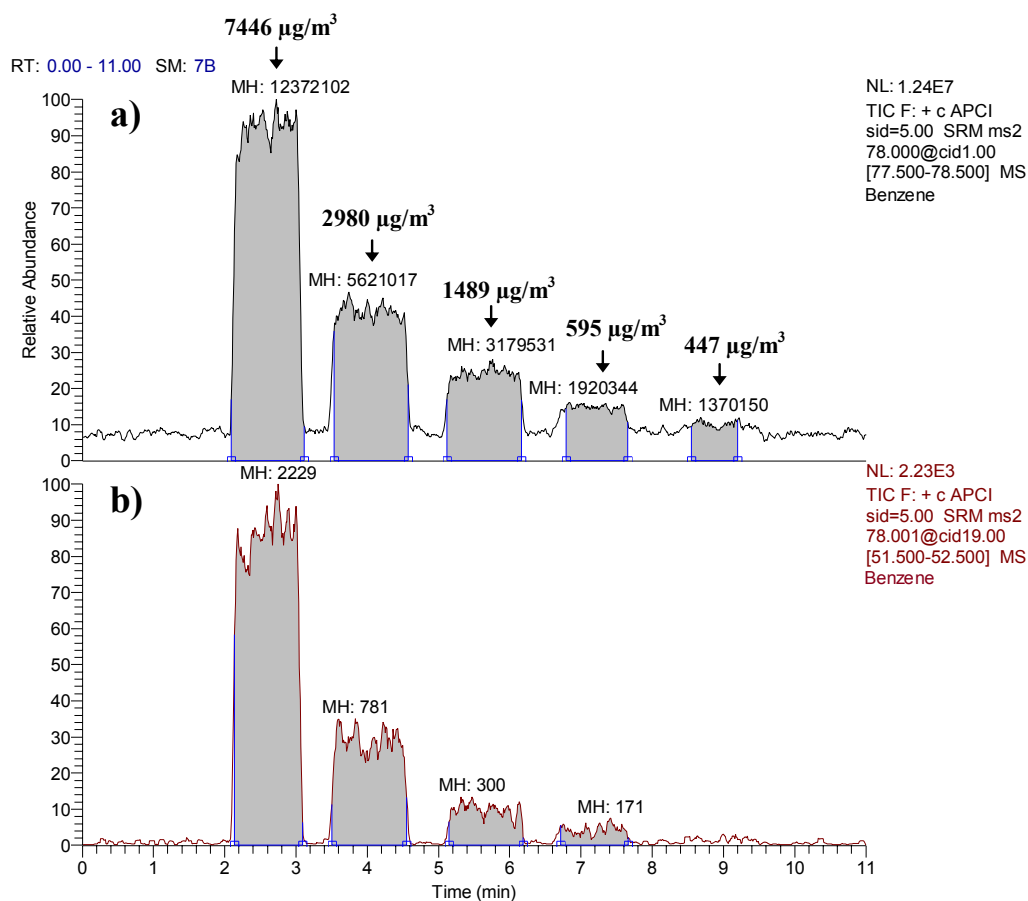


Figure 5.11—Profil d'étalonnage de la méthode APPI/APCI-MS/MS pour le benzène en utilisant les transitions a) m/z 78 \rightarrow 78 et b) m/z 78 \rightarrow 52

5.3.4. Limite de détection de la méthode APPI/APCI-MS/MS

La LDM déterminée pour APPI/APCI-MS/MS sous les conditions expérimentales optimales est de $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ contre $410 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour APCI-MS/MS et $227 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour APPI-MS/MS (Butcher *et al.*, 1999). L'assistance photonique a donc permis d'améliorer la limite de détection en APCI par un facteur d'environ 2,3. Ces résultats sont en parfait accord avec les observations décrites précédemment au paragraphe 5.3.1. Cependant, cette valeur de LDM obtenue par APPI/APCI-MS/MS est encore 90 fois plus élevée que la LDM de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ rapportée dans la littérature pour le système LPCI-MS/MS (Chen *et al.*, 2002). Ce qui est en contradiction avec les prédictions de la théorie des collisions selon laquelle l'ionisation d'un analyte à pression atmosphérique serait 10^3 à 10^4 fois plus efficace que son ionisation à basse pression (de Hoffmann et Stroobant, 2005).

La performance montrée par la source APPI/APCI conventionnelle est largement en deçà de son potentiel, en dépit de l'optimisation des paramètres MS et MS/MS et du débit d'échantillonnage. Ceci résulterait du fort débit d'échantillonnage classique qui serait défavorable à la cinétique des réactions de transfert de proton et/ou de charge des ions réactifs aux traces de molécules de benzène en réduisant le temps de résidence dans la source d'ions. En effet, le temps de transit ($t_{transit}$) de l'aiguille corona à l'entrée de l'analyseur de masse ($d \sim 15$ mm de long) est déterminé par la vitesse des ions (v_{ions}), résultante de la vitesse des ions dans le champ électrique (v_E) et de la vitesse du gaz vecteur (v_{air}).

$$v_{ions} = \frac{d}{t_{transit}}$$

$$v_{ions} = v_E + v_{air}$$

$$v_E = k \times E$$

où k représente la mobilité ionique ($3 \text{ cm}^2/\text{sec}/\text{V}$ pour $(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$) (Guimbaud *et al.*, 2003) et E est le champ électrique dans la région APCI ($5000 \text{ V}/\text{cm}$). La valeur de v_E est donc d'environ $150 \text{ m}/\text{sec}$ pour les ions réactifs $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$. En admettant que les ions sont produits à proximité de l'aiguille corona, le temps de parcours dû au champ électrique seul serait alors de 10^{-4} sec. L'utilisation d'un débit d'échantillonnage d'air de $3 \text{ L}/\text{min}$ ($v_{air} = 7 \text{ m}/\text{sec}$ dans une ligne de 3 mm de diamètre) réduirait ce temps de 4% seulement, mais un débit élevé de $90 \text{ L}/\text{min}$ ($v_{air} = 210 \text{ m}/\text{sec}$) le réduirait de 60%. L'utilisation du haut débit ne procurerait pas un temps de contact suffisant entre les ions réactifs et les molécules gazeuses d'analyte pour que les réactions d'ionisation se produisent. Les ions réactifs seraient probablement vite accélérés dans l'analyseur de masse et la majorité des molécules de benzène serait évacuée de la source par le courant d'air sortant avant même que ces réactions n'aient lieu. Par ailleurs, le débit élevé pourrait causer à l'entrée de l'analyseur une turbulence qui aurait un impact direct sur l'efficacité de transfert des ions. Le bruit important observé sur le profilé XIC (Figure 5.7) et le profilé d'étalonnage (Figure 5.11) pourrait s'expliquer par l'effet de turbulence.

5.4. Autres méthodes explorées pour améliorer la performance du système APCI-MS direct classique

En vue d'améliorer la sensibilité de l'instrument APCI-MS direct conventionnel, le débit d'échantillonnage d'air est optimisé et différentes méthodes d'assistance à l'ionisation APCI sont explorées. Ces méthodes sont décrites dans les paragraphes 5.4.1 à 5.4.4, de façon sommaire seulement, puisqu'elles ont donné des résultats peu satisfaisants.

5.4.1. Optimisation du débit d'échantillonnage

L'influence du débit d'échantillonnage de l'air sur l'ionisation des BTEX est étudiée entre 40 et 70 L/min. Sous les conditions APCI optimales, un étalon d'environ 1 mg/m³ est échantillonné en continu dans la source d'ions en variant le débit. La Figure 5.12 présente un exemple de l'influence du débit d'échantillonnage sur l'intensité du signal de l'ion précurseur m/z 78 du benzène. Le signal diminue avec le débit d'échantillonnage. Le signal produit avec le plus bas débit d'échantillonnage (40 L/min) est plus faible comparativement à celui généré par la combinaison APPI/APCI. Il a été également observé que la stabilité du signal diminue avec le débit d'échantillonnage.

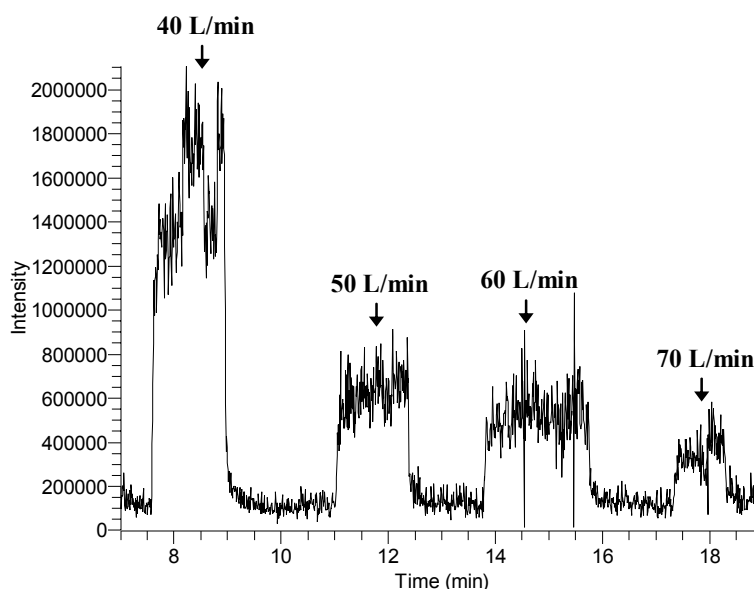


Figure 5.12—Profile XIC (m/z 77,5–78,4) obtenu par l'ionisation APCI d'un étalon d'environ 1 mg/m³ de benzène échantillonné dans la source à différents débits

5.4.2. Assistance de l'ionisation par un dopant organique

L'idée d'utiliser un dopant pour améliorer l'efficacité de l'ionisation APCI des BTEX repose sur l'hypothèse qu'une substance facilement ionisable pourrait par la suite réagir avec ces hydrocarbures par transfert de charge, dans la mesure où son énergie d'ionisation excède celle des BTEX. Dans cette perspective, l'acétone qui s'ionise facilement sous conditions APCI (affinité protonique $\sim 194,1$ kcal/mol) et dont l'énergie d'ionisation (9,7 eV) est supérieure à celle du benzène (9,2 eV) a été appliqué comme dopant. Cependant, au lieu d'une augmentation de signal escomptée pour l'ion moléculaire du benzène, une suppression de signal a été observée. Nos résultats suggèrent que non seulement la réaction de transfert de charge ne s'est pas produite entre l'acétone protoné et le benzène, mais aussi un effet de compétition est survenu, rendant les ions primaires et réactifs non disponibles pour des réactions de transfert de charge avec le benzène.

5.4.3. Assistance de l'ionisation par un gaz réactif

Dearth et Korniski (1994) ont montré que l'utilisation du protoxyde d'azote (NO) comme gaz réactif sélectif permet d'améliorer l'efficacité de l'ionisation APCI des hydrocarbures dans les gaz d'échappement automobile. En effet, l'addition d'une petite quantité de NO génère, sous conditions APCI, des ions nitrosonium (NO^+) par transfert de charge en raison de l'énergie d'ionisation du NO (9,3 eV) plus faible que celle de l'eau (12,6 eV). Ces ions NO^+ peuvent être utilisés en APCI pour ioniser les BTEX (M) en formant des ions adduits $[\text{M} + \text{NO}^+]$ (Dearth *et al.*, 1997). Cette technique est appliquée dans la présente étude en utilisant 1000 ppm de NO 1% (Boc Canada Limited, Mississauga, ON, Canada). Comme montré dans la Figure 5.13, l'utilisation du NO comme gaz réactif a conduit à la formation prédominante d'ions à m/z 108 correspondant à l'ion adduit $[\text{M} + \text{NO}^+]$. L'ion moléculaire (M^+) et l'ion nitrosonium (NO^+) sont également observés dans le spectre de masse respectivement à m/z 78 et 30. Toutefois, cette méthode n'a pas permis d'améliorer l'intensité du signal comparativement à l'ionisation APCI effectuée sans injection de NO. Contrairement au résultat escompté, le signal de l'ion M^+ a diminué d'environ 23 fois tandis que l'intensité de l'ion $[\text{M} + \text{NO}^+]$ formé est environ 7 fois plus faible que celle de l'ion M^+ obtenu par APCI sans assistance par NO (voir Figure 5.13).

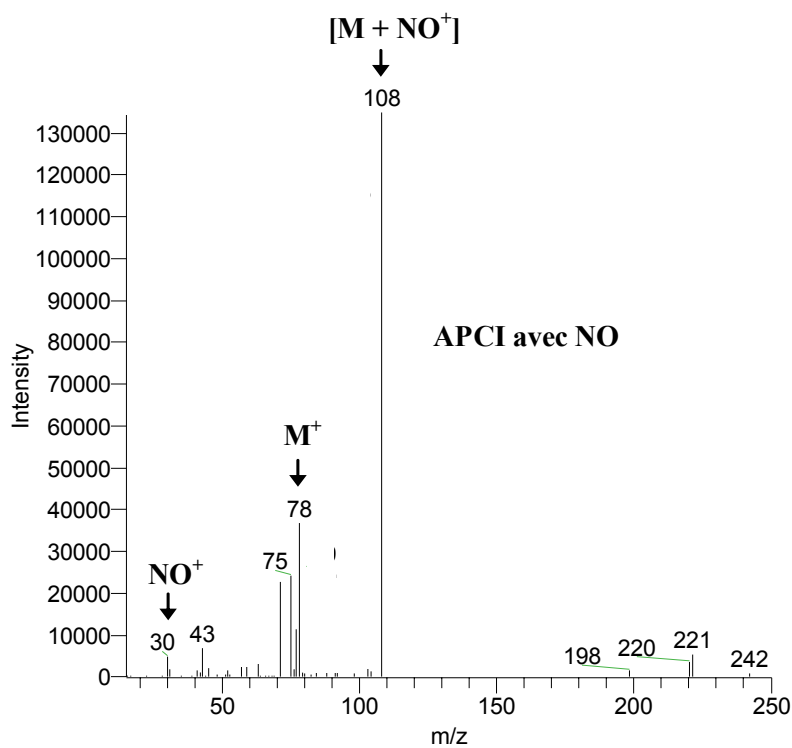
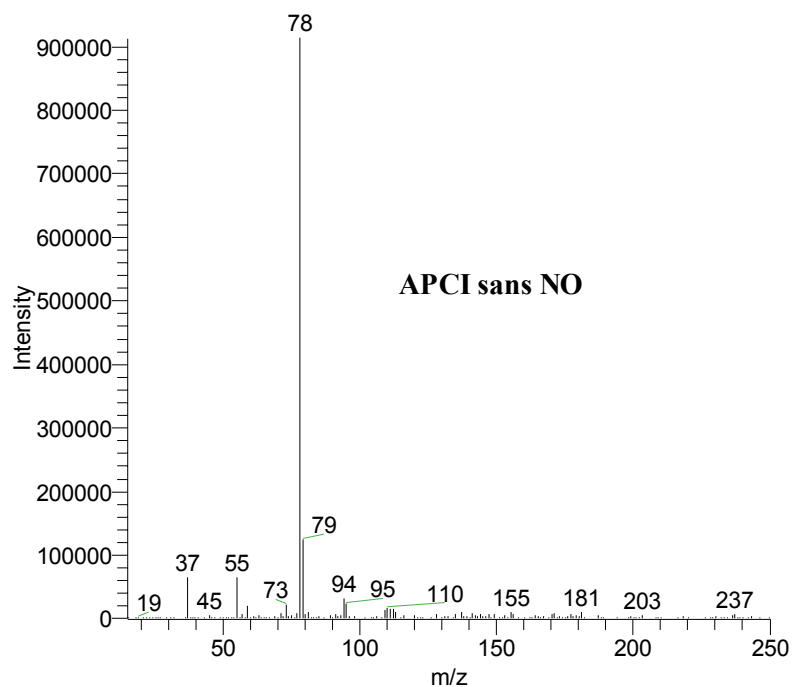


Figure 5.13—Spectres de masse APCI obtenus pour l'étalon $595 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de benzène en utilisant le NO comme gaz réactif versus sans assistance par NO

5.4.4. Déshumidification du courant d'air

Cette dernière méthode repose sur le mécanisme d'ionisation APCI de l'air décrit au paragraphe 5.2.3. En effet, la série de réactions impliquées dans le mécanisme APCI suggère qu'en éliminant de l'eau dans le gaz vecteur (air), la formation d'agrégats d'eau protonée serait bloquée à partir de l'équation (3) et les réactions de transfert de charge entre les ions primaires et le benzène seraient favorisées, d'autant plus que l'énergie d'ionisation des BTEX est inférieure à celle de l'eau. Un piège a donc été fabriqué en remplissant un tube de Téflon avec un déshumidificateur (molecular sieve) supporté par du coton de verre. Le tube est ensuite monté dans la ligne d'échantillonnage. L'air est échantillonné à travers ce piège où il est déshumidifié avant d'être introduit dans la source APCI. L'application de cette méthode a permis d'améliorer l'intensité du signal de l'ion précurseur m/z 78 du benzène (voir Figure 4.14), mais l'augmentation du signal est moindre comparée à celle obtenue par la combinaison APPI/APCI. En outre, le déshumidificateur se sature rapidement (moins de 10 minutes), rendant cette méthode moins pratique pour des analyses sur une longue période. De plus, il a été observé que le benzène est adsorbé sur le déshumidificateur (molecular sieve). Bien que cette dernière situation ne présente pas d'inconvénient pour l'étalonnage de l'instrument, les étalons étant injectés dans le courant d'air après la déshumidification, la présente technique n'est pas adéquate pour l'analyse d'échantillons réels qui sont introduits dans la source APCI à travers le piège de déshumidification.

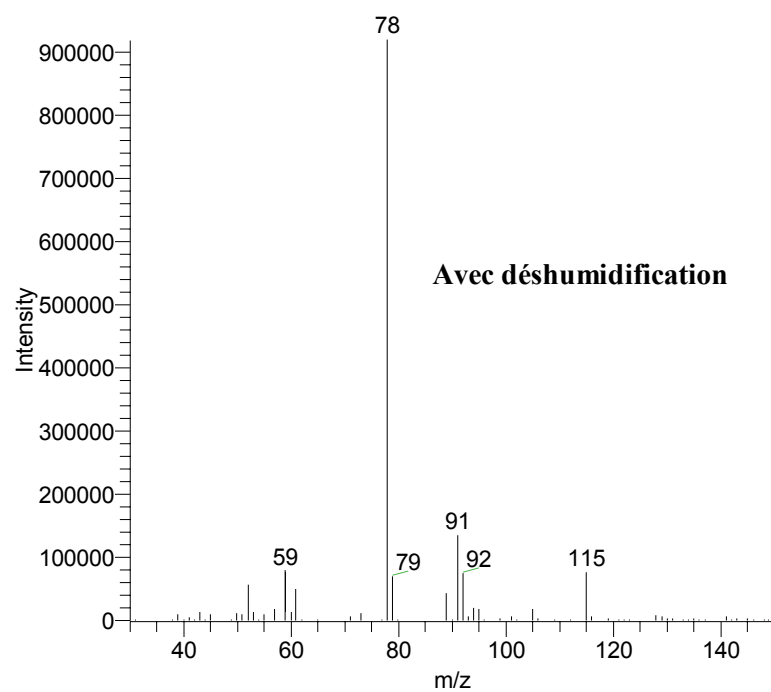
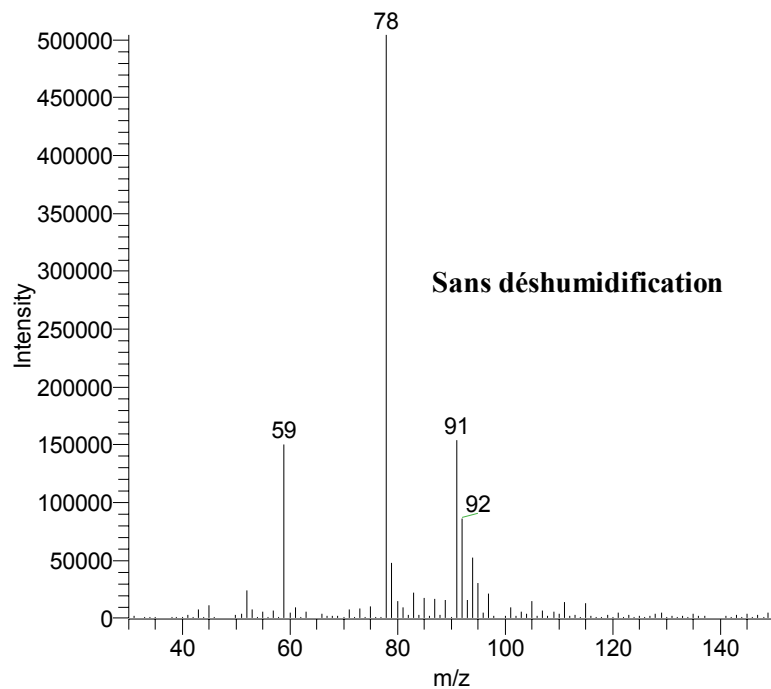


Figure 5.14—Spectres de masse APCI obtenus pour l'étalon $447 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de benzène en utilisant un déshumidificateur versus sans déshumidificateur

5.5. Conclusion et perspectives

La combinaison de la source APPI avec APCI a été exploitée pour améliorer la sensibilité de la détection du benzène par APCI-MS/MS directe en utilisant un système conventionnel à débit d'échantillonnage élevé sous des conditions opératoires classiques. Les spectres de masse obtenus montrent la formation prédominante d'ion moléculaire M^+ . L'application de la technique APPI/APCI-MS/MS a permis d'obtenir une meilleure sensibilité par rapport au système APCI-MS/MS, en donnant une LDM de $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Toutefois, cette valeur demeure encore élevée du point de vue de l'analyse des traces de BTEX atmosphériques visée par le présent projet.

D'autre part, les données montrent que dans les conditions expérimentales classiques, la sensibilité de la méthode APPI/APCI-MS/MS demeure 90 fois plus faible que celle rapportée pour le système LPCI-MS/MS. D'autres méthodes d'assistance à l'ionisation APCI telles que l'utilisation de dopant organique, de gaz réactif ou de déshumidificateur se sont également révélées non concluantes. Nos résultats suggèrent donc que le potentiel de la source APCI pour l'ionisation du benzène dans l'air n'est pas encore maximale exploitée et que sa performance peut davantage être améliorée. L'hypothèse formulée à l'issue de cette étude est que le fort débit d'échantillonnage utilisé en APCI-MS directe conventionnelle serait défavorable à la cinétique des réactions de transfert de proton et/ou de charge des ions réactifs aux traces de molécules gazeuses de benzène. Par conséquent, l'interface *laser diode thermal desorption* LDTD-APCI a été choisie pour la suite des travaux. Il s'agit d'une source d'ionisation à pression atmosphérique pourvue d'un système de gaz vecteur qui permet d'introduire les molécules d'analytes dans la région APCI suivant un débit laminaire faible.

La technologie LDTD développée par Phytronix Technologies Inc. (Québec, QC, Canada), est basée sur la désorption rapide à la diode laser d'échantillon à sec suivie d'une APCI. Elle s'applique essentiellement aux composés non volatils en solution, aux analytes en phase solide ou dans une matrice visqueuse, et ne sera donc pas appliquée dans le

présent projet sur l'analyse directe de composés organiques volatils dans l'air. Cette source comporte toutefois une ligne de gaz vecteur qui offre un contrôle du débit entre 0,5 et 10 L/min. De plus la géométrie du système est optimisée de manière à maximiser l'efficacité d'introduction du gaz vecteur dans la région de décharge corona et à travers l'orifice d'entrée du MS. Pour la présente application, la ligne du gaz vecteur sera alors utilisée comme système d'introduction de l'air à pression atmosphérique directement dans la région de décharge APCI où il sera ionisé. La Figure 5.15 montre des images photographiques de la source LDTD-APCI.



Figure 5.15–Photographies de la source LDTD-APCI couplée avec un spectromètre de masse à triple quadripôle

CHAPITRE 6. DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE EN TEMPS RÉEL DES BTEX DANS L'AIR AMBIANT PAR APCI-MS/MS

Basé sur :

ARTICLE II: Direct atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry method for the continuous real-time trace analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in ambient air

Publié dans *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **2009**, 20, 829–836.

Reproduit avec la permission d'Elsevier, © 2009.

**Direct atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass
spectrometry method for the continuous real-time trace
analysis of benzene, toluene, ethylbenzene,
and xylenes in ambient air**

Koffi Badjagbo,^{1,2} Pierre Picard,² Serge Moore,³ Sébastien Sauvé*¹

¹Department of Chemistry, Université de Montréal, Montréal, QC, Canada

²Phytronix Technologies Inc., Québec, QC, Canada

³Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Laval, QC, Canada

*Address reprint requests to Dr. Sébastien Sauvé, Université de Montréal, Department of Chemistry, CP 6128 Centre-ville, Montréal, QC, Canada, H3C 3J7. Phone: +1 514 343 6749. Fax: +1 514 343 7586

Abstract

Real-time monitoring of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) in ambient air is essential for the early warning detection associated with the release of these hazardous chemicals and in estimating the potential exposure risks to humans and the environment. We have developed a tandem mass spectrometry (MS/MS) method for continuous real-time determination of ambient trace levels of BTEX. The technique is based on the sampling of air via an atmospheric pressure inlet directly into the atmospheric pressure chemical ionization (APCI) source. The method is linear over four orders of magnitude, with correlation coefficients greater than 0.996. Low limits of detection in the range 1–2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ are achieved for BTEX. The reliability of the method was confirmed through the evaluation of quality parameters such as repeatability and reproducibility (Relative standard deviation below 8% and 10%, respectively) and accuracy (over 95%). The applicability of this method to real-world samples was evaluated through measurements of BTEX levels in real ambient air samples and results were compared to a reference GC-FID method. This direct APCI-MS/MS method is suitable for real-time analysis of BTEX in ambient air during regulation surveys as well as for the monitoring of industrial processes or emergency situations.

6.1. Introduction

Benzene, toluene, ethylbenzene and isomers of xylene, commonly called BTEX, are volatile organic compounds (VOCs) widely present in petroleum products and added to fuels to increase their octane number (Yassaa *et al.*, 2006). They have toxic health effects depending on duration and levels of exposure (USEPA, 1998; Shojania *et al.*, 1999; Ueno *et al.*, 2001; Han and Naeher, 2006). In addition, BTEX in urban air contribute significantly to the smog photochemical reactions leading to ozone formation in the troposphere (Atkinson, 2000).

Several analytical methods have been developed to perform real-time measurements of such compounds in ambient air, and recently, we have published a comprehensive review of the most commonly used on-site methods for continuous real-time monitoring of airborne VOCs (Badjagbo *et al.*, 2007). Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) has been applied widely for near real-time monitoring of BTEX in ambient air (Axelsson *et al.*, 1995; Lee *et al.*, 2005), but the presence of oxygen, ozone and several hydrocarbons with similar spectra gives rise to severe interference effects.

Proton-transfer reaction/mass spectrometry (PTR-MS) has been used in several field studies for real-time monitoring of atmospheric BTEX (Warneke *et al.*, 2001; de Gouw *et al.*, 2003), but there are certain isobaric interferences in the PTR-MS measurements of these hydrocarbons (e.g., notably benzaldehyde).

Other direct-air sampling (DS)-MS methods widely used for real-time determination of BTEX in ambient air are low-pressure chemical ionization/tandem mass spectrometry (LPCI-MS/MS) (Mickunas *et al.*, 1995; Chen *et al.*, 2002) and atmospheric pressure chemical ionization/tandem mass spectrometry (APCI-MS/MS) (OMOE, 1997; Mulligan *et al.*, 2006). However, they are not yet very conclusive for measuring BTEX in ambient air at low- $\mu\text{g}/\text{m}^3$ concentrations (Badjagbo *et al.*, 2007).

The work described in the present paper demonstrates the application of a direct APCI-MS/MS system for real-time continuous determination of low- $\mu\text{g}/\text{m}^3$ levels of atmospheric BTEX. The technique is based on the sampling of air through an atmospheric pressure inlet directly into the APCI corona discharge region. Conventional APCI systems produce protonated-water clusters of the type $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ (through a chain of ion-molecule reactions starting with N_2^+ , O_2^+ , NO^+ , H_3O^+), those clusters are ultimately responsible for ionizing analytes by proton-transfer (Badjagbo *et al.*, 2007). The high collision frequency that occurs at atmospheric pressure between reagent ions and analyte molecules might lead to higher ionization efficiency in APCI compared to LPCI sources. However, one problem associated with APCI is the formation of cluster ions of air and water. These ions make the overall ionization complex and non-quantitative for some compounds including BTEX-species, particularly at low levels. In addition, at low parts per million concentrations, water inhibits charge-transfer ionization of BTEX-hydrocarbons by solvating reagent ions and thus reduces their ability to interact with hydrophobic molecules (Dearth and Korniski, 1994). Our approach overcomes these drawbacks by enhancing the efficiency of the chemical ionization of BTEX molecules. The geometry of the direct-air sampling inlet is designed and the sampling flow rate is optimized so that the transfer of charge from primary reagent ions to vapor-phase BTEX occurs with high efficiency.

6.2. Experimental

6.2.1. Mass spectrometry

Experiments were carried out on a TSQ Quantum Ultra AM triple quadrupole mass spectrometer (Thermo Fisher Scientific, USA) equipped with a laser diode thermal desorption LDTD-APCI interface (Phytronix Technologies, Canada). Details on the LDTD-APCI ion source can be found elsewhere (Hughes *et al.*, 2007). For our application, the carrier gas line (3 mm I.D.) of the ionization source was used as the air sample introduction line. The system was operated in the positive ion detection mode and without using the laser diode. Because of software built-in safety routines and for a functional gas line system, the LazWell sample plate must be present for the atmospheric pressure inlet of the LDTD-APCI interface to be functional. Optimization of experimental parameters was performed in order to ensure optimal ionization conditions for BTEX and to maximize ion fragmentation and transmission for each compound. Ion source conditions have been optimized, as well as compound-specific parameters such as collision energy and tube lens offset, which are all important parameters for MS/MS fragmentation experiments and for sensitive detection in the selected reaction monitoring (SRM) mode. The Xcalibur 2.0 software (Thermo Fisher Scientific) was used for optimizing these conditions. The following source parameters were then adjusted to: discharge current 4 μA ; capillary temperature 270°C; sweep gas pressure 0.3 mTorr. Collision gas pressure (Argon) was set to 1.5 mTorr. The peak-width of precursor and product ions was set to 0.7 u at half-height.

6.2.2. Online gas chromatography

Comparative experiments were performed by using an online GC-FID BTEX analyzer AirmoBTX1000 (Chromatotec, France) consisting of a sampling unit, a thermodesorber, a 30 m X 0.28 mm I.D. X 1 μm phase thickness MXT30 CE metallic capillary column and a programmable temperature gradient oven. The sampling system comprises one sorption tube filled with selective adsorbent (CarbotrapB). Hydrogen (Hydroxychrom) was used as the carrier gas at a constant flow rate of 3 mL/min. A

mixture of zero air (180 mL/min) and hydrogen (26 mL/min) was used for FID supply. The temperature program is as follows: started at 43°C and ramped to 45°C at a rate of 2°C/min and followed by a linear increase of 15°C/min to 165°C.

6.2.3. Standard preparation and introduction

Analytical grade benzene (Caledon Laboratories, Canada), toluene (Mallinckrodt Specialty, USA), ethylbenzene (Sigma Aldrich, USA) and xylenes mixture containing 33 % of each isomer (Sigma Aldrich, USA) were used as sources of primary standards. Saturated headspace vapors of pure liquid samples were prepared by placing about 2 mL of each compound into different sealed 40-mL volumetric bottles, which were then maintained at 25°C for over 1 h. Calibration standards were generated by mixing the gaseous headspace samples with ambient air used as diluent gas, to automatically account for any matrix effects. Direct sampling of the ambient air was performed at a flow rate of 3 L/min via an atmospheric pressure inlet through the interface of the LDTD-APCI source using a Teflon-coated pump which is computer controlled by the Phytronix Technologies LazSoft 2.0 software. The saturated headspace samples of BTEX were injected into the ambient air stream using a 500- μ L gauge gas-tight syringe (Hamilton Co., USA) mounted in a syringe pump model 22 (Harvard Apparatus, USA). Air flow is then vented outside through a purge pump system. A schematic diagram of the experimental setup is shown in Figure 6.1. The flow rates of the headspace samples were controlled by the speed of the syringe pump to provide analyte concentrations ranging from 4 to 1300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The concentrations were calculated based on the known analyte vapor pressure (Ohe, 2005) and the chosen dilution factors. Acetone- d_6 (Acros Organics, USA) was used as the internal calibration standard (IStd).

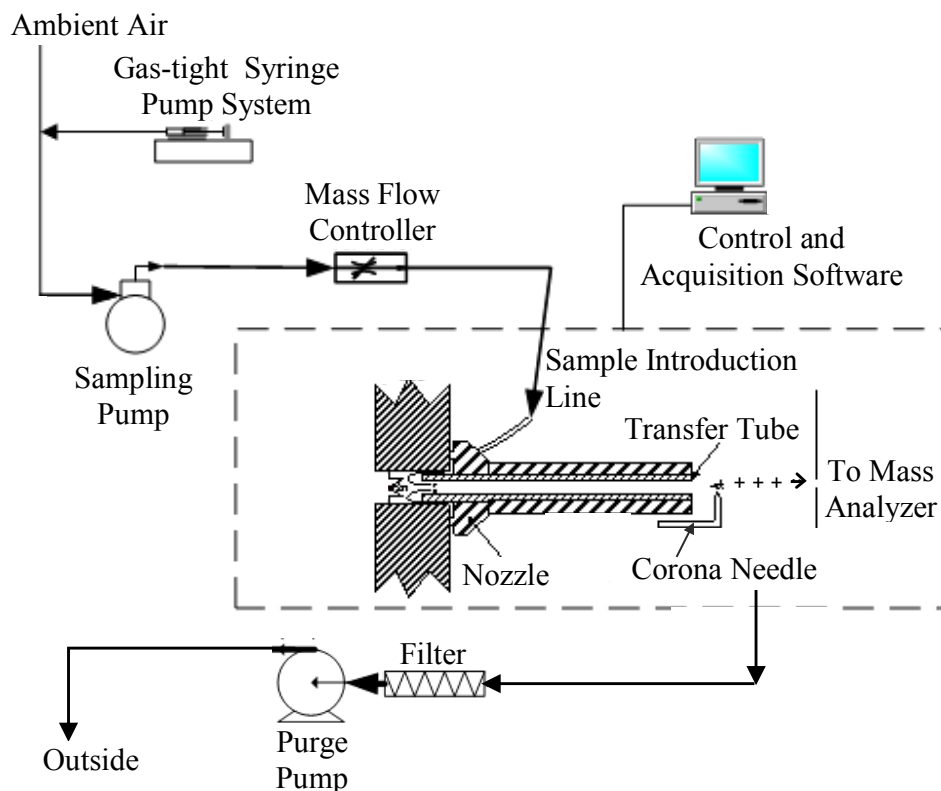


Figure 6.1–Schematic diagram of the experimental setup

6.2.4. BTEX identification and quantification

To identify BTEX, Q1 scans were typically performed over a mass-to-charge (m/z) range of 30–200. The precursor ions at m/z 78, 92, 106 and 107, corresponding to benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes, respectively, were then selected in the first quadrupole and submitted to collision-induced dissociation (CID) in the second quadrupole. The product ions were filtered by the third quadrupole and transferred to the detector. Quantification was performed by SRM and by recording the most abundant precursor ion \rightarrow product ion transition selected for each compound, with a dwell time of 300 msec per transition.

6.2.5. Method validation

Validation of the direct APCI-MS/MS method was conducted according to the procedure DR-12VMC of the “Centre d’Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ)” (2007). This document details the performance characteristics required for the development of analytical chemistry methods. Quality parameters, including linearity, limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), repeatability, reproducibility and accuracy, were assessed to validate this method under the optimized conditions.

Multi-point calibration curves (peak average height ratios of analyte over IStd versus the analyte concentration) were constructed for each BTEX. Calibration equations were calculated by using a linear regression method. For each compound, the LOD was determined as three times the standard deviation (SD) of the signal obtained from five replicate injections of the lowest standard concentration, divided by the slope of the calibration curve. LOQs were calculated by using ten-fold SD. The relative standard deviation (RSD) was adopted for repeatability and reproducibility assessment. The repeatability was tested for each compound by analyzing five replicate injections of the lowest standard concentration within 50 minutes. The reproducibility was estimated by analyzing five replicate injections over five days. The accuracy was evaluated by analyzing a standard mixture of BTEX prepared by spiking a Teflon gas sampling bag (Jensen Inert Products, USA), filled with zero air (Megs, Canada), with saturated headspace vapors of pure liquids. The standard mixture was prepared with a known nominal concentration of each compound and was analyzed as an unknown sample by our method. Accuracy values were expressed as:

$$\text{Accuracy (\%)} = 100 - \left| \frac{C_{Meas} - C_{Exp}}{C_{Exp}} \times 100 \right|$$

where C_{Meas} is the measured concentration and C_{Exp} represents the expected concentration.

Further evaluation of the performance of our method was carried out by comparison with a reference GC-FID method using real-world samples. Ambient air samples were collected into 56-L Teflon gas sampling bags (Jensen Inert Products, USA) using a Teflon-coated sampling pump at a flow rate of 3 L/min for 15 minutes. The samples were analyzed by direct APCI-MS/MS and by online GC-FID.

6.3. Results and discussion

6.3.1. Background mass spectrum

Although the presence of background ions (i.e., without the addition of any analyte) constitutes the main source of background fluctuations which may impact the method LOD, the number of reagent ions generated in APCI is important because it dictates the amount of target-analyte molecules that can be ionized. The direct-air sampling system of the LDTD-APCI interface is designed and the sampling flow rate is optimized so that the transfer of charge/proton from APCI primary reagent ions to vapor-phase molecules occurs with high efficiency. As a result, although the system was operated under APCI conditions, it exhibited a background mass spectrum that is quite different from that commonly observed with a gas sampling conventional APCI source in ambient atmosphere. As shown in Figure 6.2, the background mass spectrum (A) of our experimental setup recorded for the ambient air in our laboratory is not dominated by protonated water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ as is commonly seen under usual APCI conditions (Kambara *et al.*, 1979; Andrade *et al.*, 2008). The most abundant species in the mass spectrum (A) could be attributed to the ionization of trace amounts of the solvents present in the laboratory air (e.g., protonated acetone at m/z 59). In contrast to the spectrum (A), the background mass spectrum (B) recorded by using the same triple quadrupole instrument brand equipped with an APCI source working at 90 L/min shows a predominant formation of ionized water clusters, the protonated water dimer $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ at m/z 37 being the strongest signal. Solvent ions present in the spectrum (A) such as protonated acetone (m/z 59) are very weakly detected in the spectrum (B) in the presence of protonated water clusters. The geometry of the direct-air sampling LDTD-APCI system uses gas dynamics to optimize the sampling efficiency into the assembly formed by the corona discharge region and the MS inlet. The use of low sampling flow rate favors the kinetic of charge/proton transfer from primary reagent ions to gas-phase analyte molecules. The residence time in the source from the corona needle to the MS inlet (around 15 mm long) is governed by the speed of the ions. That speed is the sum of the carrier gas velocity and the ion mobility in the electric field. Assuming that the charged particles are produced in the needle proximity, the average

drift speed is about 150 m/s (Guimbaud *et al.*, 2003), giving a residence time of 10^{-4} sec. The carrier gas velocity given by the flow rate of 3 L/min in our case reduces this time by about 4%. Using a high flow inlet at 90 L/min will reduce the transit time by about 60%. On the other hand, the order of magnitude of the collision frequency in the air at room temperature estimated from gas collision theory (Atkins, 2000) is about 10^{11} collisions/s. Maximizing the number of collisions while keeping the properties of gas dynamics provides optimal opportunities for reagent ions in the reaction zone to come into contact with analyte molecules and thereby provides a greater extent of reaction. The resultant completeness of charge/proton-transfer reactions between trace amounts of vapor-phase molecules present in the laboratory air and the primary reagent ions may therefore explain the weak presence of the later in the background mass spectrum (A) of our experimental setup and consequently a greater sensitivity for analyte molecules. This phenomenon was verified by reducing the transit time by moving the needle forward of the MS inlet while keeping all other parameters constant. The water cluster signal increased almost proportionally.

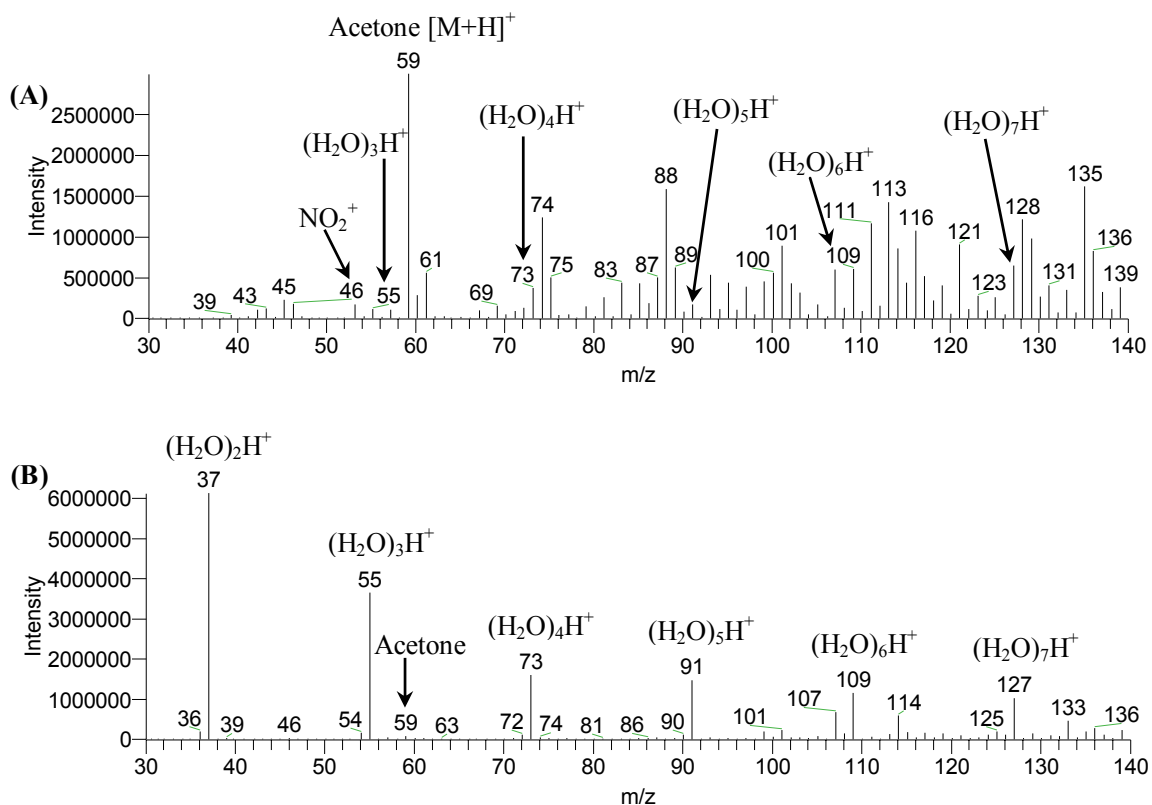


Figure 6.2—Background mass spectra exhibited by (A) the direct-air sampling LDTD-APCI system (3 L/min) versus (B) the conventional high-flow (90 L/min) APCI source

6.3.2. Effect of air sampling flow rate

The effect of air sampling flow rate was studied in order to determine the optimal conditions to maximize the sensitivity of the method. This parameter greatly influences the signal intensities of BTEX. In each case, the precursor ion intensity reached a maximum when the air sampling flow rate was 3 L/min and decreased for higher or lower flow rates. These observations suggest that in our experimental conditions, 3 L/min yields the optimal collision frequency leading to the APCI plasma formation and the subsequent charge transfer to BTEX-species, since the APCI ionization process is initiated through a chain of ion-molecule reactions (Badjagbo *et al.*, 2007). Therefore, a constant air sampling flow rate of 3 L/min was used for subsequent experiments.

6.3.3. BTEX-specific parameters

The full-scan Q1 mass spectra in Figures 6.3 and 6.4 show the predominant formation of radical cation $M^{+\bullet}$ at m/z 78 for benzene, m/z 92 for toluene, m/z 106 for ethylbenzene, and protonated ion $[M+H]^+$ at m/z 107 for xylenes. Our observations are consistent with those found in the literature (Mulligan *et al.*, 2006; Andrade *et al.*, 2008; Franceschi *et al.*, 2005). The ionization process of ambient-air BTEX under APCI conditions was described elsewhere (Badjagbo *et al.*, 2007). Benzene, toluene and ethylbenzene undergo simple charge exchange with reagent ions to produce molecular ions while xylenes (which have the highest proton affinity among the BTEX family) yield pseudomolecular ions by proton-transfer process with $(H_2O)_nH^+$ ions. The same ionic species are observed in the non-subtract background full-scan mass spectra of BTEX at concentrations determined to be the method LODs (Figures 6.3 and 6.4). These observations all argue that our approach helps to overcome the inhibition of chemical ionization of low levels of BTEX usually observed for direct APCI (Dearth and Korniski, 1994). Table 6.1 summarizes precursor ions, major product ions and SRM parameters optimized for each compound. Identification of the BTEX was done by manual interpretation of the spectra based on their MS/MS fragmentation pattern. Subsequent quantifications were performed using transitions m/z 78 \rightarrow 52 for benzene, 92 \rightarrow 65 for toluene, 106 \rightarrow 91 for ethylbenzene, and 107 \rightarrow 91 for xylenes.

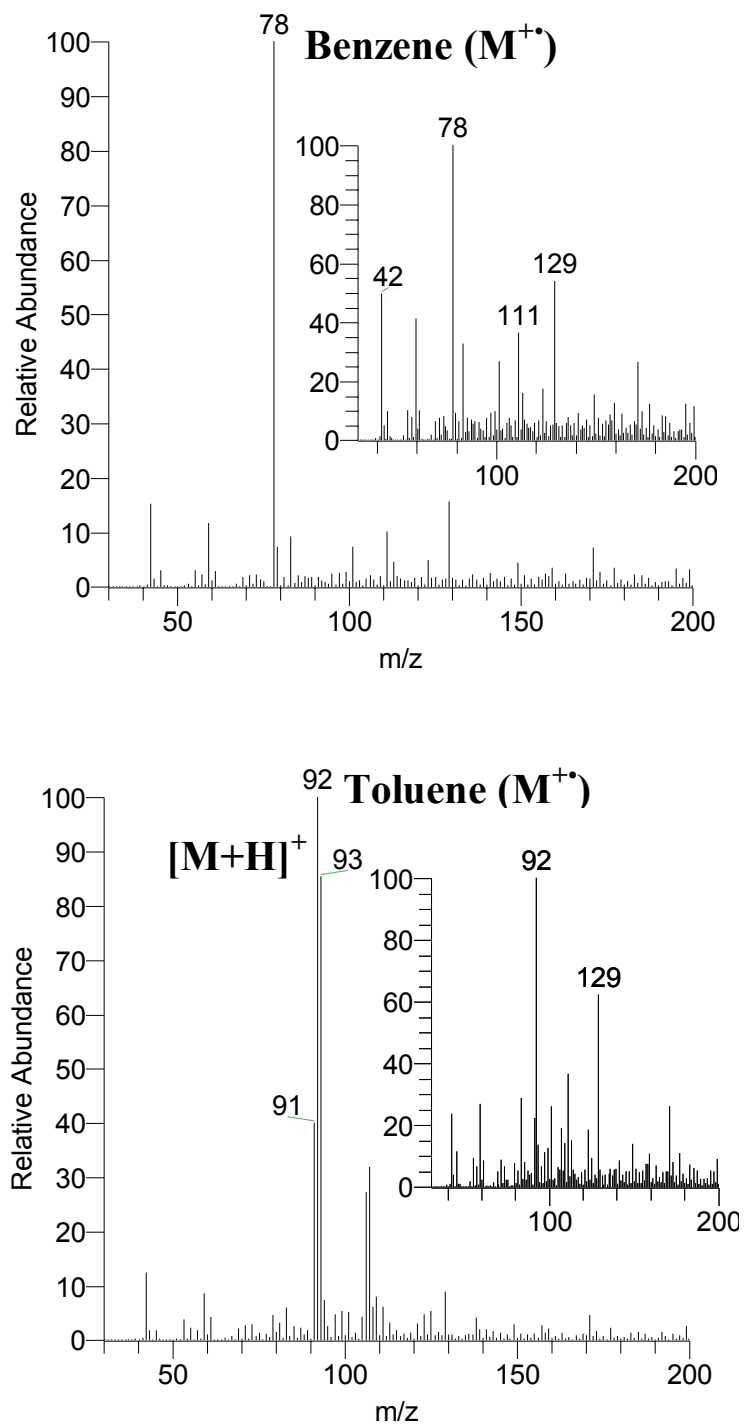


Figure 6.3—Full-scan Q1 mass spectra of 40 ppb of benzene and toluene recorded in direct APCI-MS. The insets show mass spectra for lower concentrations (1-2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

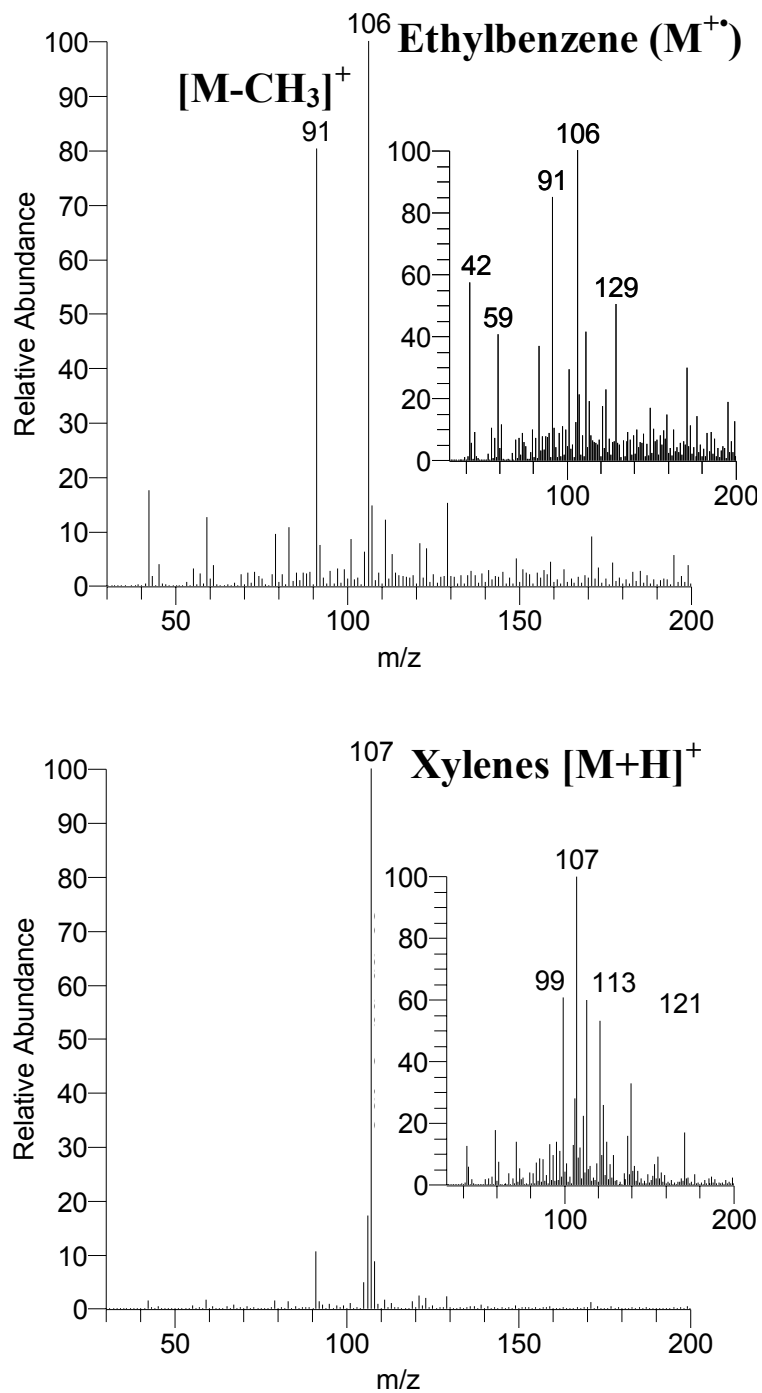


Figure 6.4—Full-scan Q1 mass spectra of 40 ppb of ethylbenzene and xylenes recorded in direct APCI-MS. The insets show mass spectra for lower concentrations (1-2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Table 6.1—Optimized parameters for direct APCI-MS/MS determination of BTEX in ambient air

	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Collision energy (V)	Tube lens (V)	Product ions (<i>m/z</i>)
Benzene	78	19	27	52
		29	37	50
Toluene	92	25	40	65
		54	55	39
Ethylbenzene	106	11	39	91
		29	36	65
Xylenes	107	16	46	91
		25	46	65
Acetone-d6 (Istd)	65	23	30	46

6.3.4. Linearity

The linearity of the method was evaluated for BTEX in the range from 4 to 1300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. An example of a BTEX calibration profile using precursor ion \rightarrow product ion transition is shown in Figure 6.5. Responses were recorded for five different calibration standards at the optimal experimental conditions described above (Table 6.1). Ambient air without the addition of any BTEX-hydrocarbon was used as the field blank. Peak height stability is achieved within seconds and signal returns to baseline very rapidly when the calibration compound flow is turned off (see Figure 6.5). This indicates that there is neither a carry-over problem nor ion source saturation problems, validating the performance of the sampling system. After stabilization of the signal, the peak height was used for each calibration level.

Calibration equations for BTEX are presented in Table 6.2 as $y = ax + b$, where y is the signal height ratio of analyte over IStd, and x is the analyte concentration. The response coefficients (slopes) were significantly different for each compound. This means that the instrument needs to be calibrated for each compound. The calibration curves were linear and covered at least four orders of magnitude, with correlation coefficients of 0.9964 for benzene, 0.9976 for toluene, 0.9965 for ethylbenzene and 0.9992 for xylenes. At low levels, experiments performed in the range from 4 to 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gave good linear

correlation coefficients of 0.9970 for benzene, 0.9969 for toluene, 0.9957 for ethylbenzene and 0.9962 for xylenes. The linear dynamic range (LDR) of the present method is wider than the LDR of 38.3–478 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (for benzene) and 8.6–188 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (for toluene) obtained by Mulligan *et al.* (2006) using a portable cylindrical ion trap mass spectrometer equipped with an APCI source. These results attest to the quantification potential for the method over a wide range of BTEX concentrations from low- and up to high- $\mu\text{g}/\text{m}^3$ levels in ambient air.

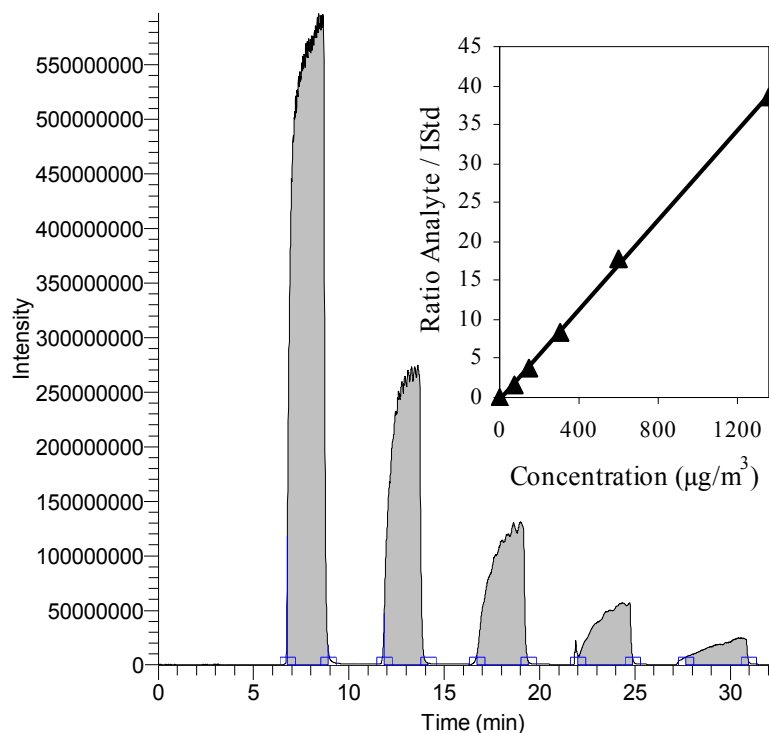


Figure 6.5—Representative calibration profile for BTEX by direct APCI-MS/MS. The inset plot shows a typical calibration curve

Table 6.2—Performance parameters of the direct APCI-MS/MS method for BTEX determination in ambient air

	Linear equation	LOD	LOQ	Repeatability	Reproducibility	Accuracy		
						Expected	Measured*	Percent
	($y = ax + b$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(%RSD)*	(%RSD)*	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(%)
Benzene	$y = 0.0011x + 0.0418$	2	6	7	9	30.8	31.5 ± 0.9	98
Toluene	$y = 0.0025x + 0.0464$	1	4	4	7	12.3	11.7 ± 0.8	95
Ethylbenzene	$y = 0.0106x + 0.4850$	2	8	8	10	22.6	23.7 ± 3.9	95
Xylenes	$y = 0.0288x - 0.2600$	2	5	7	8	31.0	32.2 ± 2.1	96

* n = 5 replicate analysis.

6.3.5. Detection and quantification limits

LODs for BTEX were in the range 1–2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, whereas LOQs ranged between 4 and 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Table 6.2). The present method is about 200-fold more sensitive than the current mobile APCI-MS/MS system used by the CEAEQ (Anonymous, 2008). This analytical instrument is also a TSQ Quantum triple quadrupole MS, but equipped with a classical high-flow (90 L/min) APCI source, and LODs determined for benzene and toluene by using the same primary standards are 410 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 190 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. The proposed method is about 10–25 times more sensitive than the portable APCI-MS/MS method reported recently by Mulligan *et al.* (2006). This method is applicable for the monitoring of ambient-air BTEX at trace levels and our results confirm the quantification potential for ambient concentrations of BTEX in urban air.

6.3.6. Repeatability, reproducibility and accuracy

The repeatability (intra-day precision) and the reproducibility (inter-day precision) expressed as RSD, ranged from 4% to 8% and 7% to 10%, respectively (Table 6.2). As indicated in Table 6.2, concentrations of BTEX determined in the spiked standard mixture prepared at known concentrations agreed well with the expected values. Accuracies ranged between 95% and 98%. All these results clearly demonstrated that the values were within the acceptable ranges and the direct APCI-MS/MS method was precise and accurate.

6.3.7. Method application and comparison with online GC-FID

As examples of real-world applications, we present the results obtained for ambient air samples collected from three urban locations in Canada. The first sampling site (# 1) is a general mechanics garage where ventilation was controlled by both mechanical and natural systems. The second sampling site (# 2) is near the storm drain of an industrial waste landfill site. The third sampling site (# 3) is located in a two-lane street in an industrial area. Apart from vehicle emissions and possibly fugitive evaporation, there are no known sources of BTEX in the vicinity of these sites. To further evaluate the performance of our direct APCI-MS/MS method, we performed a comparison with online GC-FID. Following collection in Teflon bags, air samples were transported to the laboratory and analyzed by direct APCI-MS/MS and by online GC-FID. BTEX-species have been successfully detected and quantified in these real air samples by the direct APCI-MS/MS method. Concentrations measured for the BTEX by the two methods are presented in Table 6.3. BTEX determinations in the real-world air samples by our direct APCI-MS/MS and by the conventional GC-FID method exhibited similar results. We believe that the close agreement of the results obtained by both approaches when analyzing common samples provides strong confirmation for the analytical validity of the method. Although the online GC-FID provides greater sensitivity than DS-MS methods through the preconcentration step, the chromatographic separation and the use of a selective adsorbent that discriminates against other components in air, the latter are generally considered more reliable for the measurement of BTEX in the ambient air because of their real-time continuous monitoring capabilities (Badjagbo *et al.*, 2007). The APCI-MS/MS analysis was accomplished with a fast response time (less than 10 seconds) instead of the 20 minutes required by the GC-FID method.

Table 6.3–Mean concentrations \pm SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of BTEX measured in ambient air samples

	Site # 1		Site # 2		Site # 3	
	Online GC-FID	Direct APCI-MS/MS	Online GC-FID	Direct APCI-MS/MS	Online GC-FID	Direct APCI-MS/MS
Benzene	9.6	10.0 \pm 0.5	1.8	< LOQ	1.2	< LOQ
Toluene	129	123 \pm 4	447	419 \pm 17	48	43 \pm 2
Ethylbenzene	9	10 \pm 1	10	13 \pm 1	2	< LOQ
Xylenes	46	49 \pm 6	49	55 \pm 4	9	10 \pm 1

n = 5 replicate analysis for direct APCI-MS/MS measurements of BTEX in each sample.

6.4. Conclusions

Unlike other methods (such as DOAS and PTR-MS) the method developed in this study is free of interference effects from oxygen, ozone or isobaric hydrocarbons. The presence of small peaks of protonated ethylbenzene at m/z 107 and xylene molecular ion at m/z 106 in the mass spectra of BTEX (Figure 6.3) did not give rise to interference effects when analyzing air samples containing both compounds. The accuracy values (over 95%), and the close agreement of the results obtained by our method and the online GC-FID when analyzing common samples clearly demonstrated that these potential interferences do not have significant effects. Competition process may take place when both hydrocarbons are present in the same mixture and the ethylbenzene may undergo charge transfer ionization exclusively whereas xylenes undergo proton transfer reaction. Therefore, ethylbenzene and xylenes can be distinguished and measured individually by the present method. However, as observed for the GC methods which are often unable to separate *m*- and *p*-xylenes, this method cannot provide isomer-specific data for *o*-, *m*-, and *p*-xylenes. The analytical characteristics of the present direct APCI-MS/MS method make it suitable for real-time continuous monitoring of atmospheric BTEX at near background levels as well as up to high concentrations found in industrial or emergency-type situations. The current application is based on Teflon gas sampling bags but the project will later focus on the validation of the method by using a mobile triple quadrupole instrument (e.g., an instrument installed in a motorized vehicle (Badjagbo *et al.*, 2007; Anonymous, 2008)). Moreover, we plan to use reactant gases to improve this method in order to render it more sensitive for determination of BTEX at lower and lower levels.

Acknowledgments

The authors acknowledge the Natural Sciences and Engineering Research Council for financial support. Germain Tremblay of the Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec is acknowledged for technical assistance with the GC-FID measurements and for helpful discussions during the preparation of this article.

Matériel supplémentaire du chapitre 6

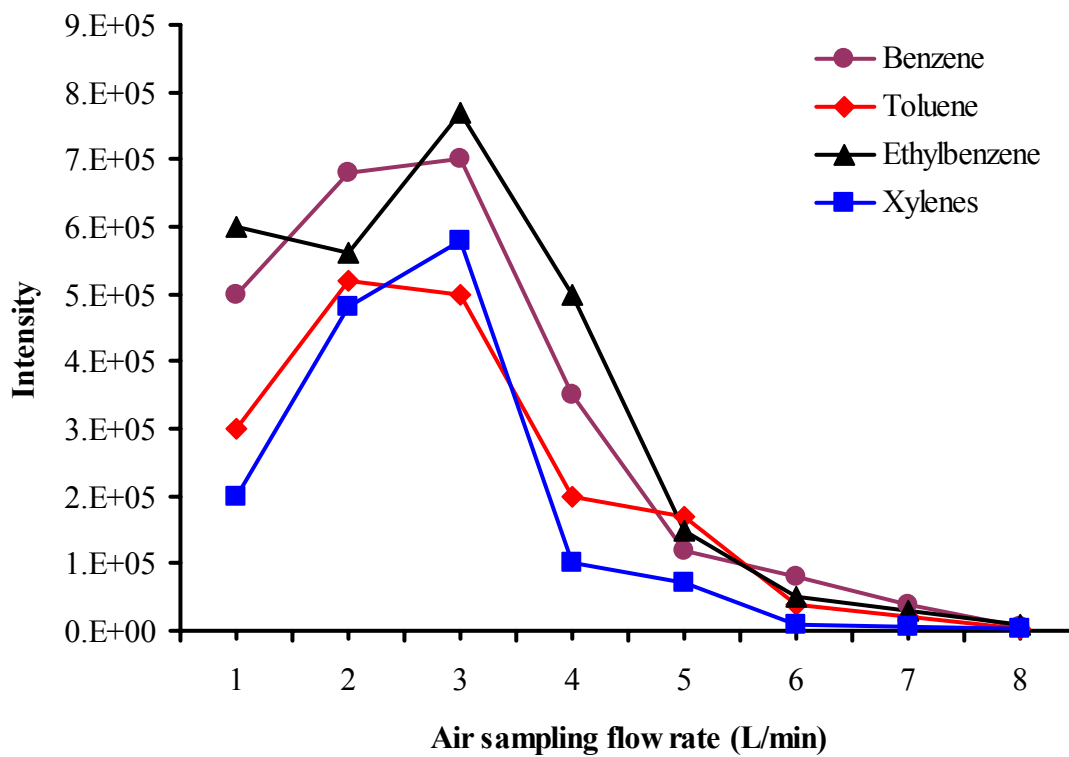


Figure 6.6—Influence du débit d'échantillonnage sur l'intensité du signal des ions précurseurs des BTEX (40 ppb) sous APCI-MS directe. L'intensité du signal atteint un maximum à 3 L/min et diminue considérablement pour des débits supérieurs à 3 L/min

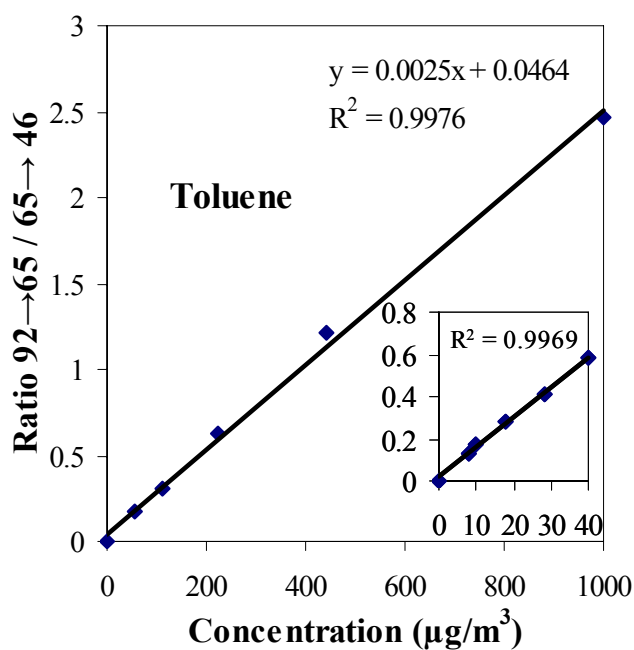
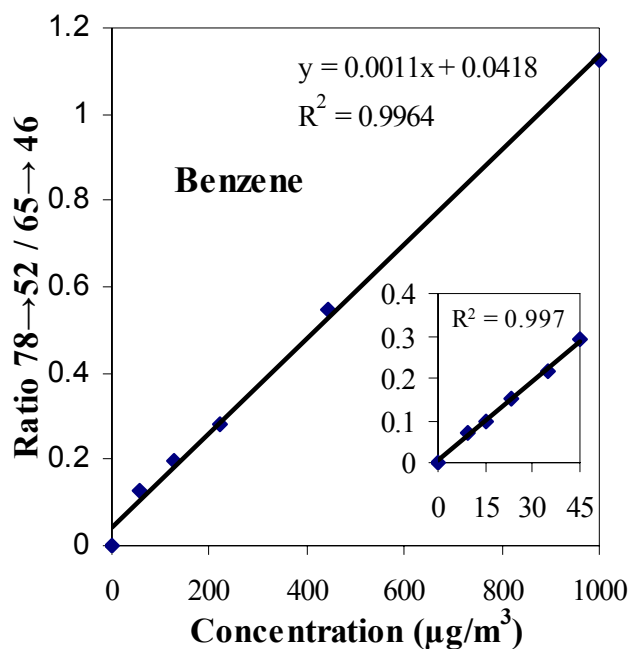


Figure 6.7—Courbes d'étalonnage de la méthode APCI-MS/MS directe pour le benzène et le toluène. Ces courbes montrent une bonne linéarité de la méthode pour le benzène et le toluène sur environ quatre ordres de grandeur. Les courbes incrustées correspondent aux basses concentrations

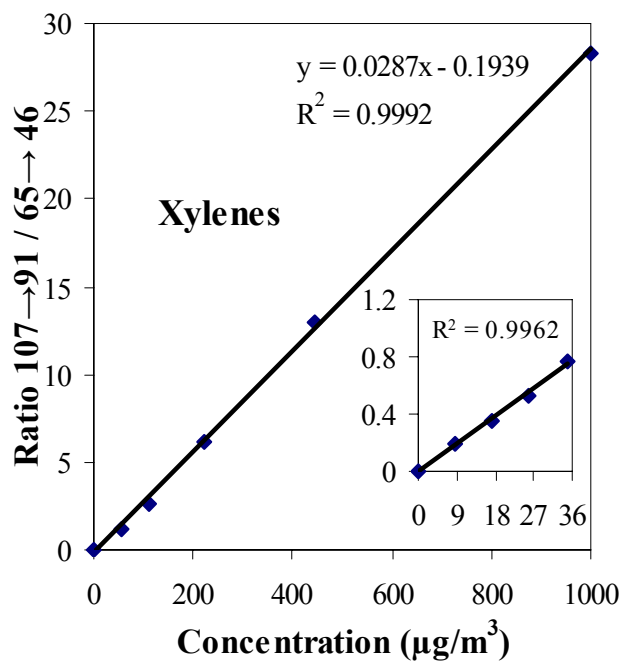
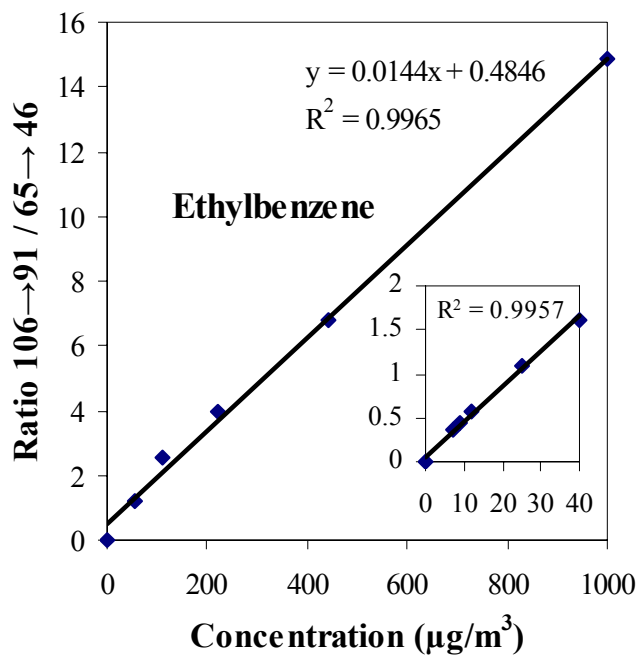
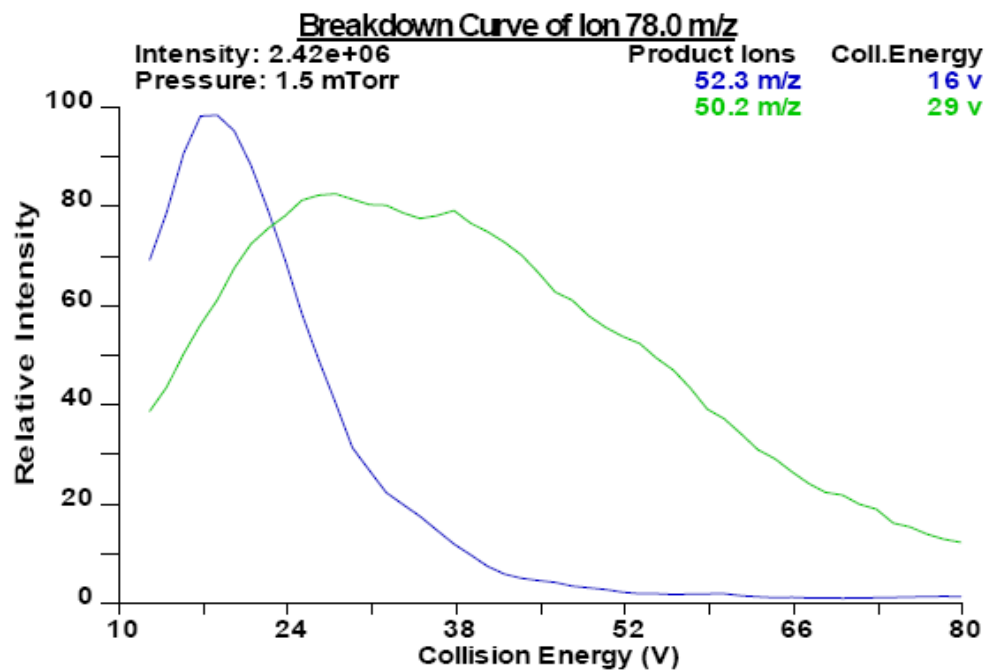


Figure 6.8—Courbes d'étalonnage de la méthode APCI-MS/MS directe pour l'éthylbenzène et les xylènes. Ces courbes montrent une bonne linéarité de la méthode pour l'éthylbenzène et les xylènes sur environ quatre ordres de grandeur. Les courbes incrustées correspondent aux basses concentrations



S#: 2001 FULL: PRO: 78 CE: -5 CT: 0.51 #A: 9

2.41e6

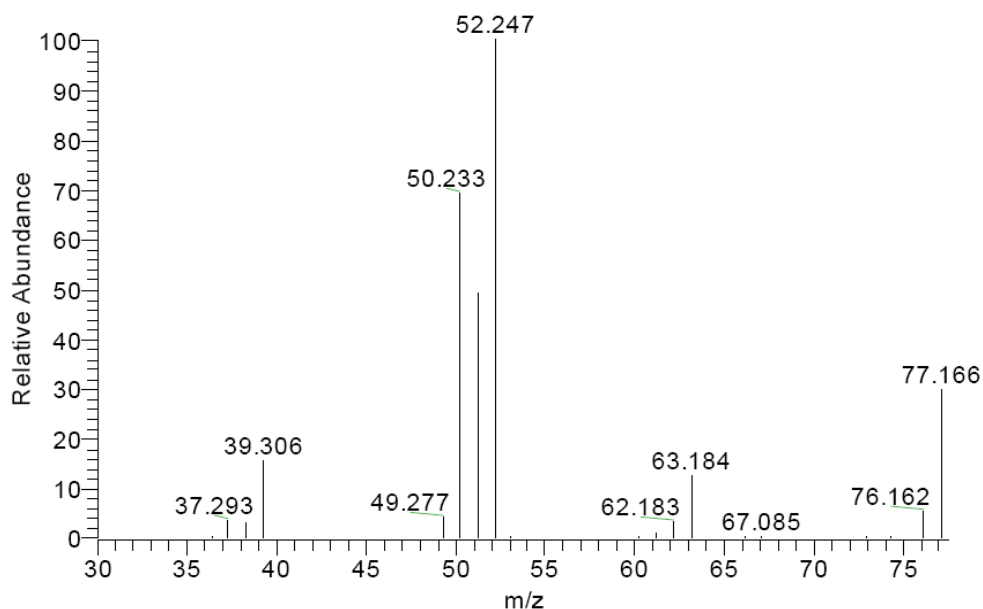
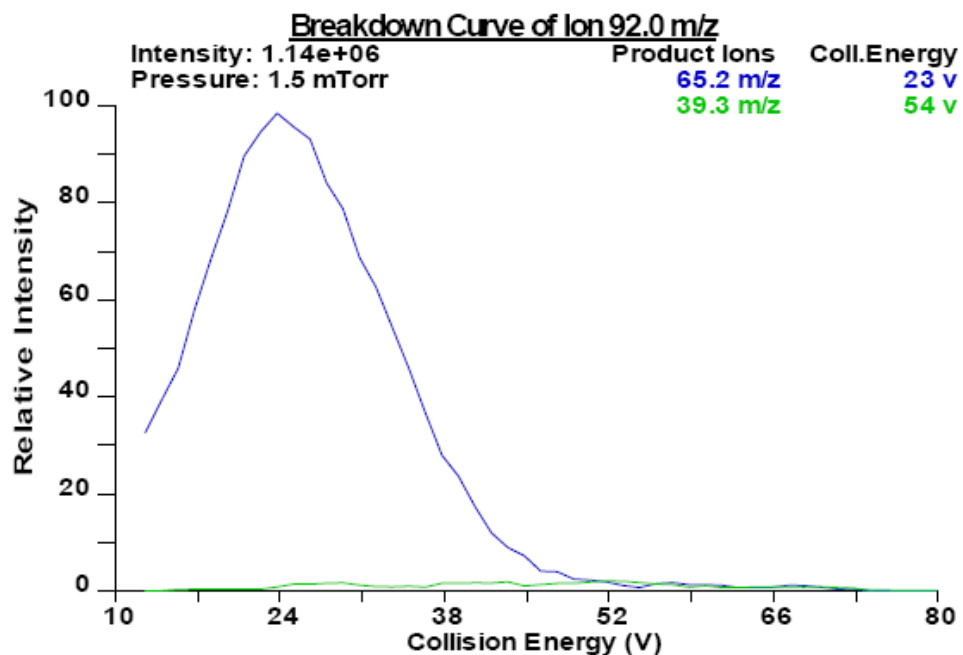


Figure 6.9—Courbe d'abondance et spectre de masse obtenus de l'optimisation des paramètres SRM pour le benzène en APCI directe avec un débit d'échantillonnage de 3 L/min. Le benzène donne un patron de fragmentation MS/MS approprié au développement d'une méthode SRM



S#: 3390 FULL: PRO: 92 CE: -5 CT: 0.51 #A: 9

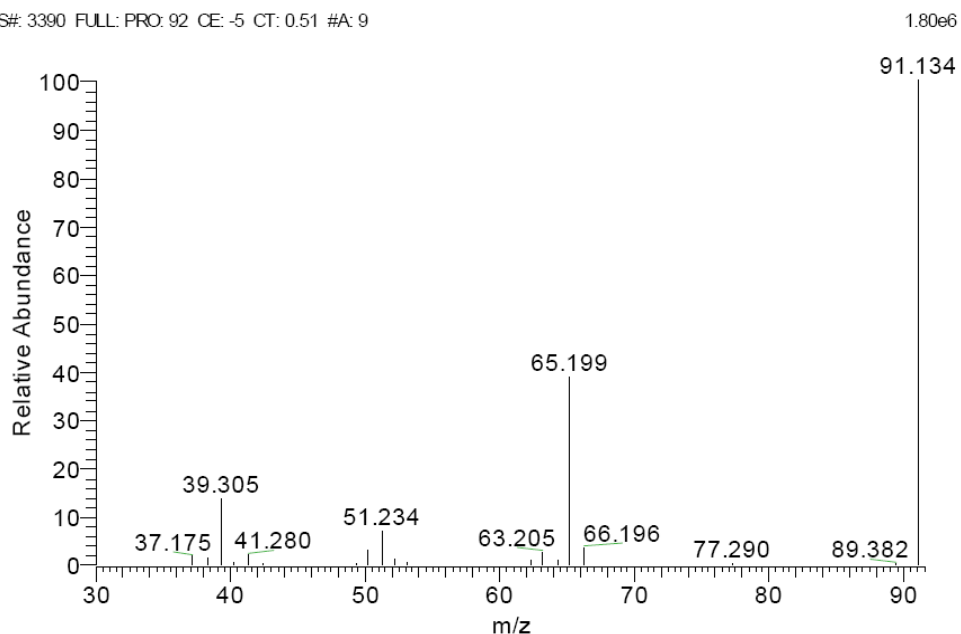
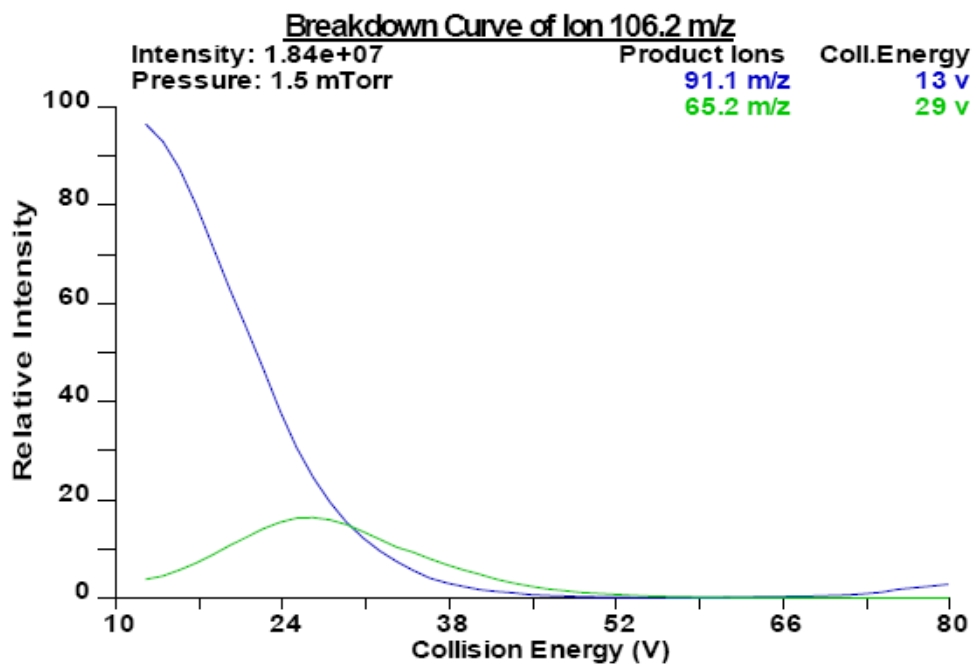


Figure 6.10—Courbe d'abondance et spectre de masse obtenus de l'optimisation des paramètres SRM pour le toluène en APCI directe avec un débit d'échantillonnage de 3 L/min. Le toluène donne un patron de fragmentation MS/MS approprié au développement d'une méthode SRM



S#: 1275 FULL: PRO: 106 CE: -5 CT: 0.51 #A: 9

1.47e7

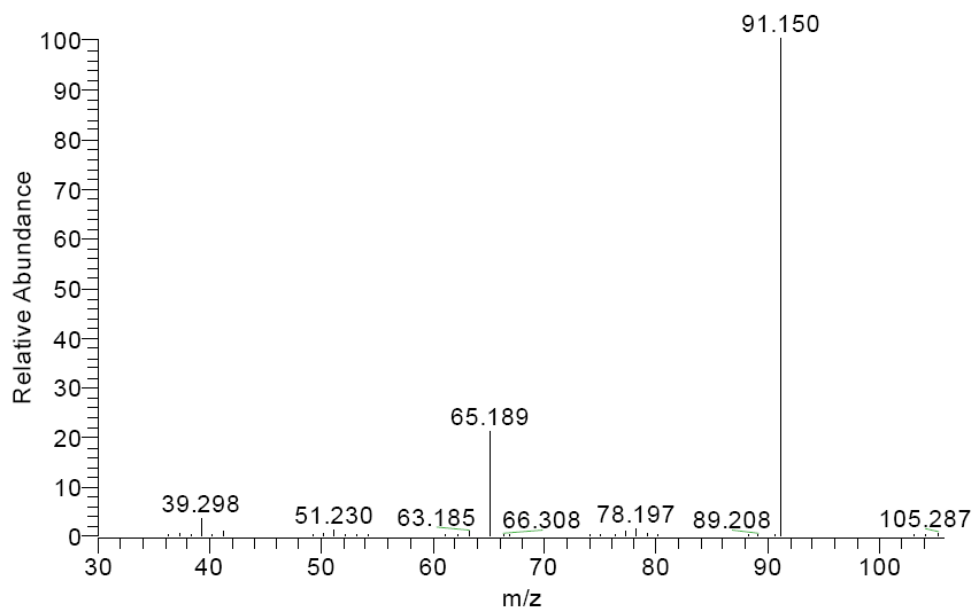
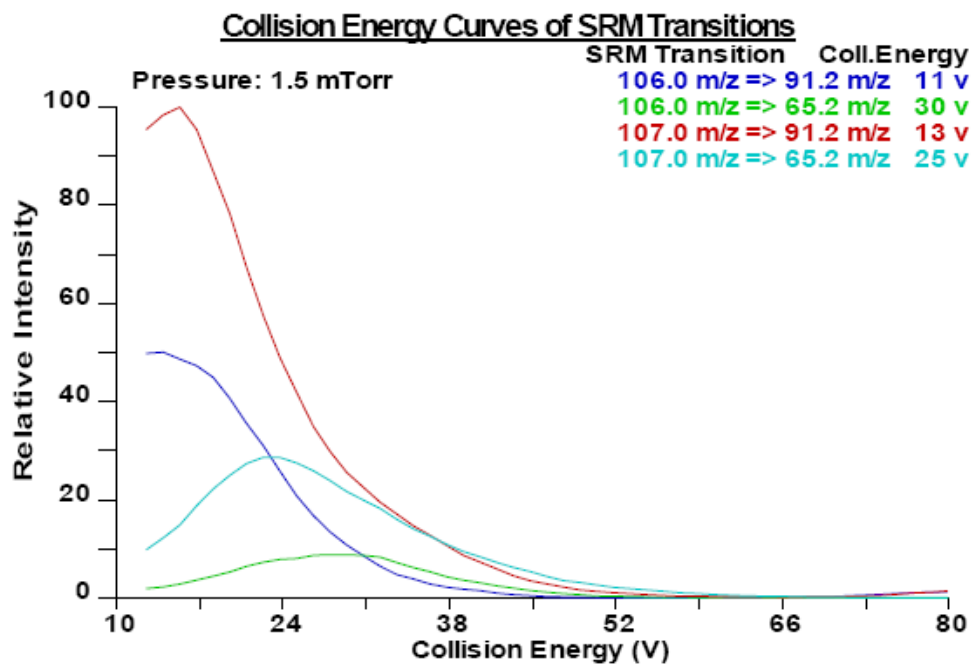


Figure 6.11—Courbe d'abondance et spectre de masse obtenus de l'optimisation des paramètres SRM pour l'éthylbenzène en APCI directe avec un débit d'échantillonnage de 3 L/min. L'éthylbenzène donne un patron de fragmentation MS/MS approprié au développement d'une méthode SRM



S#: 2036 FULL: PRO: 107 CE: -5 CT: 0.52 #A: 9

5.06e6

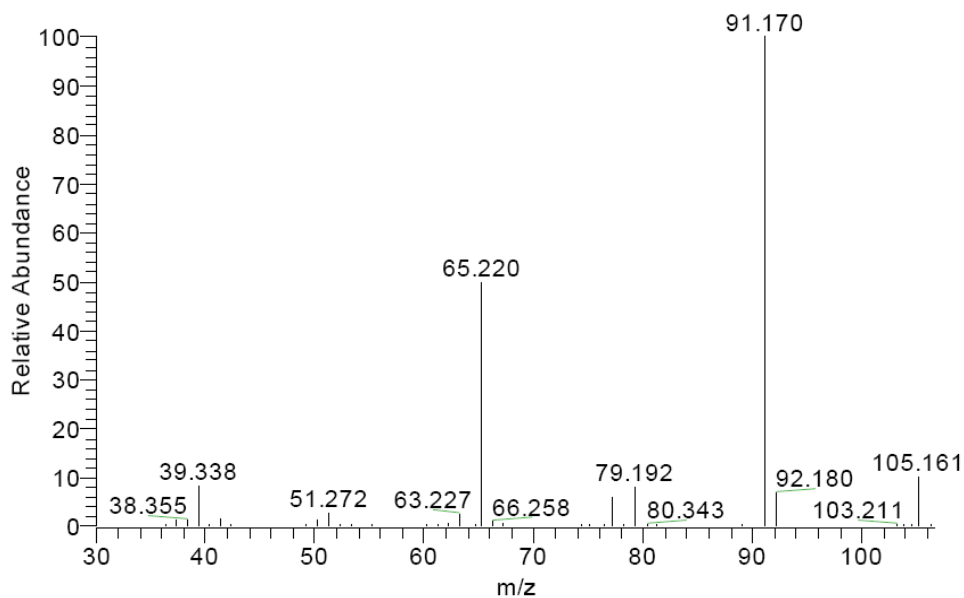
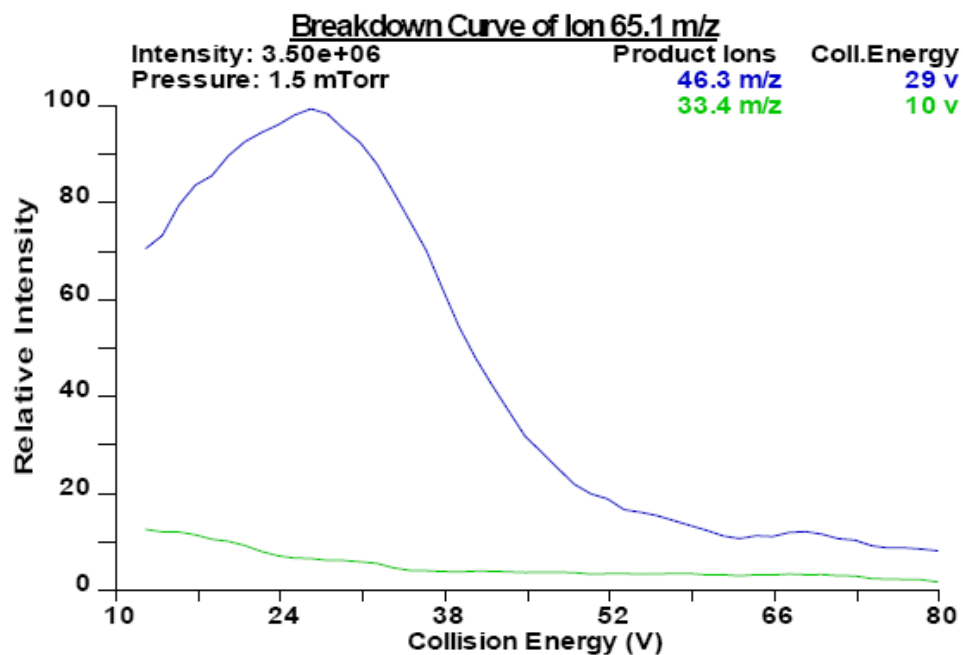


Figure 6.12—Courbe d'abondance et spectre de masse obtenus de l'optimisation des paramètres SRM pour les xylènes en APCI directe avec un débit d'échantillonnage de 3 L/min. Les xylènes donnent un patron de fragmentation MS/MS approprié au développement d'une méthode SRM



S#: 911 FULL: PRO: 65 CE: -5 CT: 0.51 #A: 9

3.82e6

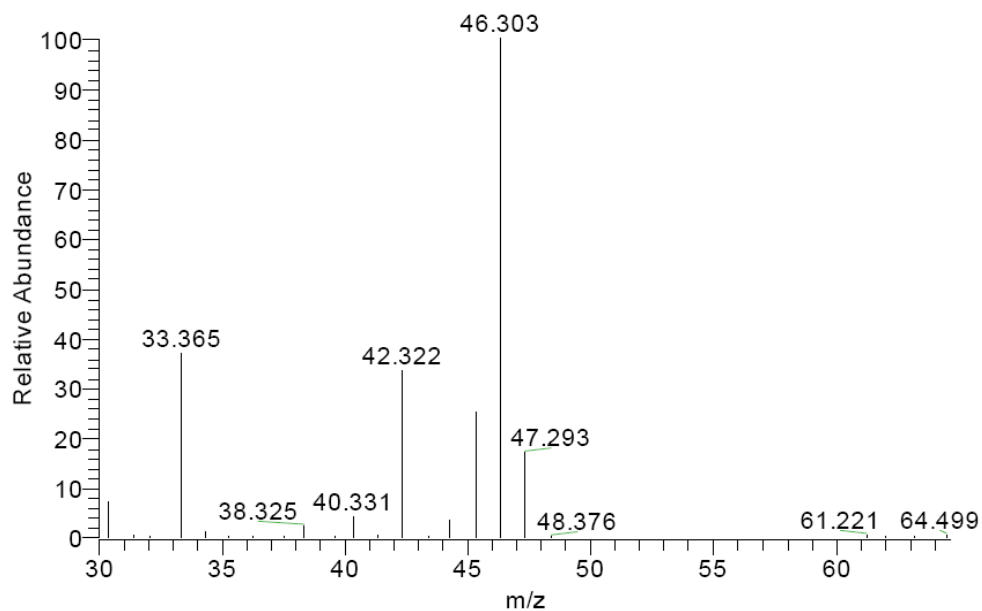


Figure 6.13—Courbe d'abondance et spectre de masse obtenus de l'optimisation des paramètres SRM pour l'acétone- d_6 en APCI directe avec un débit d'échantillonnage de 3 L/min. L'acétone donne un patron de fragmentation MS/MS approprié au développement d'une méthode SRM

**CHAPITRE 7. MESURE DE L'EXPOSITION AUX
BTEX ET ANALYSE DE RISQUE POUR LA SANTÉ
DES TRAVAILLEURS DANS TROIS GARAGES
D'ENTRETIEN AUTOMOBILE SITUÉS DANS LA
RÉGION DE MONTRÉAL**

Basé sur :

**ARTICLE III: BTEX exposures among automobile mechanics
and painters and their associated health risks**

Accepté pour publication dans *Human and Ecological Risk Assessment*, Avril 2009.

Reproduit avec la permission de Taylor & Francis Group, © 2009.

BTEX exposures among automobile mechanics and painters and their associated health risks

Koffi Badjagbo^{*1,2}, Sylvain Loranger³, Serge Moore⁴, Robert Tardif⁵, Sébastien Sauvé¹

¹Department of Chemistry, Université de Montréal, Montréal, QC, Canada

²Phytronix Technologies Inc., Québec, QC, Canada

³QSAR Risk Assessment Service, Laval, QC, Canada

⁴Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Laval, QC, Canada

⁵Department of Occupational and Environmental Health, Université de Montréal, Montréal, QC, Canada

*Address correspondence to Koffi Badjagbo, Université de Montréal, Department of Chemistry, CP 6128 Centre-ville, Montréal, QC, Canada, H3C 3J7. Phone: +1 514 343 6111 ext. 1 3971. Fax: +1 514 343 7586

Abstract

We measured the concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) in the air of automobile repair garages in Montreal, Canada, using the direct atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry (APCI-MS/MS) method. Among all the air samples analyzed, toluene was the most abundant BTEX-species (127–1101 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) followed by xylenes (50–323 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), ethylbenzene (11–65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) and benzene (9.2–23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). BTEX levels where ventilation was controlled simultaneously by both mechanical and natural systems were significantly lower than levels at garages where only natural ventilation was used. Results suggest that multiple sources contribute to the occupational exposure of automobile mechanics and painters to the BTEX. Owing to the toxic effects of these chemicals, both chronic non-cancer hazard and integrated lifetime cancer risk due to the exposure of this occupational group were assessed. The levels of the BTEX measured at all the garages were below the established limits for occupational exposure; still, benzene levels pose a potential cancer risk for the workers. At the prevailing levels of BTEX, they may not cause any chronic non-cancer problems for the workers.

Keywords: volatile organic compound, BTEX, ambient air, occupational exposure, health risk assessment, direct sampling-mass spectrometry.

7.1. Introduction

Motor vehicle exhausts and gasoline vapor emissions have been recognized as important exposure sources of both occupational and non-occupational groups to volatile organic compounds (VOCs). Benzene, toluene, ethylbenzene and isomers of xylene, commonly called BTEX, are widely used as markers for exposure to VOCs and to petroleum-related pollution because of their relatively high content in gasoline fuels and engine exhausts (Yassaa *et al.*, 2006). These chemicals have toxic health effects depending on duration and levels of exposure, even at microgram per cubic meter concentrations (Shojania *et al.*, 1999; Ueno *et al.*, 2001). Benzene in particular is a well known genotoxic carcinogen (WHO, 1993; USEPA, 1998) and has caused great concern historically as an occupational health hazard (Infante, 2001). In addition, atmospheric BTEX are responsible for the formation of ground-level ozone (Atkinson *et al.*, 2000) which is dangerous for human health, crops and forests.

Owing to the toxicological and climatic relevance of BTEX, monitoring of these compounds has been legislated in many countries and air quality standards have been established. For example, in the European Union, the ambient air quality standard for benzene is $6\text{-}\mu\text{g}/\text{m}^3$ annual-based time-weighted average (TWA), with a guideline value of $5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ to be achieved by 2010. A 24-h TWA management criterion of $10\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ has been established in Quebec, Canada (Walsh and Bouchard, 2002). The Quebec's Ministry of the environment is currently consulting on the introduction of ambient air quality standards, and the 24-h maximum value for benzene will likely be $3\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$. In occupational settings, the American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) recommends threshold limit values (TLVs)-TWA of 0.5 p.p.m. ($1.6\text{ mg}/\text{m}^3$) for benzene, 20 p.p.m. ($75\text{ mg}/\text{m}^3$) for toluene and 100 p.p.m. ($434\text{ mg}/\text{m}^3$) for ethylbenzene and xylenes, respectively (ACGIH, 2008). The current 8-h TWA regulatory values for the workplace in the Province of Quebec are 1 p.p.m. ($3\text{ mg}/\text{m}^3$) for benzene, 50 p.p.m. ($188\text{ mg}/\text{m}^3$) for toluene and 100 p.p.m. ($434\text{ mg}/\text{m}^3$) for ethylbenzene and xylenes (Government of Quebec, 2008).

In occupational hygiene, assessment of workers' exposure is commonly based on TWA measurements (4–8 h). Since exposure to BTEX at high levels (e.g., benzene at 64 g/m^3) can be fatal within 5–10 minutes (Duarte-Davidson *et al.*, 2001), the real-time monitoring of BTEX in gasoline and petroleum-related workplaces would be essential for the early warning detection associated with the release of these harmful chemicals and in estimating the potential exposure risks to workers. Previously, we reported on a direct atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry (APCI-MS/MS) method for real-time continuous analysis of trace levels of BTEX in ambient air (Badjagbo *et al.*, 2009a). Method validation results have shown that the method has high sensitivity, good precision and good accuracy over a wide linear dynamic range compared to APCI-MS/MS methods previously reported in the literature (Badjagbo *et al.*, 2007).

On the other hand, some studies have been reported on ambient and indoor air concentrations of BTEX in Montreal, Canada (Walsh and Bouchard, 2002; Carter *et al.*, 2006). However, no data have been reported for BTEX as a group in automobile repair garages. The air quality of these places is very important, especially for people working inside and visitors, but also for the residents of the neighborhoods, because of the possibly transverse migration of the BTEX plume. Many previous occupational BTEX studies were restricted to refuelers, drivers or employees at petroleum-related industries (Hartle *et al.*, 1993; Vainiotalo *et al.*, 1999; Jo *et al.*, 2001). These studies reported that the workers were exposed to highly-elevated BTEX levels compared with ambient levels. Automobile mechanics and painters routinely work near BTEX sources, automotive exhaust and gasoline vapor emissions. Accordingly, workers in these occupations are potentially exposed to highly-elevated BTEX levels during their work-time.

Therefore, the main goals of the present work were: (1) to assess the levels of BTEX in automobile repair garages by applying the previously developed direct APCI-MS/MS method; (2) to assess the exposure to the BTEX and the associated health risks for automobile mechanics and painters; (3) to perform real-time continuous monitoring of BTEX under simulated conditions.

7.2. Materials and methods

7.2.1. Gaseous standards preparation

Analytical grade benzene (Caledon Laboratories, Georgetown, ON, Canada), toluene (Mallinckrodt Specialty, Chesterfield, MO, USA), ethylbenzene (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA) and xylenes mixture (Sigma Aldrich) were used as sources of primary standards. A detailed description of the calibration method is given elsewhere (Badjagbo *et al.*, 2009a). Briefly, calibration standards were generated by mixing saturated headspace vapor of each compound with ambient air used as diluent gas, to account automatically for any matrix effects. The gaseous headspace samples were dynamically diluted with the ambient air via a 500- μ L gauge gas-tight syringe (Hamilton Co., Reno, NV, USA) mounted in a syringe pump (Harvard Apparatus, Holliston, MA, USA). The flow rates of the headspace samples were controlled by the speed of the syringe pump to provide analyte concentrations ranging from 4 to 1500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

7.2.2. Mass spectrometry instrumentation

Analyses were performed on a TSQ Quantum Ultra AM triple quadrupole mass spectrometer (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) equipped with a laser diode thermal desorption LDTD-APCI interface (Phytronix Technologies, Quebec, QC, Canada). The system was operated in the positive ion detection mode, and without using the laser diode. The following source parameters were adjusted to ensure ionization conditions for BTEX and to minimize the in-source fragmentation as much as possible: discharge current 4 μA ; capillary temperature 270°C; sweep gas (Nitrogen) pressure 0.3 mTorr. For MS/MS fragmentation, collision gas (Argon) pressure was set to 1.5 mTorr whereas the peak-width of precursor and product ions was set to 0.7 u at half-height. We used the previously reported SRM (selected reaction monitoring) parameters optimized for the direct APCI-MS/MS determination of ambient-air BTEX (Badjagbo *et al.*, 2009a).

7.2.3. Sample collection and analysis

Air sampling was carried out over four consecutive days at three automobile repair garages (G01, G02 and G03) in Montreal, Canada. G01 is an automobile paint garage located in Villeray–Saint-Michel–Parc-Extension district in an urban residential area with high-density population, and where many types of garages are present. Ventilation of the garage was controlled by natural ventilation with two-opened doors. The number of workers and visitors was eight during the sampling. G02 is a general automobile mechanic garage located in the district of Montréal-Nord near an urban residential area with high-density population, and where many types of garages and services are present. Ventilation of the garage was controlled by both a mechanical system and natural ventilation by opening three of the garage doors. The number of workers and visitors was thirteen during the sampling time. G03 is also a general automobile mechanic garage, located in Rosemont–La Petite-Patrie district in an urban residential area with moderate population density. Ventilation of the garage was controlled by natural ventilation with four-opened doors. The number of workers and visitors was six during the sampling.

The sampling at each location was performed during daytime hours on weekdays during August 2008. Three independent samples were sequentially collected in the morning (10:00, 10:30 and 11:00 a.m.) as well as in the afternoon (2:00, 2:30 and 3:00 p.m.) at each location. During the sampling period, a total of 18 samples were collected at a height of about 1.5 m above the ground and close to the personal breathing zone of workers sampled by following one of them during the work shift. Air samples were drawn into 56-L Teflon gas-sampling bags (Jensen Inert Products, Coral Springs, FL, USA) using a portable sampling pump model 224-PCXR4 (SKC, Eighty Four, PA, USA) at a flow rate of 1 L/min for 30 minutes. The air sample bags were transported to the laboratory and analyzed by direct APCI-MS/MS within 8 h after sampling. Direct sampling of air samples was performed at a flow rate of 3 L/min via an atmospheric pressure inlet through the interface of the LDTD-APCI source using a Teflon-coated sampling pump.

7.2.4. BTEX identification and quantification

To identify BTEX, Q1 scans were typically performed over a mass-to-charge (m/z) range of 30–200. The precursor ions at m/z 78, 92, 106 and 107, corresponding to benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes, respectively, were then selected in the first quadrupole and submitted to collision-induced dissociation in the second quadrupole. The product ions were filtered by the third quadrupole and transferred to the detector. BTEX were identified by manual interpretation of the spectra, based on their MS/MS fragmentation behavior observed previously (Badjagbo *et al.*, 2009a). In order to quantify levels of BTEX, the response of the instrument was first calibrated, under ambient conditions, using the internal calibration method. Quantification was performed by SRM using transitions of m/z 78 \rightarrow 52 for benzene, 92 \rightarrow 65 for toluene, 106 \rightarrow 91 for ethylbenzene and 107 \rightarrow 91 for xylenes, with a dwell time of 300 msec per transition.

7.2.5. Quality assurance/Quality control

The response of the instrument was calibrated daily using five standard concentrations covering the range of interest. Linear correlation coefficients were greater than 0.995 for all the calibration curves. Field blanks were prepared daily by filling Teflon bags with zero grade air (Megs, Ville St-Laurent, QC, Canada). In order to ensure a representative sampling and to check the precision of the analytical method, triplicate independent samples were collected in the morning and triplicate samples in the afternoon at each site. The relative standard deviation (%RSD) of replicates varied between 3% and 13%. Confirmatory analyses were performed by using an online GC-FID BTEX analyzer AirmoBTX1000 (Chromatotec, Saint-Antoine, France) consisting of a sampling tube filled with selective adsorbent (CarbotrapB), a thermodesorber, a 30 m \times 0.28 mm i.d. \times 1 μ m phase thickness MXT30 CE metallic capillary column and a programmable temperature gradient oven. Accuracies of measurements expressed as percent of concentration obtained by the reference GC-FID method ranged between 92% and 120%. The method limit of detection (LOD) for BTEX was determined as three times the standard deviation of the signal obtained from replicate measurements, divided by the slope of the calibration curve. LODs as low as 1–8 μ g/m³ were achieved for the BTEX. All analytical results were above the corresponding LODs. After each use, sampling bags were evacuated and thoroughly flushed with zero grade air.

7.2.6. Exposure and risk assessment

Based on the BTEX levels at the garages, we calculated the worker exposures to individual hazardous VOCs. Occupational, non-occupational and total environmental exposure daily doses (DD ; mg/kg/day) of a typical worker due to intake (only inhalation was considered) were calculated using Eq. 1 and values established by the United States Environmental Protection Agency (USEPA, 1992; 1997).

$$DD = \frac{\sum(C_j) \times (IR) \times (EL_j)}{BW} \quad (1)$$

where C_j is the concentration (mg/m^3) of BTEX in the microenvironment j , IR is the inhalation rate ($0.83 \text{ m}^3/\text{h}$ indoor and $1.4 \text{ m}^3/\text{h}$ outdoor), BW corresponds to the body weight (70 kg for an adult) and EL_j is the exposure length (h/day) in the microenvironment j . In this study, we used daily schedules and average hours suggested by Guo *et al.* (2004) for male workers (i.e., for weekdays, 13 h indoors at home, 2 h outdoors, 1 h inside a vehicle and 8 h at workplace, per day, and for weekends/holidays, 18 h indoors at home, 4 h outdoors and 2 h inside a vehicle, per day). Table 7.1 summarizes the mean concentrations of BTEX found in various environments and used for the estimation of the daily doses. In the absence of data collected in Montreal, we considered BTEX concentrations reported in Quebec City (Héroux *et al.*, 2008) and Ottawa (Karman and Graham, 2001) for home and transport environments, respectively.

Table 7.1–Published mean concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of BTEX used to calculate the total exposure

Environment	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylenes	City (Country)	Reference
Home indoors	1.22	26.47	2.69	13.28	Quebec (Canada)	a
Outdoors	5.00	14.09	2.76	8.52	Montreal (Canada)	b
In vehicle	5.33	15.66	2.90	8.23	Ottawa (Canada)	c
Workplace						
G01	9.8	1065	62	301	Montreal (Canada)	This work
G02	10.4	133	12	54	Montreal (Canada)	This work
G03	21	287	32	117	Montreal (Canada)	This work

^aHéroux *et al.*, 2008; ^bWalsh and Bouchard, 2002; ^cKarman and Graham, 2001

Lifetime average daily doses (*LADD*; mg/kg/day) were calculated using Eq. 2 (Delanko, 2002).

$$LADD = \frac{(DD) \times (AF) \times (ED)}{TL} \quad (2)$$

where *AF* is the absorption factor (100%), *ED* is the exposure duration (days) and *TL* is the typical lifetime (days). For this purpose, certain assumptions regarding personal exposure were made based on the USEPA standard values. It was assumed that automobile mechanics and painters work 5 days a week and 50 weeks per year. A work lifetime of 25 years (exposure duration) and an entire lifetime of 70 years were applied.

In order to estimate the chronic non-cancer risk and the integrated lifetime cancer risk for workers, chronic inhalation reference concentrations (*RfC*) and carcinogenic potency or slope factor (*SF*) were taken from online database of The Risk Assessment Information System (RAIS, 2009). *RfC* values for benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes are 0.03 mg/m³, 5 mg/m³, 1 mg/m³ and 0.1 mg/m³, respectively. The *SF* for benzene is 0.0273 (mg/kg/day)⁻¹ based on a Unit Risk value of 7.8 × 10⁻⁶ (μg/m³)⁻¹ and a standard inhalation rate of 20 m³/day. The integrated lifetime cancer risk was simply

calculated by the product of the *LADD* and the *SF*. Non-cancer risk was expressed as hazard quotient (*HQ*) for each chemical (Eq. 3).

$$HQ = \frac{LADD (mg/kg/day)}{RfC (mg/m^3) \times \frac{20 m^3/day}{70 kg}} \quad (3)$$

7.2.7. Statistical analyses

Descriptive statistics were calculated for all quantitative variables. Analysis of variance (ANOVA) was used to test the statistical significance of the concentration differences between morning and afternoon hours. Comparison of BTEX emissions at each location was assessed with Pearson's correlation coefficients (*r*) calculated from all samples collected in an independent manner. The significance level for all tests was set at 5% ($p < 0.05$, two-tailed).

7.3. Results and discussion

7.3.1. BTEX concentrations

BTEX-species were detected and quantified in the air samples collected from the garages investigated by using the direct APCI-MS/MS method. The levels of BTEX measured at the three locations are presented in Table 7.2. Toluene was found to be the most abundant at all the sites. The inter-environment variations in concentration of ethylbenzene and xylenes were similar to that of the toluene. Benzene levels were higher at the general mechanic garages than the paint garage whereas toluene, ethylbenzene and xylenes were most abundant at the later. Although G02 have experienced more activity than G03 during the sampling time, BTEX levels at G03 were about two times higher than at G02. The presence of these VOCs inside the garages is mainly attributed to a combined effect of automotive exhausts and evaporative emissions produced during activities, and the concentration differences between G01, G02 and G03 could be explained by the ventilation system used at each garage and the field of activity. The higher levels of toluene, ethylbenzene and xylenes at G01 may be due to the emission from painting activities, since they are the major constituents used as solvents in painting and surface coating (Chao and Chan, 2001). These results chemically elucidate the impacts of BTEX emission sources on the vicinity air quality and showed the important role of the ventilation. The amount of pollutant removed depends directly on the effectiveness of ventilation systems.

On the other hand, BTEX levels at all the sites were higher in the afternoon than in the morning, suggesting that concentrations are rising throughout the day. The Quebec 8-h TWA regulatory values in occupational settings were not exceeded at any of the locations investigated. All the BTEX concentrations were lower than the current ACGIH TLV-TWA. However, the mean benzene concentration measured in the ambient air of G03 is still more than two times above the Quebec's Ministry of the Environment ambient air quality criterion of $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. According to WHO guidelines, lifetime exposure of urban populations to benzene concentrations of $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ would result in 100 cases of leukemia per million inhabitants (WHO, 2000).

When compared to other studies in the world conducted on different workplace environments associated with potential exposure to vehicle exhaust and/or gasoline vapor emissions, the BTEX levels measured in this study were lower than levels obtained in the USA for automobile mechanics (Egeghy *et al.*, 2002; Wilson *et al.*, 2007), military personal working with jet fuel (Egeghy *et al.*, 2003) and service station operators (Egeghy *et al.*, 2000), in Norway for car spray painters (Bråtveit *et al.*, 2004), in France for automobile mechanics and road tanker drivers (Javelaud *et al.*, 1998) and in Finland for tanker drivers (Hakkola *et al.*, 2001), but much higher than those obtained in Italy for taxi drivers (Manini *et al.*, 2006) and for traffic police officers and parking wardens (Violante *et al.*, 2006).

Table 7.2–BTEX concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) measured by direct APCI-MS/MS at the garages investigated

Site	Statistics	Benzene		Toluene		Ethylbenzene		Xylenes	
		Morning	Afternoon	Morning	Afternoon	Morning	Afternoon	Morning	Afternoon
G01	Mean	9.2	10	1030	1101	59	65	280	323
	SD ^a	0.3	1	55	77	7	5	27	35
	Min	8.9	9	970	1013	51	60	253	283
	Max	9.4	11	1078	1156	63	70	308	347
G02	Mean	9.8	11	127	139	11	13	50	57
	SD ^a	0.5	1	8	11	2	1	4	4
	Min	9.5	10	119	127	9	13	45	55
	Max	10.3	12	135	147	12	15	53	61
G03	Mean	18	23	267	308	29	34	101	132
	SD ^a	3	2	18	20	7	5	27	9
	Min	15	21	246	293	21	30	73	121
	Max	21	25	280	331	35	39	125	138

^a $n=3$ independent samples, 5 replicate analysis for each sample.

7.3.2. BTEX ratios and correlations

Mean concentration ratios, based on the normalization by the minimum level, for B/T/E/X were (1/109.1/6.4/30.9), (1/12.8/1.2/5.2) and (1/14.0/1.5/5.7) at G01, G02 and G03, respectively. These results suggest that the concentration profile was very similar between G02 and G03, and at the three garages, toluene was the most abundant BTEX-species followed by xylenes, ethylbenzene and benzene.

At all the locations, significant correlations ($r > 0.61$, $p < 0.05$) were observed between benzene, ethylbenzene and xylenes, and between toluene, ethylbenzene and xylenes (Table 7.3). Benzene and toluene were poorly correlated at all the sites. This coupled with the similarity in concentration profiles indicates that these VOCs are mainly from common sources at G02 and G03. Vehicle exhausts and evaporative emissions from fuel tank, carburetor, crank case of engines and handling of gasoline and engine oil are expected to be the most important common sources at G02 and G03, whereas at G01 additional sources are related to painting and surface coatings. The combination of these complex sources of BTEX may explain the relatively moderate correlations found between the different BTEX at the three garages studied. The poor correlation between benzene and toluene implies that auto repair technicians and paint shop workers are exposed to heterogeneous sources releasing benzene and toluene. Toluene is mainly derived from painting emissions and vaporization of solvents while benzene is mainly derived from automotive exhaust and gasoline evaporation. Since these complex emission sources of benzene and toluene existed in the auto repair garages, it was reasonable to expect low correlation coefficients between both compounds. Furthermore, high correlations between xylenes and the other BTEX-species were noted at all the locations ($0.73 \leq r \leq 0.94$, $p < 0.05$). Therefore, this compound may serve as a good indicator of personal occupational BTEX exposure despite heterogeneous sources.

Table 7.3—Summary of Pearson's correlation coefficients for BTEX in the locations investigated

	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylenes
G01				
Benzene	1.00			
Toluene	0.04	1.00		
Ethylbenzene	0.61	0.61	1.00	
Xylenes	0.85	0.73	0.90	1.00
G02				
Benzene	1.00			
Toluene	0.24	1.00		
Ethylbenzene	0.62	0.64	1.00	
Xylenes	0.79	0.76	0.94	1.00
G03				
Benzene	1.00			
Toluene	0.22	1.00		
Ethylbenzene	0.64	0.68	1.00	
Xylenes	0.80	0.86	0.75	1.00

Values in bold indicate $p < 0.05$ (two-tailed).

7.3.3. Exposure and estimated risks

The occupational, non-occupational and total environmental exposures and the associated potential health risks are summarized in Tables 7.4, 7.5 and 7.6 with details on *TL* and *ED* calculations in the footnotes. BTEX contributions from the occupational exposure to the total environmental exposure are summarized in Table 7.7. Our findings suggest that the workplace represents the most important microenvironment contributing to the total BTEX exposure for garage workers. The workplace contribution was 51–89% to the daily dose and 30–79% to the lifetime average daily dose (Table 7.7). In the particular case of benzene, the workplace contribution was 64–79% to the *DD* and 57–74% to the *LADD*. To the best of our knowledge, the most recent published research on evaluation of risks to health from environmental exposure to BTEX-hydrocarbons in Canada was the study reported by Hughes *et al.* (1994) which focused on benzene within the BTEX family. The potential total environmental daily doses of 1.46×10^{-3} , 1.52×10^{-3} and 2.52×10^{-3} mg/kg/day

determined in this study for benzene at G01, G02 and G03, respectively, are lower than the 203 $\mu\text{g}/\text{day}$ (i.e., 2.9×10^{-3} $\text{mg}/\text{kg}/\text{day}$) estimated in 1994 for an adult in Canada, considering outdoor and home environments, transport, food and drinking water. This difference may be mainly due to control measures of the effective emissions such as regulation of benzene levels in gasoline (less than 1% by volume since 1999), control of industrial emissions and prohibition of smoking in public places. However, these relatively high exposure levels of benzene could still represent a risk to the health of workers who are immersed in their activities on a day-to-day basis. In addition, the real-life exposure could be much higher than the potential exposure estimated in this study since ambient and indoor VOC levels have clear seasonal variation and are higher in the winter season (Crump, 1997; Pankow *et al.*, 2003; Ho *et al.*, 2004) during which doors of auto repair garages would be kept closed. Benzene is the only BTEX-species representing a significant risk since it is classified as a human carcinogen (USEPA, 1998). The estimated cancer risks from occupational and non-occupational exposures to benzene individually are lower than the threshold value of 1×10^{-5} , except for G03 (Tables 7.4, 7.5). By combining these data, cancer risks due to total environmental exposures to benzene slightly exceeded 1×10^{-5} at all the locations (Tables 7.6), indicating potential cancer risk for the workers studied. Our results point to a need for efficient ventilation installations in automobile repair garages (WHO, 1993; USEPA, 1998). The HQ values did not exceed unity for any BTEX, indicating that these substances may not cause any problem of chronic non-cancer health effects in BTEX-specific target organs of the workers. In humans, BTEX group targets the central nervous system, the bone marrow and the immunological system (WHO, 2000).

Table 7.4—Occupational exposures to BTEX and estimated health risks

Working place	BTEX compounds	DD (mg/kg/day)	LADD ^a (mg/kg/day)	Non-cancer HQ	Cancer risk
G01	Benzene	9.30E-04	2.28E-04	0.03	6.2E-06
	Toluene	1.01E-01	2.48E-02	0.02	
	Ethylbenzene	5.88E-03	1.44E-03	0.01	
	Xylenes	2.86E-02	7.00E-03	0.25	
G02	Benzene	9.87E-04	2.42E-04	0.03	6.6E-06
	Toluene	1.26E-02	3.09E-03	< 0.01	
	Ethylbenzene	1.14E-03	2.79E-04	< 0.01	
	Xylenes	5.12E-03	1.26E-03	0.04	
G03	Benzene	1.99E-03	4.89E-04	0.06	1.3E-05
	Toluene	2.72E-02	6.68E-03	< 0.01	
	Ethylbenzene	3.04E-03	7.45E-04	< 0.01	
	Xylenes	1.11E-02	2.72E-03	0.10	

^aTypical lifetime $TL = 7 \text{ days/week} \times 52 \text{ weeks/year} \times 70 \text{ years} = 25480 \text{ days}$.
 Exposure duration $ED = 5 \text{ days/week} \times 50 \text{ weeks/year} \times 25 \text{ years} = 6250 \text{ days}$.

Table 7.5—Non-occupational exposures to BTEX and estimated health risks

Compounds	During work weeks		During weekends/holidays		Total doses		Non cancer HQ	Cancer risk
	DD (mg/kg/day)	LADD ^a (mg/kg/day)	DD (mg/kg/day)	LADD ^b (mg/kg/day)	DD (mg/kg/day)	LADD (mg/kg/day)		
Benzene	4.51E-04	1.11E-04	7.87E-05	5.94E-05	5.30E-04	1.70E-04	0.02	4.6E-06
Toluene	4.83E-03	1.18E-03	7.15E-03	5.39E-03	1.20E-02	6.58E-03	<0.01	
Ethylbenzene	5.59E-05	1.37E-05	8.64E-04	6.52E-04	9.20E-04	6.66E-04	<0.01	
Xylenes	2.49E-04	6.10E-05	3.71E-03	2.80E-03	3.96E-03	2.86E-03	<0.01	

^{a,b}Typical lifetime $TL = 7 \text{ days/week} \times 52 \text{ weeks/year} \times 70 \text{ years} = 25480 \text{ days}$.

^aFor work week exposure $ED = 5 \text{ days/week} \times 50 \text{ weeks/year} \times 25 \text{ years} = 6250 \text{ days}$.

^bIncludes contributions from exposure during weekends, holidays and retirement period.

For weekend exposure $ED = 2 \text{ days/week} \times 50 \text{ weeks/year} \times 25 \text{ years} = 2500 \text{ days}$.

For holiday exposure $ED = 7 \text{ days/week} \times 2 \text{ weeks/year} \times 25 \text{ years} = 350 \text{ days}$.

For retirement period $ED = 7 \text{ days/week} \times 52 \text{ weeks/year} \times 45 \text{ years} = 16380 \text{ days}$.

Table 7.6–Total environmental exposures to BTEX and estimated health risks

Working place	BTEX compounds	DD (mg/kg/day)	LADD (mg/kg/day)	Non-cancer HQ	Cancer risk
G01	Benzene	1.46E-03	3.98E-04	0.05	1.1E-05
	Toluene	1.13E-01	3.14E-02	0.02	
	Ethylbenzene	6.80E-03	2.11E-03	0.01	
	Xylenes	3.25E-02	9.87E-03	0.35	
G02	Benzene	1.52E-03	4.12E-04	0.05	1.1E-05
	Toluene	2.46E-02	9.67E-03	0.01	
	Ethylbenzene	2.06E-03	9.45E-04	< 0.01	
	Xylenes	9.08E-03	4.12E-03	0.14	
G03	Benzene	2.52E-03	6.59E-04	0.08	1.8E-05
	Toluene	3.92E-02	1.33E-02	0.01	
	Ethylbenzene	3.96E-03	1.41E-03	< 0.01	
	Xylenes	1.51E-02	5.58E-03	0.20	

Table 7.7–BTEX contributions from occupational exposures to total environmental exposures

Working place	BTEX compounds	Occupational DD (mg/kg/day)	Environmental DD (mg/kg/day)	Percent Occup/Environ (%)	Occupational LADD (mg/kg/day)	Environmental LADD (mg/kg/day)	Percent Occup/Environ (%)
G01	Benzene	9.30E-04	1.46E-03	64	2.28E-04	3.98E-04	57
	Toluene	1.01E-01	1.13E-01	89	2.48E-02	3.14E-02	79
	Ethylbenzene	5.88E-03	6.80E-03	86	1.44E-03	2.11E-03	68
	Xylenes	2.86E-02	3.25E-02	88	7.00E-03	9.87E-03	71
G02	Benzene	9.87E-04	1.52E-03	65	2.42E-04	4.12E-04	59
	Toluene	1.26E-02	2.46E-02	51	3.09E-03	9.67E-03	32
	Ethylbenzene	1.14E-03	2.06E-03	55	2.79E-04	9.45E-04	30
	Xylenes	5.12E-03	9.08E-03	56	1.26E-03	4.12E-03	31
G03	Benzene	1.99E-03	2.52E-03	79	4.89E-04	6.59E-04	74
	Toluene	2.72E-02	3.92E-02	69	6.68E-03	1.33E-02	50
	Ethylbenzene	3.04E-03	3.96E-03	77	7.45E-04	1.41E-03	53
	Xylenes	1.11E-02	1.51E-02	74	2.72E-03	5.58E-03	49

7.3.4. Real-time monitoring of BTEX

In order to test the potential of the direct APCI-MS/MS method for real-time continuous monitoring of BTEX in air, we performed experiments under various simulated conditions. Polluted atmospheres were successively generated in a laminar flow chemical fume hood (Canadian Cabinets, Montreal, QC, Canada) and continuously monitored using the direct APCI-MS/MS. A metallic surface was spray-painted within 30 seconds by means of an Auto Spray can (Dupli-Color, Elk Grove Village, IL USA). After the signal returned to the baseline, a 1-L bottle containing gasoline was opened for a brief period of 15 seconds. Finally, a 250-mL Anti-Rust Paint container (Tremco, Mississauga, ON Canada) was opened for 15 seconds. The real-time measurement of BTEX is shown in Figure 7.1. As expected, BTEX-species were emitted and detected with a fast response time (less than 10 sec). During the monitoring period the highest instantaneous concentrations recorded were $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for benzene, $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for toluene, $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for ethylbenzene and $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for xylenes. These experiments clearly illustrate the capability of real-time monitoring of BTEX utilizing the direct APCI-MS/MS system. This method might conceivably provide a more reliable indication of workers' exposure levels to BTEX than TWA-based methods and can facilitate rapid decisions that may have to be made when the personnel may be at risk due to exposure to high levels of BTEX.

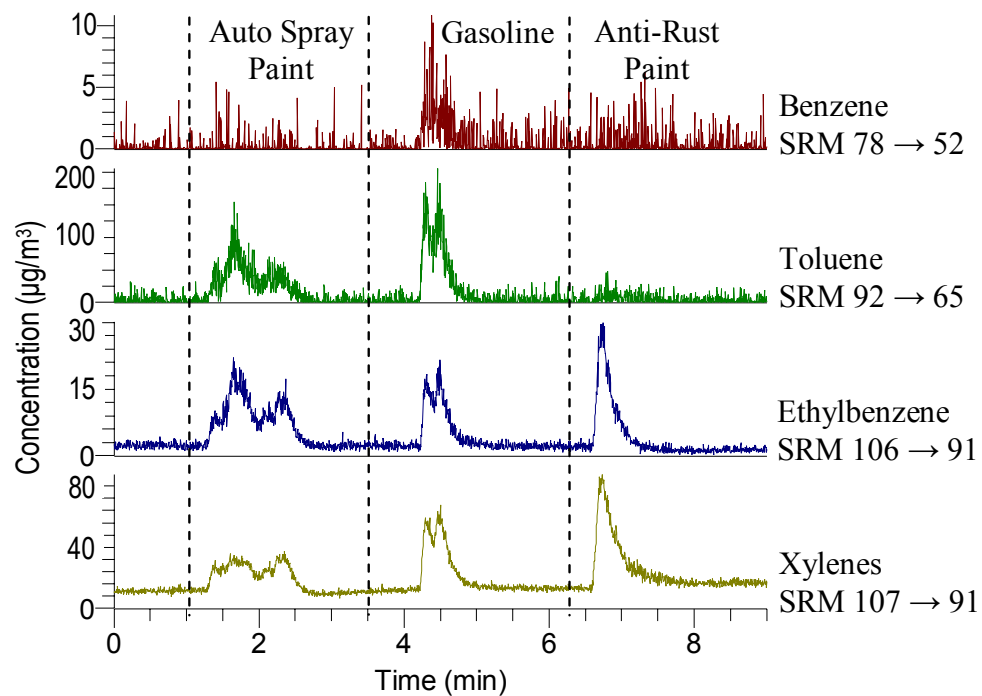


Figure 7.1—A real-time monitoring of BTEX under simulated conditions using the direct APCI-MS/MS method

7.4. Conclusion

BTEX levels have been quantified in three different automobile repair garages of Montreal, Canada, using the direct APCI-MS/MS method at the optimal experimental conditions determined in our previous work. Air concentrations obtained from this study ranged from low- and up to high- $\mu\text{g}/\text{m}^3$ levels, but were still lower than Quebec's current regulatory values and ACGIH TLVs-TWA for BTEX in occupational settings. Data collected suggest that multiple sources influence the exposure of automobile mechanics and painters to BTEX and the workplace exposure contributed significantly to the total daily exposure. In the case of benzene, the only BTEX of significance because of health effects, workplace exposure contributes about 64–79% of the total environmental daily exposure, which could be a matter of concern. At the prevailing levels of benzene, it poses a potential cancer risk for workers as estimated at all the three garages investigated.

Acknowledgment

The Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) is acknowledged for financial support.

Matériel supplémentaire du chapitre 7

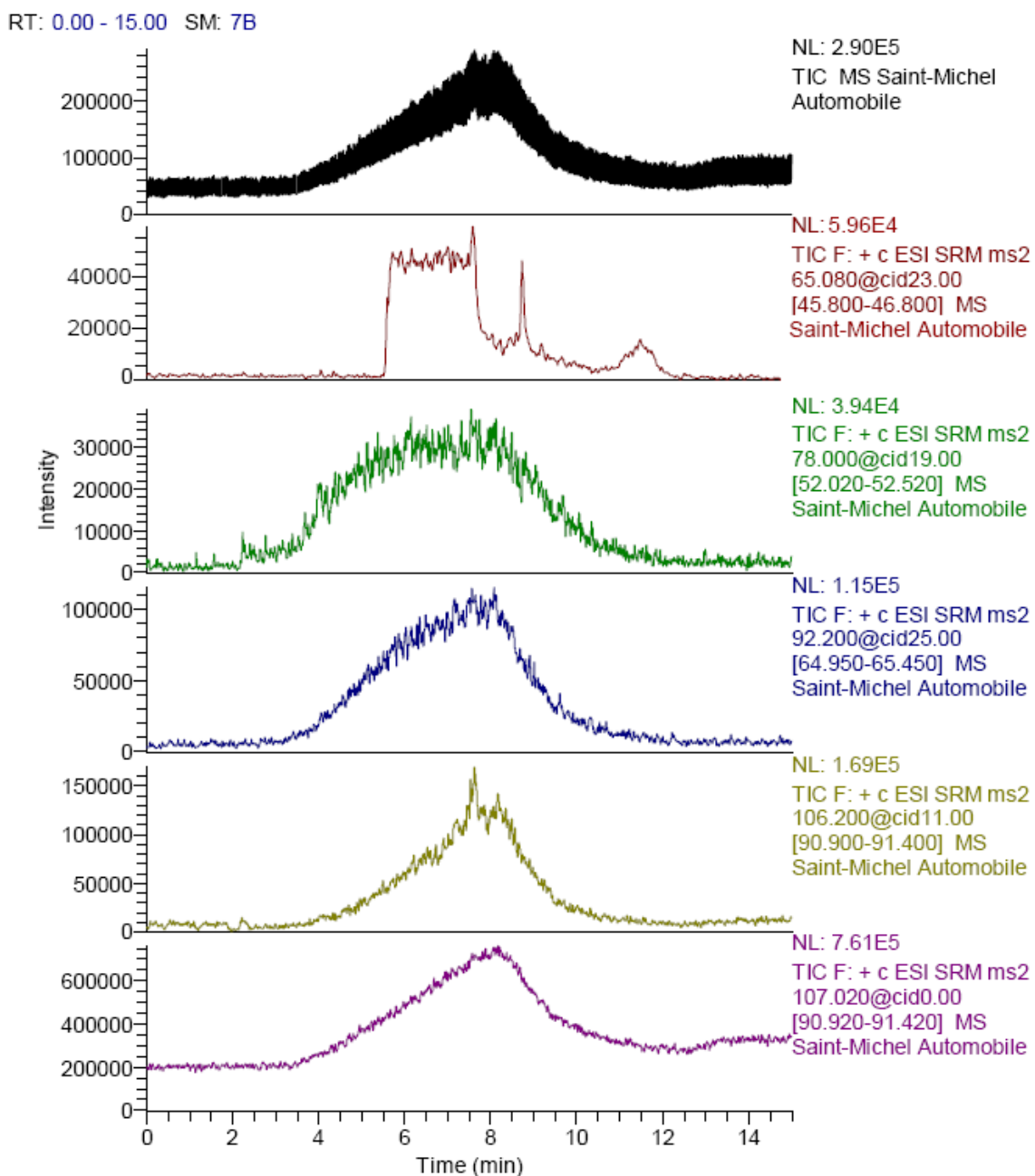


Figure 7.2—Chromatogramme SRM d'acétone- d_6 (standard interne), benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes obtenu pour un échantillon d'air ambiant pris dans le garage d'entretien d'automobiles G01 analysé par APCI-MS/MS directe. Cette figure montre les transitions SRM utilisées pour déterminer la concentration de chacun des BTEX dans l'échantillon d'air

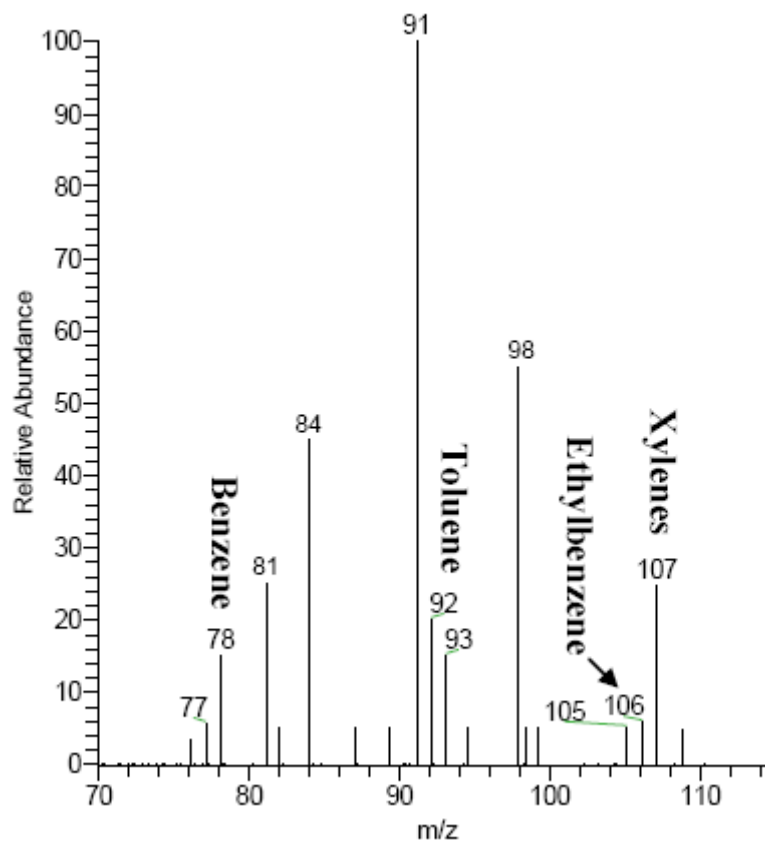


Figure 7.3—Spectre de masse en mode balayage de Q1 obtenu par APCI-MS directe d'un échantillon d'air ambiant pris dans le garage d'entretien d'automobiles G01. Ce spectre montre la présence de benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes dans l'air ambiant du garage G01

**CHAPITRE 8. DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE
D'ANALYSE DIRECTE DES SILOXANES D4 ET D5
DANS L'AIR ET LES BIOGAZ PAR APCI-MS/MS**

Basé sur :

**ARTICLE IV: Direct analysis of volatile methylsiloxanes
in gaseous matrixes using atmospheric pressure chemical
ionization-tandem mass spectrometry**

Publié dans *Analytical Chemistry*, **2009**, 81, 7288–7293.

Reproduit avec la permission de l'American Chemical Society, © 2009.

**Direct analysis of volatile methylsiloxanes in gaseous
matrixes using atmospheric pressure chemical
ionization-tandem mass spectrometry**

Koffi Badjagbo,^{*,1,2} Alexandra Furtos,¹ Mehran Alaei,³ Serge Moore,⁴ Sébastien Sauvé¹

Department of Chemistry, Université de Montréal, CP 6128 Centre-ville, Montréal, QC,
Canada, H3C 3J7, Phytronix Technologies Inc., 337 Rue Saint-Joseph Est, Québec, QC,
Canada, G1K 3B3, Environment Canada, 867 Lakeshore Road, Burlington, ON,
Canada, L7R 4A6, and Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec,
850 Boulevard Vanier, Laval, QC, Canada, H7C 2M7

¹Université de Montréal

²Phytronix Technologies Inc.

³Environment Canada

⁴Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec

*To whom correspondence should be addressed. Phone: +1 514 343 6111 ext. 13971,
Fax: +1 514 343 7586

Abstract

Atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry (APCI-MS/MS) was applied for the first time to the direct analysis of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and decamethylcyclopentasiloxane (D5) in gaseous matrixes without extraction or prior chromatographic separation. Mass spectrometric characteristics of both compounds under APCI conditions and their fragmentation behavior in MS/MS were investigated. Unlike the classical gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), which involves solvent extraction before gas chromatography, the proposed approach prevents contamination from GC system components and provides unambiguous structural assignments. The method performs well achieving good linearity ($R^2 > 0.997$), low limits of detection (4–6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), good precision (RSD < 10%) and accuracy (>93%) and a wide dynamic range. Its applicability to real-world samples was evaluated through measurements of D4 and D5 concentrations in air and biogas samples. The high sensitivity, selectivity and reliability of this method render our approach a good alternative to the commonly used GC/MS method.

8.1. Introduction

Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and decamethylcyclopentasiloxane (D5), shown in Figure 8.1, are cyclic volatile methylsiloxanes (VMS) with a relatively low molecular mass (296 and 370 amu), high vapor pressure (1 and 0.2 mmHg), low water solubility (0.6 and 0.2 mg/L) and low pK_{ow} (4.45 and 5.2) (Hirner *et al.*, 2003; Dewil *et al.*, 2006). D4 and D5 are widely used as replacement solvents for the tropospheric ozone forming volatile organic compounds (VOCs) in industrial processes and consumer products. They find applications in various fields such as fuel additives, personal care products, cleaning agents, adhesives, binding agents, surface treatment agents, construction materials, paints, lacquers and varnishes (Kaj *et al.*, 2005). These VMS are mainly released in the atmosphere during the manufacturing process and product formulation, as well as through the normal use of siloxane-containing consumer products. The growing consumption of such siloxanes contributes to their ubiquitous presence in air samples from outdoor and indoor environments (De Bortoli *et al.*, 1986; Saito *et al.*, 1996; Shields *et al.*, 1996; Takeda *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 2001; Hirner *et al.*, 2003; Kaj *et al.*, 2005; Dewil *et al.*, 2006). This raises the need to understand their health and safety incidence from both occupational and environmental exposures. Such studies require qualitative and quantitative determination of these compounds at trace levels.

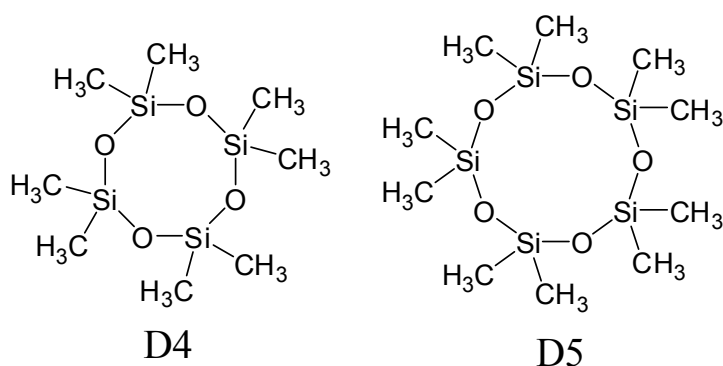


Figure 8.1. Structure of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and decamethylcyclopentasiloxane (D5)

On the other hand, the increasing interest in the utilization of biogases to generate renewable energy (production of heat or electricity) (McBean *et al.*, 2002) has created significant concerns about the presence of siloxanes in the biogas obtained during the anaerobic degradation of organic materials. When concentration of siloxanes exceed critical limits (engine warranties quoted in the range 2.8–15 mg/m³) (McBean, 2008), combustion of biogases produces abrasive microcrystalline silica that causes serious damage to heat exchangers and gas engines, thus reducing the economic benefits of using biogas (Dewil *et al.*, 2006; 2007). Hence, it is essential to be able to measure the concentration of such siloxanes in biogases by a reliable analytical method.

A number of procedures have been reported for the analysis of VMS in gaseous matrixes, and recently, a review on the analytical methods for the determination of polymethylsiloxanes was published (Varaprath *et al.*, 2006). Electron impact ionization mass spectrometry coupled to gas chromatography (GC/EI-MS) was found to be the most sensitive method, but it is vulnerable to misinterpretation resulting from background and interference peaks (Dewil *et al.*, 2006; Varaprath *et al.*, 2006). In GC/EI-MS analysis of VMS, there is a potential difficulty for the correct structure assignments due to the identical mass spectral characteristics of siloxanes and siloxanediols. For example, the EI spectrum of D4 is identical to that of octamethyltetrasiloxanediol (Varaprath and Lehmann, 1997). An additional GC/MS analysis employing a softer ionization technique such as chemical ionization (CI) would be needed in order to provide a positive identification of these compounds. Moreover, a potential for background contamination from GC system components also exists. For example, the commonly used polysiloxane-based stationary phases in GC/MS have the potential to generate low molecular mass VMS as a result of thermal and/or oxidative degradation.

A direct sampling mass spectrometry (DS-MS) method would minimize this background contamination. The ability to sample a gaseous matrix via an atmospheric pressure inlet without sample preparation or chromatographic separation prior to MS analysis would

therefore provide more reliable and faster measurements (Peña *et al.*, 2002). However, to the best of our knowledge, no DS-MS-based methodologies have yet been investigated for the analysis of gas-phase D4 and D5.

The present article describes a novel and highly sensitive and selective approach for the direct determination of D4 and D5 in gaseous matrixes. This is the first report on direct gas sampling through an atmospheric pressure chemical ionization (APCI) source followed by tandem mass spectrometry (APCI-MS/MS) for VMS analysis. The technique is based on the sampling of air or biogas via an atmospheric pressure inlet directly into the APCI corona discharge region. The geometry of the direct sampling system used is designed and the sampling flow rate is optimized so that the transfer of protons from the primary reagent ions to vapor-phase molecules occurs with high efficiency. The proposed method was validated and successfully applied to the analysis of air and biogas samples from a municipal landfill site in Montreal (Canada).

8.2. Experimental section

8.2.1. Tandem mass spectrometry

All experiments except for accurate mass measurements were carried out on a TSQ Quantum Ultra AM triple quadrupole mass spectrometer (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA) equipped with a laser diode thermal desorption LDTD-APCI interface (Phytronix Technologies, Quebec, QC, Canada). The system was operated in positive ion mode without using the laser diode. The Thermo Fisher Scientific Xcalibur 2.0 software was used to adjust experimental parameters in order to maximize ionization for D4 and D5 and to optimize ion fragmentation and transmission for each compound. Ion source conditions as well as compound-specific parameters such as collision energy and tube lens offset, all important parameters for sensitive detection in the selected reaction monitoring (SRM) mode, were evaluated. The following experimental parameters were chosen: discharge current 3 μA , capillary temperature 350 $^{\circ}\text{C}$, sweep gas (nitrogen) pressure 0.3 mTorr, and collision gas (argon) pressure 1.5 mTorr. The peak-width of precursor and product ions was set to 0.7 u at half-height.

For identification of the D4 and D5 fragmentation ions, accurate mass measurements were performed (Clauwaert *et al.*, 2003; Blokland *et al.*, 2008) on a 6210 liquid chromatography time-of-flight (TOF) mass spectrometer (Agilent Technologies, Wilmington, DE) operated in the positive APCI mode. Experimental parameters were set as following: gas and vaporizer temperature at 350 and 400 $^{\circ}\text{C}$, respectively, drying gas (nitrogen) flow at 5 L/min, and nebulizer pressure at 50 psig. The instrument was tuned and calibrated using the standard calibration solution provided by the manufacturer, and the TOF analyzer resolution was at least 6000 full width at half maximum (fwhm) for m/z 322. Two calibration standards were infused along with the samples and their masses used for internal calibration. Both the D4 and D5 were in-source fragmented by applying 350 V on the fragmentor, and scans were performed over an m/z range of 70–1000 with an acquisition cycle of 1.03 spectra/sec. The Agilent Technologies Mass Hunter software was used for accurate mass calculations and empirical formula confirmation. Mass accuracies in the low-ppm range were achieved.

8.2.2. Direct sampling

The direct atmospheric sample inlet system used in the following experiments was designed and fabricated to allow introduction of gaseous samples through the LDTD-APCI interface directly into the corona discharge region, where analytes are ionized and then transmitted into the mass analyzer. A schematic diagram of the instrumental setup is shown in Figure 8.2. The system includes a sampling line, a Teflon-coated sampling pump, a gas flow controller inside an electronic control box, and a 3 mm i.d. glass transfer tube. The sampling line consisted of a 3 mm i.d. Teflon tube in order to avoid analyte adsorption (Varaprath *et al.*, 2006). The sampling pump was computer controlled by the Phytronix Technologies LazSoft 2.0 software. The system is designed so that an incoming gaseous sample must pass near the corona discharge needle, which must be properly positioned at the end (~ 2 mm) of the transfer tube. The sample is then vented outside through a purge pump system. It is important to note that although the laser diode was not used, a LazWell sample plate must be present because of software built-in safety routines and for the atmospheric pressure inlet of the LDTD-APCI interface to be functional.

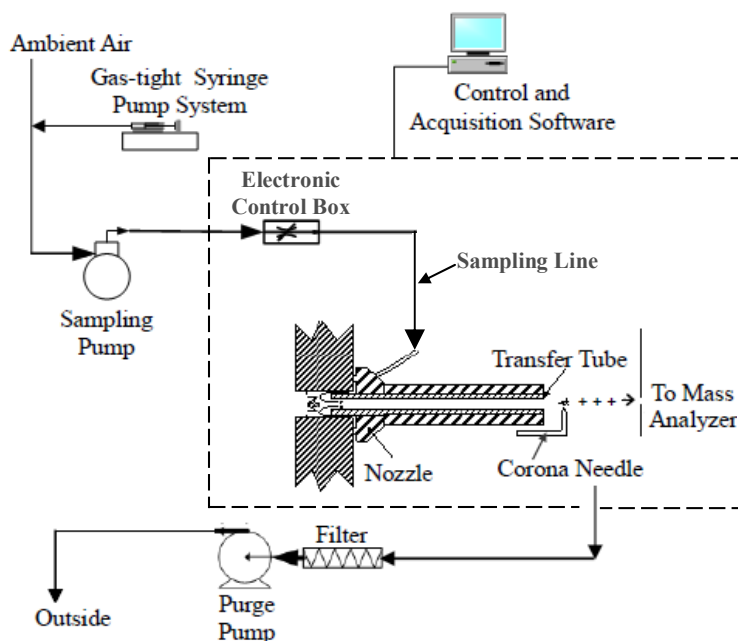


Figure 8.2–Schematic flow diagram of the instrumental setup

8.2.3. Gaseous standard preparation

Gas-phase standards were generated by mixing saturated headspace samples of each compound with ambient air, used as the diluent gas, to account automatically for any matrix effects. D4 of 98% purity and D5 of 97% purity (Sigma-Aldrich, Oakville, ON, Canada) were used as sources of primary standards. An aliquot of ~2 mL of each analyte was placed into a sealed 40 mL volumetric bottle and maintained at 25° C for over 1 h to allow liquid–vapor equilibrium to be reached. Direct sampling of the ambient air was performed at a flow rate of 2.5 L/min via the atmospheric pressure inlet through the LDTD-APCI interface. The saturated samples were dynamically diluted into the ambient air stream via a 500- μ L gauge gastight syringe (Hamilton Co., Reno, NV) mounted in a syringe pump model 22 (Harvard Apparatus, Holliston, MA). The flow rates of the headspace samples were controlled by the speed of the syringe pump to provide analyte concentrations up to 3200 μ g/m³. The standard concentrations were calculated based on the known analyte vapor pressure (Dewil *et al.*, 2006) and the chosen dilution factors. Octamethyltetrasiloxane-1,7-diol and decamethylpentasiloxane-1,9-diol were obtained as standards from Dow Corning Analytical Solutions (Midland, MI).

8.2.4. Method validation

Validation of the direct APCI-MS/MS method for the determination of D4 and D5 in gaseous matrixes was conducted according to the procedure DR-12 VMC of the Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ, 2007). This document details the performance characteristics required for the development of analytical chemistry methods. Quality parameters, including linearity, limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), repeatability, reproducibility, and accuracy were assessed to validate this method under the optimized conditions.

Multipoint calibration curves were constructed for D4 and D5. Calibration equations were calculated by using a linear regression method. For each compound, the LOD was determined as 3 times the standard deviation (SD) of five replicate injections of the lowest standard concentration divided by the slope of the corresponding calibration curve (Harris, 2006). LOQs were calculated using 10-fold the SD. The relative standard deviation (RSD) was adopted for repeatability and reproducibility assessment. The repeatability was tested for each compound at two different concentration levels by analyzing five replicates of each level within 25 min. The reproducibility was estimated at two different concentration levels by analyzing five replicates of each level per day over 3 days. Because standard reference materials for D4 and D5 were not available, the accuracy was evaluated at two different concentration levels by analyzing standard mixtures prepared by spiking with saturated headspace vapors into Teflon gas sampling bags (Jensen Inert Products, Coral Springs, FL) filled with ambient air. Standard mixtures were prepared with known nominal concentrations of each compound and were analyzed as unknown samples by our method. The background contamination in the laboratory ambient air was accounted for by subtracting background signals from analyte responses. The applicability of the method to real-world samples was evaluated through measurements of D4 and D5 in a compressed air sample (Megs, Ville St-Laurent, QC, Canada) and biogas samples taken from a municipal landfill site in Montreal (Canada) (Franzidis *et al.*, 2008). The landfill-derived biogas samples were collected from three extraction wells via collector pipes into 56 L Teflon gas sampling bags (Jensen Inert Products, Coral Springs, FL) using a portable peristaltic sampling pump. Biogas no. 1 was collected from a well located in a landfill zone operated from 1984 to 1990. Biogas no. 2 was collected from a well located in a landfill zone operated from 1991 to 2000. Biogas no. 3 was a composite sample taken from the compressor room located between the pumping station and the electrical power plant. The sample bags were transported to the laboratory and analyzed by direct APCI-MS/MS within 4 h after sampling. Because of the complexity of the biogas compared to ambient air, correction factors to compensate for matrix effects were first estimated by comparing the MS/MS responses of five standards of each compound spiked in ambient air at known concentrations with those spiked in a biogas sample,

after correcting for the analyte intensity in the nonspiked matrix (eq 1). Signal suppression effects were weak for D5 (5%) but quite significant for D4 (~30%). However, matrix effects were constant in the studied range with a precision of 2% for both compounds in all spiked biogas samples. This outlines that the use of correction factors can be suitable to correct signal intensities for D4 and D5 quantification in the biogas with an external calibration in ambient air.

$$\text{Matrix effects} = \frac{\text{Spiked biogas} - \text{Non spiked biogas}}{\text{Spiked ambient air} - \text{Non spiked ambient air}} \quad (1)$$

8.3. Results and discussion

The characteristics of the present direct sampling system that differentiate it from existing technologies are the capability of low sampling flow rates (0–10 L/min) without capillary restrictor or polymeric membrane (Mickunas *et al.*, 1995; Kotiaho, 1996; Wise *et al.*, 1997; Butcher, 2000), providing accurate laminar flows, and a simple geometry that is easy to operate. Classical direct sampling systems require large volumes of gaseous sample and thus high sampling flow rates (90 L/min and more) (Chen *et al.*, 2002; 2006; Laughlin *et al.*, 2005; Mulligan *et al.*, 2006) to achieve low LODs. However, in APCI the high flow rate significantly reduces the residence time in the source and hampers the ionization of some organic compounds (Badjagbo *et al.*, 2009a). The geometry of the present system uses gas dynamics to optimize the sampling efficiency into the assembly formed by the corona discharge region and the MS inlet. The use of low sampling flow rates favors the kinetics of charge/proton transfer from primary reagent ions to gas-phase analyte molecules. Maximizing the number of collisions under atmospheric pressure conditions while keeping the properties of gas dynamics provides optimal opportunities for reagent ions in the reaction zone to come into contact with analyte molecules and thereby provides a greater extent of reaction.

8.3.1. Direct APCI-MS analysis of D4 and D5

Research on VMS determination in gaseous matrixes has been active during recent years with the principal method being GC/EI-MS (Saito *et al.*, 1996; Shields *et al.*, 1996; Takeda *et al.*, 1998; Schweigkofler and Neissner, 1999; Wang *et al.*, 2001; Hirner *et al.*, 2003; Kaj *et al.*, 2005; Mathison *et al.*, 2005; Dewil *et al.*, 2006). However, it has been shown that EI spectra are not adequate to distinguish VMS and siloxanediols (Varaprath *et al.*, 1997; 2006), important environmental and biological degradation products of polysiloxanes (Hirner *et al.*, 2003). Under EI conditions, D4 and D5 molecules undergo severe fragmentation and lose methyl radicals yielding predominantly $[M - 15]^+$ ions at m/z 281 for D4 and 355 for D5 (Varaprath and Lehmann, 1997). GC/EI-MS measurements of D4 and D5 therefore are usually based on the selected ion monitoring (SIM) of these major ions. Unfortunately, octamethyltetrasiloxanediol $\text{H}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_4\text{OH}$

and decamethylpentasiloxanediol $\text{H}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_5\text{OH}$ whose molecular masses differ by 18 amu from those of D4 ($\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_4$ and D5 ($\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_5$, respectively, lose a molecule of water in addition to the methyl radical (Varaprath and Lehmann, 1997). Thus, EI fragmentation patterns of the tetramerdiol and the pentamerdiol are essentially identical to those of D4 and D5, respectively. Although one could rely on retention time differences to distinguish these compounds by comparison to standards, incorrect structural assignments could easily occur under certain conditions (Varaprath *et al.*, 2006; Amigo *et al.*, 2008), leading to data misinterpretation and systematic errors in qualitative and quantitative analysis.

As shown in Figure 8.3a,b, direct APCI-MS of D4 and D5 predominantly produces protonated molecules $[\text{M} + \text{H}]^+$ at m/z 297 and 371, respectively. This is in accordance with the ionization mechanism of VOCs in air under positive APCI (Badjagbo *et al.*, 2007), which relies on the relative proton affinities (PA) of primary reagent ions (e.g., H_3O^+ , ~ 167 kcal/mol, $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{O}^+$, ~ 193 kcal/mol) (Miyazaki *et al.*, 2004; Sinha *et al.*, 2009) and gas-phase analyte molecules. Although the proton affinities of D4 and D5 are not available from the literature, the value for the cyclotetrasiloxane $(\text{OSiH}_2)_4$, estimated at ~ 189 kcal/mol (Cypryk and Apeloig, 1997), should serve as a good estimation for D4 and D5. It is well-known that substitution of hydrogen for a methyl group increases the PA of alkyl-substituted compounds (Li and Stone, 1988; Nam *et al.*, 2006; Rao *et al.*, 2006). Hence, it is reasonable to expect that the PA of D4 and D5 would be higher than those of primary reagent ions, and proton transfer reactions would be energetically feasible with the protonation site at the oxygen of the Si–O bond in the monomer (Cypryk and Apeloig, 1997). Besides the monoisotopic species, D4 formed a cluster of silicon-related isotopologous ions in the m/z range 298–301, while D5 formed a cluster of isotopologous ions in the m/z range 372–376 (see insets in Figure 8.3a,b). Small amounts of in-source fragment ions at m/z 281 for D4 and m/z 355 for D5, arising from the neutral loss of methane from the protonated molecular ions, were also observed.

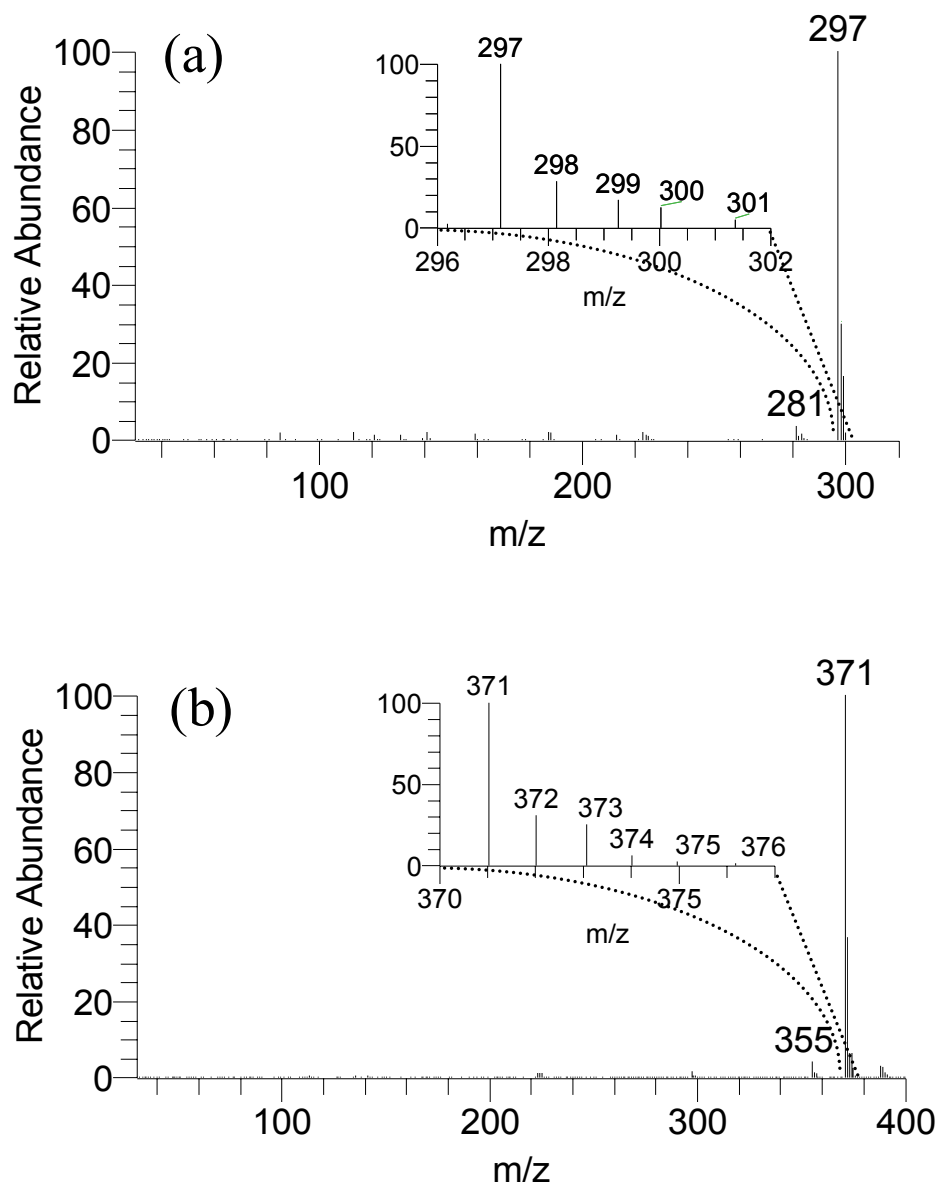


Figure 8.3—Background-subtracted full-scan mass spectra of (a) D4, and (b) D5 recorded in direct APCI-MS. Insets illustrate the isotopic patterns of the precursor ions from D4 and D5

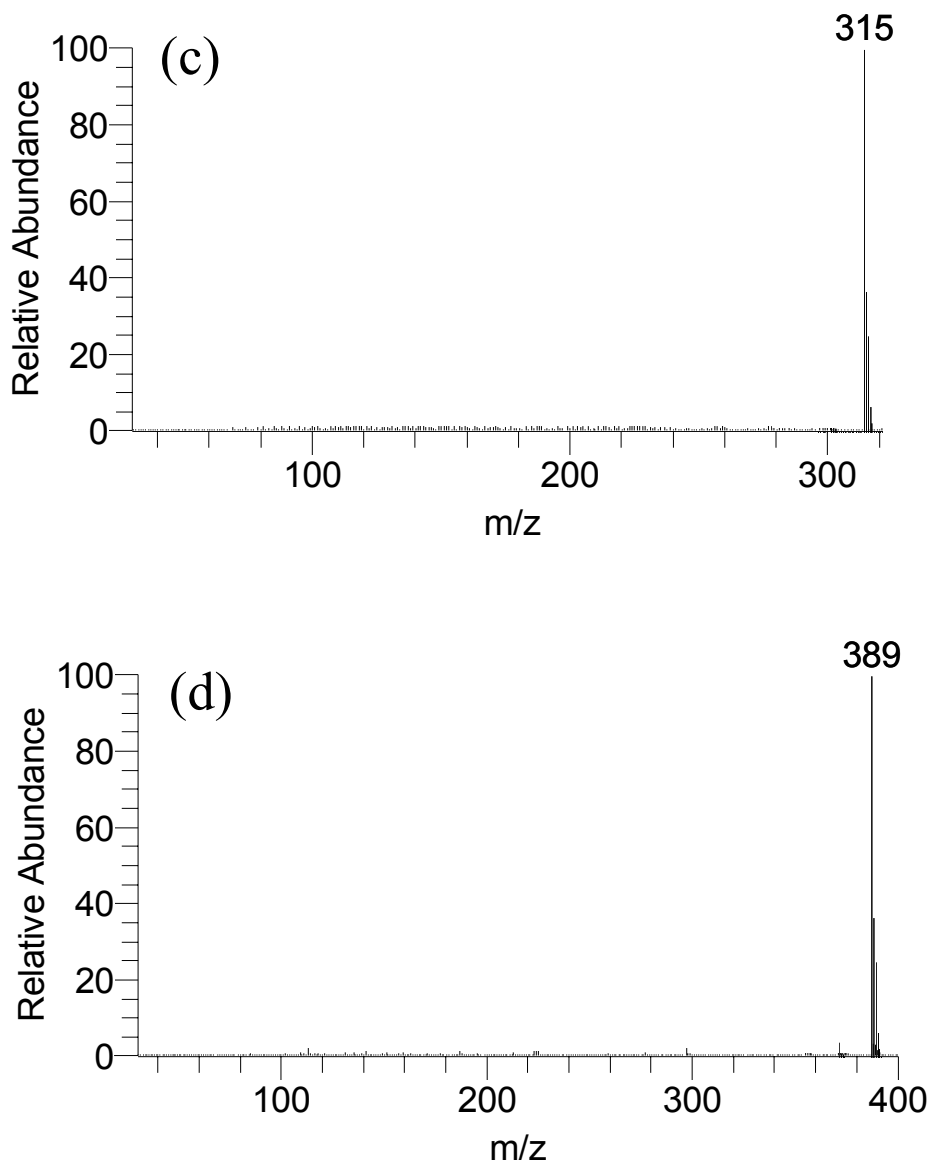


Figure 8.3—Background-subtracted full-scan mass spectra of (c) tetramerdiol, and (d) pentamerdiol recorded in direct APCI-MS

Direct APCI-MS predominantly produces from the tetramerdiol and the pentamerdiol $[M + H]^+$ ions at m/z 315 and 389, respectively (see Figure 8.3c,d), distinct from those of D4 and D5, thus proving to be an interesting alternative for unambiguous structural assignments.

Direct sampling for D4 and D5 quantification in gaseous matrixes is another strength of the present approach. Analyte loss or degradation usually associated with sample preparation steps such as extraction or preconcentration is therefore avoided. Moreover, potential contamination from GC system components (syringe lubricants, o-rings, septa, glass liner containing silanized glass-wool in the injection port, stationary phases based on polysiloxane) is also prevented. Therefore, the proposed method provides reliable measurements with low background interferences.

8.3.2. MS/MS analysis of APCI produced ions from D4 and D5

The MS/MS spectra obtained by collision-induced dissociation (CID) of $[M + H]^+$ precursor ions from D4 (m/z 297) and D5 (m/z 371) are presented in Figure 8.4. The spectra displayed product ions at m/z 281, 265, 249, and 73 for D4 and at m/z 355, 267, 251, and 73 for D5. In the case of D4, MS/MS spectra generated from the isotopologous ions m/z 298–301 showed a similar cluster of ions at m/z 73–75, which corresponds to the isotopic distribution pattern of a fragment containing one silicon atom. The accurate mass of the ion m/z 73 was determined to be 73.0463 (Table 8.1). The only elemental composition that could explain the observed isotopic pattern and accurate mass with a reasonable mass accuracy is $C_3H_9Si^+$. Its formation likely involves extensive bond cleavages and rearrangements. In the case of product ions m/z 281, 265 and 249, isotopologous ions observed in the MS/MS spectra of ions m/z 298–301 exhibited the distribution pattern of a species containing four silicon atoms. As confirmed by accurate mass measurements (Table 8.1), the product ions m/z 281 ($C_7H_{21}O_4Si_4^+$), 265 ($C_6H_{17}O_4Si_4^+$), and 249 ($C_5H_{13}O_4Si_4^+$) can easily be rationalized by the neutral loss of one, two, and three methane molecules, respectively, from the protonated molecular ion m/z 297 ($C_8H_{25}O_4Si_4^+$).

Similarly for D5, MS/MS spectra generated from the isotopologous ions m/z 372–376 showed a one silicon atom isotopic distribution pattern for m/z 73, a five silicon atom distribution for m/z 355, and a four silicon atom distribution in the case of m/z 267 and 251. The product ion m/z 355 ($C_9H_{27}O_5Si_5^+$) was formed by the neutral loss of methane

from the precursor ion m/z 371 ($C_{10}H_{31}O_5Si_5^+$). The most probable elemental compositions of the product ions m/z 267 ($C_5H_{15}O_5Si_4^+$) and m/z 251 ($C_4H_{11}O_5Si_4^+$) were generated by accurate mass measurements (see Table 8.1).

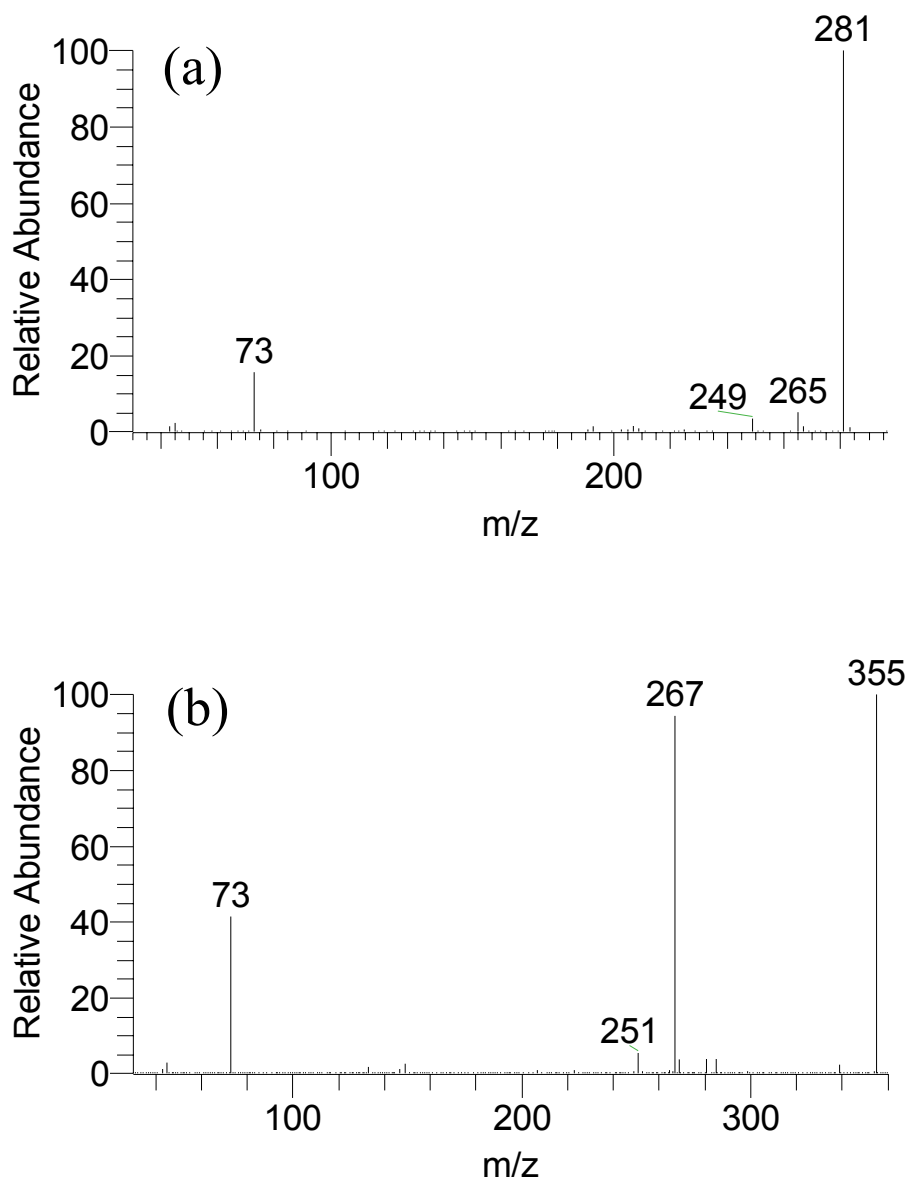


Figure 8.4—MS/MS spectra of the monoisotopic species of APCI produced ions (a) m/z 297 from D4 and (b) m/z 371 from D5

In regard to their fragmentation behavior in MS/MS experiments, D4 and D5 show product ion patterns which are suited for SRM. Identification of these VMS in unknown samples was done by manual interpretation of the spectra based on their MS/MS fragmentation pattern. Quantification of D4 was performed with a tube lens set at 56 V by recording the transitions m/z 297 \rightarrow 281 and 297 \rightarrow 73 and using collision energies of 15 and 29 V, respectively. Quantification of D5 was performed with a tube lens set at 57 V by recording the transitions m/z 371 \rightarrow 355 and 371 \rightarrow 267 with collision energies set at 14 and 20 V, respectively. The dwell time was 300 msec per transition, and background contamination signals were subtracted from analyte responses.

Table 8.1–MS/MS product ions of protonated molecules from D4 and D5 identified using the APCI-TOF

compounds	experimental m/z	theoretical m/z	molecular formula	error (ppm)
D4	281.0516	281.0511	C ₇ H ₂₁ O ₄ Si ₄	-1.57
	265.0204	265.0198	C ₆ H ₁₇ O ₄ Si ₄	-2.22
	248.9891	248.9885	C ₅ H ₁₃ O ₄ Si ₄	-2.11
	73.0463	73.0468	C ₃ H ₉ Si	7.26
D5	355.0701	355.0699	C ₉ H ₂₇ O ₅ Si ₅	-0.44
	267.0004	266.9991	C ₅ H ₁₅ O ₅ Si ₄	-4.97
	250.9696	250.9678	C ₄ H ₁₁ O ₅ Si ₄	-7.25
	73.0471	73.0468	C ₃ H ₉ Si	-3.59

8.3.3. Optimization of the sampling flow rate

The effect of the sampling flow rate on the overall detection sensitivity of D4 and D5 by direct APCI-MS was investigated. For both species, the signal intensity of the precursor ion reached a plateau at 1 L/min and decreased at values above 3 L/min. Higher flow rates may cause turbulence which can have a direct impact on the ion transfer efficiency and therefore diminish the signal intensity. The signal showed maximum stability (RSD ~5%) at a flow rate ranging from 2 to 3 L/min. On the basis of these considerations, a flow rate of 2.5 L/min was used for subsequent experiments.

8.3.4. Performance evaluation of the method

The linearity of the proposed method was evaluated from 25 to 3200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for D4 and from 15 to 1100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for D5 under the optimal experimental conditions described above. The response for each compound was found to be linear in the tested range, with correlation coefficients of 0.9980 (m/z 297 \rightarrow 281) and 0.9972 (m/z 297 \rightarrow 73) for D4 and 0.9991 (m/z 371 \rightarrow 355) and 0.9981 (m/z 371 \rightarrow 267) for D5, covering at least 2 orders of magnitude. These results attest to the quantification potential for the method over a wide concentration range of D4 and D5 from low- to high- $\mu\text{g}/\text{m}^3$ levels.

The method LODs determined for D4 and D5 were 6 and 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively, while LOQs were 21 and 14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. The sensitivity of the present method is more than 160 times higher than that reported recently for a GC/MS method (LOD 1 mg/m^3 for D4) (Popat and Deshusses, 2008) and 75–300 times higher than that reported more recently for a microcantilever array sensor (LOD \sim 0.3–1.2 mg/m^3 for D5) (Long *et al.*, 2009). The proposed method is thus applicable for the monitoring of D4 and D5 in gaseous matrixes at trace levels, and our results confirm the quantification potential for near background levels in ambient air as well as high concentrations found in biogases (Schweigkofler and Neissner, 1999; Wang *et al.*, 2001; Hirner *et al.*, 2003; Kaj *et al.*, 2005; Dewil *et al.*, 2006).

Table 8.2 summarizes the repeatability (intraday precision), reproducibility (interday precision), and accuracy of the proposed method to determine D4 and D5 in gaseous matrixes. These results clearly demonstrate that the values are within an acceptable range, and the direct APCI-MS/MS method is precise and accurate.

Table 8.2–Precision and accuracy at different concentration levels for the proposed method

compounds	standard concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	repeatability (%RSD, $n=5$)	reproducibility (%RSD, $n=5$)	spiked concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	measured concentration (\pm SD, $n=5$) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	accuracy (%)
D4	51	2	8	54	58 ± 3	93
D4	402	4	7	1001	1020 ± 32	98
D5	99	3	5	88	93 ± 5	94
D5	400	7	10	1017	1068 ± 75	95

Response and recovery times for the system in detecting D4 and D5 were also evaluated. Herein, response time is defined as the time to reach 90% of the signal peak height, while recovery time is the time needed for the signal to decrease to 90% of the peak height when sample flow is turned off. A response profile was obtained by analyzing three replicates of a spiked sample within 10 min and showed that response and recovery times of the system to both compounds were less than 20 sec (data not shown).

8.3.5. Real-world applications of the method

D4 and D5 were successfully detected and quantified in compressed air and landfill-derived biogas samples by direct APCI-MS/MS. Concentrations measured for both VMS in these real samples are presented in Table 8.3. Levels of D4 and D5 in the biogases analyzed were below the threshold of $15 \text{ mg}/\text{m}^3$ tolerated by several engine manufacturers. It is noteworthy that our results for D4 are of the same order of magnitude as data found in the literature for landfill biogases, whereas in the case of D5 our results are lower by more than 1 order of magnitude (Schweigkofler and Neissner, 1999; 2001; McBean, 2008). The difference may be assigned primarily to differences in waste composition, the stage reached in the decomposition process, and parameters such as temperature and moisture of the landfills. Although the use of correction factors has been suitable to compensate matrix effects, we suggest that the best option to quantify D4 and D5 in biogas and environmental samples using calibration curves in ambient air is to use an isotopically labeled internal standard.

Table 8.3—Mean concentrations \pm SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of D4 and D5 measured in compressed air and biogas samples

compounds	compressed air	landfill biogas no. 1	landfill biogas no. 2	landfill biogas no. 3
D4	123 ± 1	257 ± 11	1950 ± 8	7851 ± 81
D5	22.3 ± 0.2	16.5 ± 0.5	21.0 ± 0.2	107 ± 1

8.4. Conclusions

We have developed and validated a sensitive, selective, and reliable method for the direct analysis of siloxanes D4 and D5 in gaseous matrixes. Unlike the classical GC/EI-MS, the direct APCI-MS/MS technique significantly minimizes the potential background contamination. Moreover, this method is free of interference effects from siloxanediols containing the same number of silicon atoms as the VMS. The analytical characteristics of the proposed method make it suitable for D4 and D5 monitoring of waste-to-energy biogases in determining either if a biogas purification system is needed or if the system in place is operating properly. The instrument can be installed on the spot and perform continuous *in situ* measurements, providing control room operators continuous information. This method is also applicable for the direct analysis of such VMS in air samples from outdoor and indoor environments and thus allows further work on potential environmental or human health risks.

Acknowledgment

The Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) is acknowledged for financial support. The authors thank Dr. Martin Héroux (Department of Environment and Sustainable Development, City of Montreal) for providing the landfill biogas samples.

Matériel supplémentaire du chapitre 8

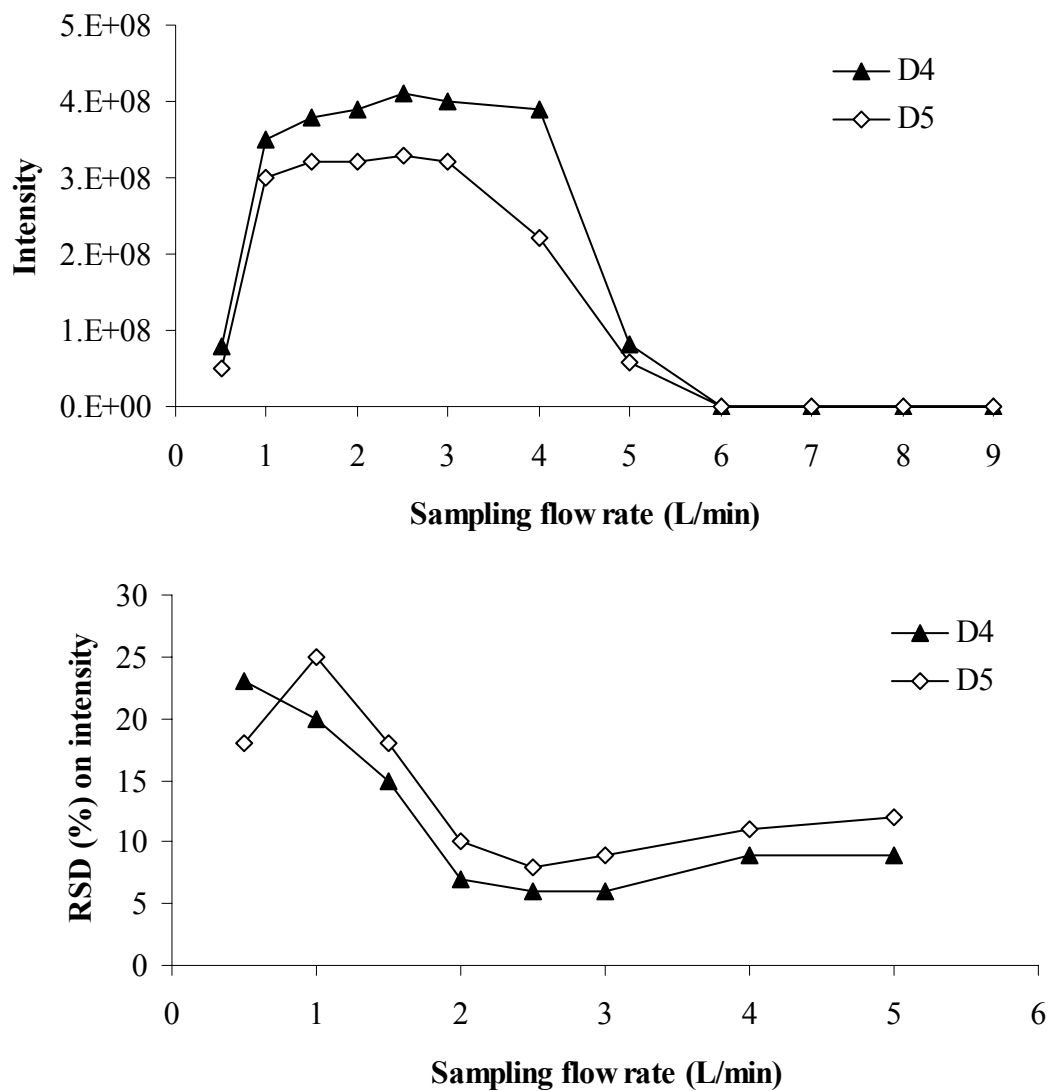
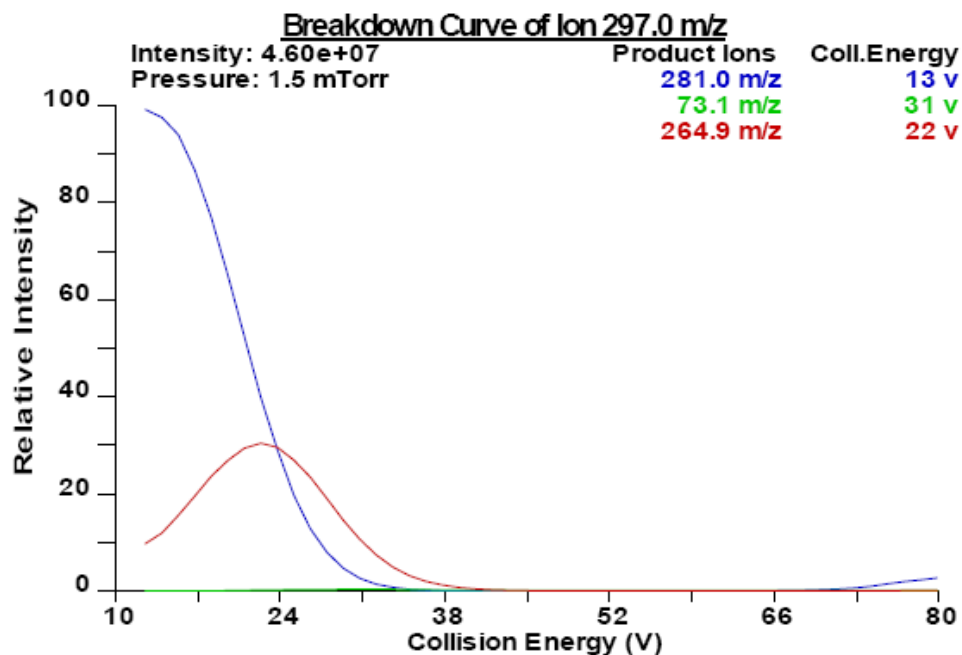


Figure 8.5—Influence du débit d'échantillonnage sur a) intensité du signal de l'ion précurseur des analytes et b) variabilité du signal ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de D4 et $99 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de D5). L'intensité du signal atteint un plateau entre 1 et 3 L/min et sa stabilité est maximale entre 2 et 3 L/min



S#: 201 FULL: PRO: 297 CE: -5 CT: 0.52 #A: 9

5.60e6

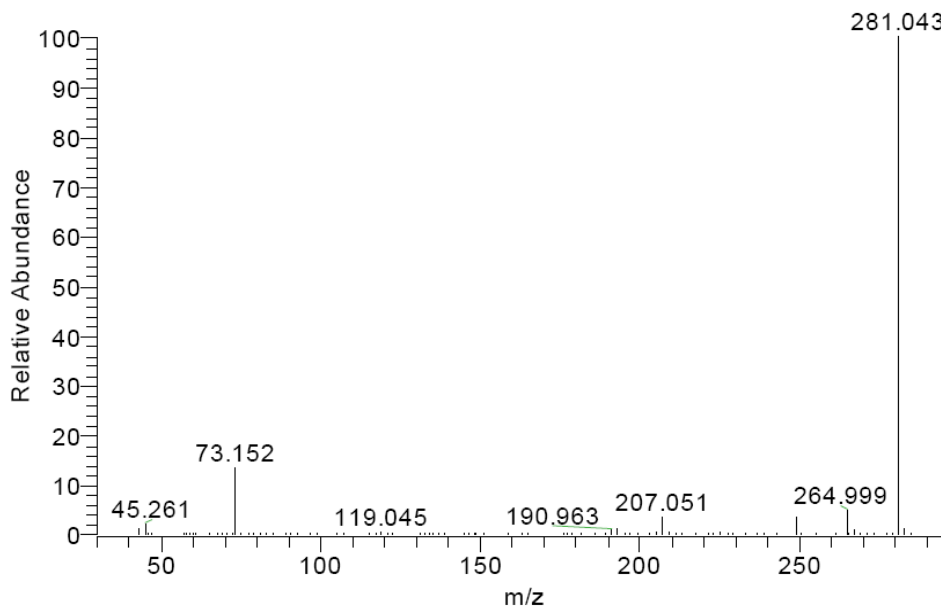
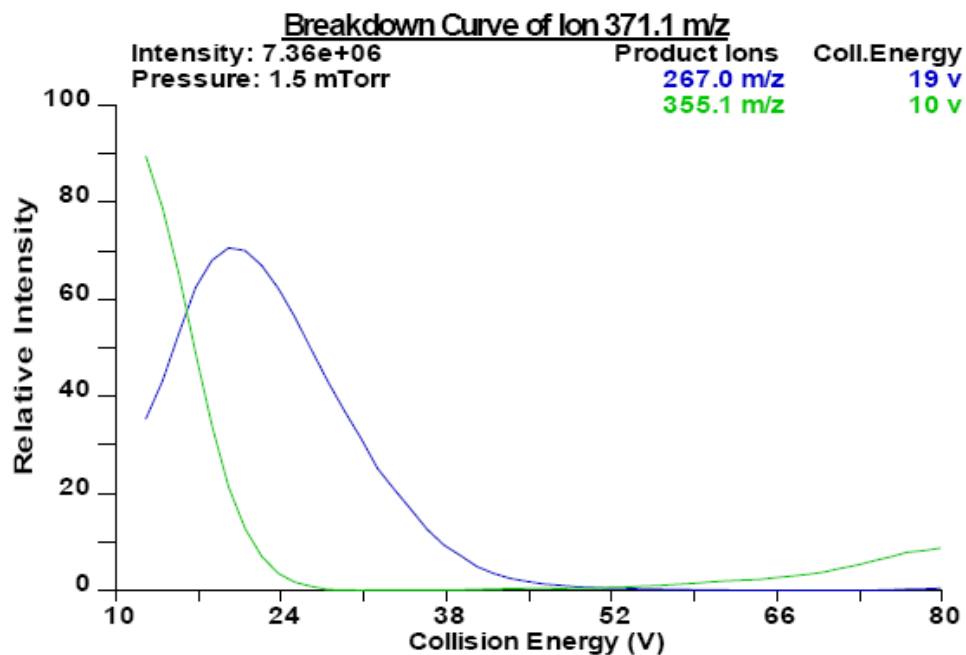


Figure 8.6—Courbe d'abondance et spectre de masse obtenus de l'optimisation des paramètres SRM pour le D4 en APCI directe avec un débit d'échantillonnage de 2,5 L/min. Le D4 donne un patron de fragmentation MS/MS approprié au développement d'une méthode SRM



S#: 3176 FULL: PRO: 371 CE: -5 CT: 0.52 #A: 9

6.94e6

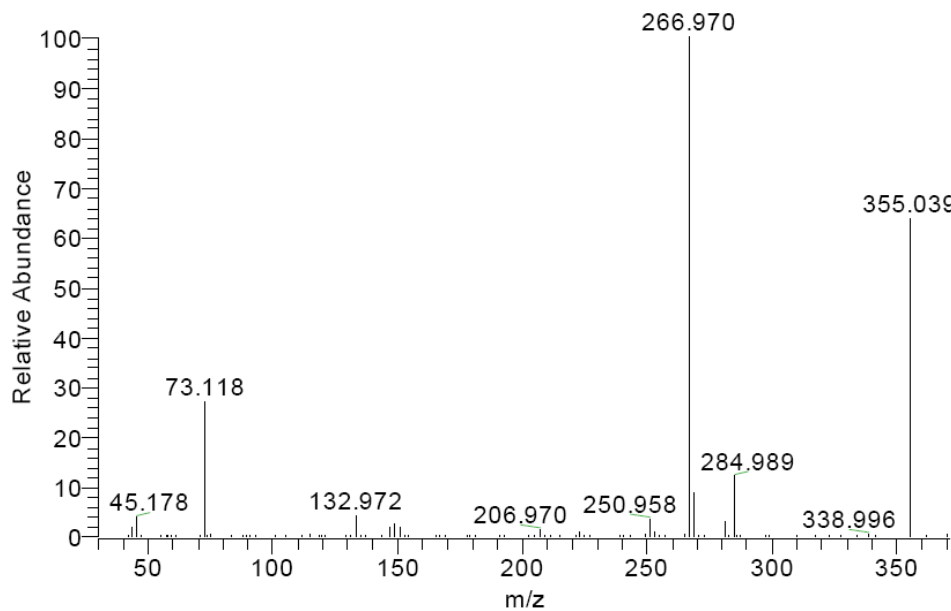


Figure 8.7—Courbe d'abondance et spectre de masse obtenus de l'optimisation des paramètres SRM pour le D5 en APCI directe avec un débit d'échantillonnage de 2,5 L/min. Le D5 donne un patron de fragmentation MS/MS approprié au développement d'une méthode SRM

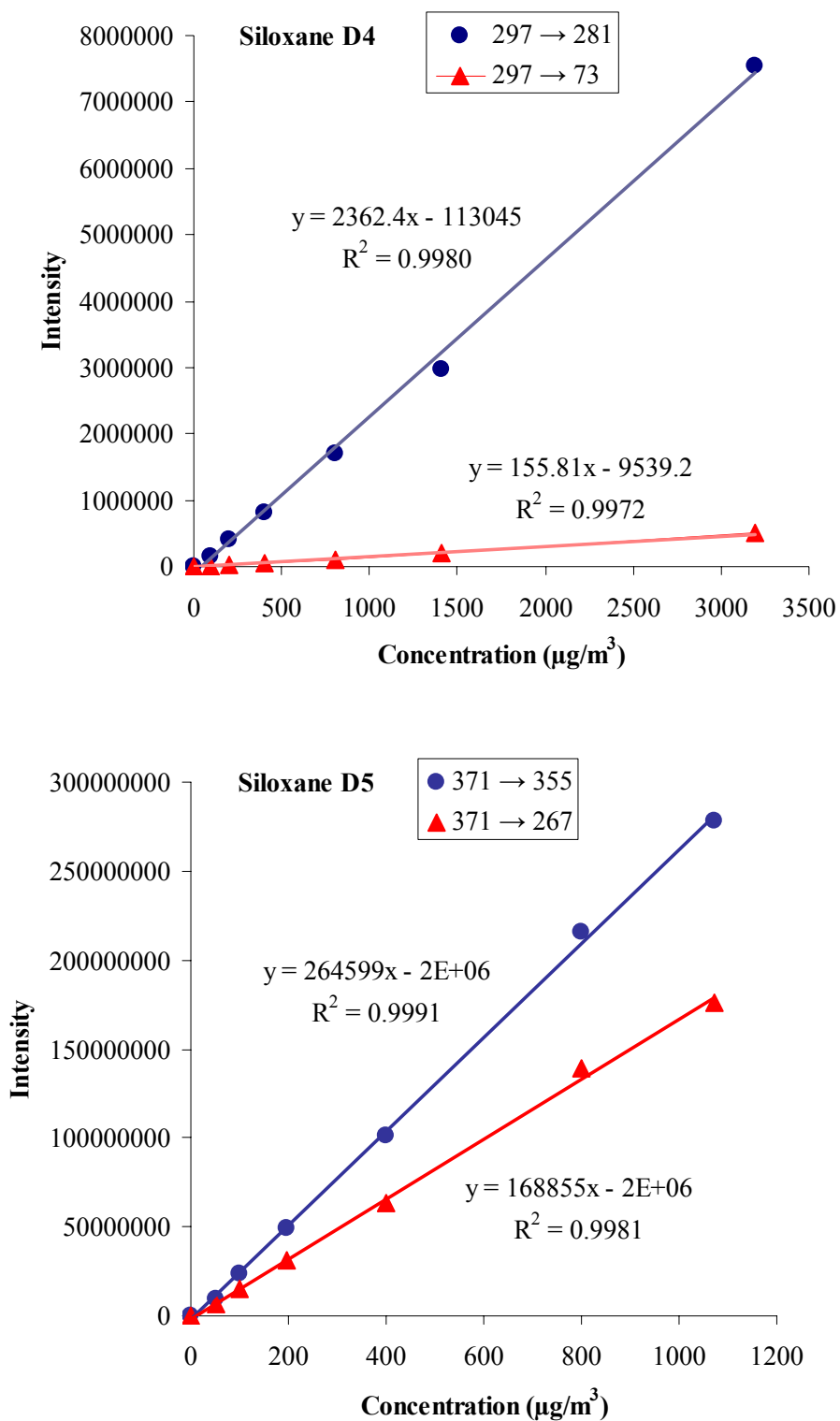


Figure 8.8—Courbes d'étalonnage externe de la méthode APCI-MS/MS directe pour le D4 et le D5 en utilisant les deux transitions les plus abondantes pour chaque composé. Ces courbes montrent une bonne linéarité de la méthode pour les D4 et D5

Tableau 8.4—Effets de matrice (%) déterminés en analysant trois échantillons du même biogaz dopé avec trois concentrations différentes de D4 (203, 407 et 814 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et de D5 (297, 600 et 1200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et trois échantillons d'air ambiant dopé avec les mêmes concentrations. Ces résultats traduisent un effet de suppression d'ions de 30% pour le D4 et 5% pour les D5.

	Sample # 1	Sample # 2	Sample # 3	Average	SD
D4	68%	69%	72%	70%	2%
D5	93%	97%	94%	95%	2%

CHAPITRE 9. ANALYSE DES SILOXANES D4 ET D5 DANS LE BIOGAZ PRODUIT PAR LE SITE D'ENFOUISSEMENT SANITAIRE DU CESH PAR APCI-MS/MS AVEC UN ÉTALON INTERNE

Basé sur :

ARTICLE V: Quantitative analysis of volatile methylsiloxanes in waste-to-energy landfill biogases using direct APCI-MS/MS

Publié dans *Environmental Science & Technology*, **2009**, DOI: 10.1021/es902741k.

Reproduit avec la permission de l'American Chemical Society, © 2009.

Quantitative analysis of volatile methylsiloxanes in waste-to-energy landfill biogases using direct APCI-MS/MS

Koffi Badjagbo,^{*,1,2} Martin Héroux,³ Mehran Alaei,⁴ Serge Moore,⁵ Sébastien Sauvé¹

Department of Chemistry, Université de Montréal, CP 6128 Centre-ville, Montréal, QC, Canada, H3C 3J7, Phytronix Technologies Inc., 337 Rue Saint-Joseph Est, Québec, QC, Canada, G1K 3B3, Department of Environment and Sustainable Development, City of Montreal, 801 Brennan St., Montreal, QC, Canada, H3C 0G4, Environment Canada, 867 Lakeshore Road, Burlington, ON, Canada, L7R 4A6, and Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, 850 boul. Vanier, Laval, QC, Canada, H7C 2M7

¹Université de Montréal

²Phytronix Technologies Inc.

³City of Montreal

⁴Environment Canada

⁵Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec

*Corresponding author phone: +1 514 343 6111 ext. 1 3971; fax: +1 514 343 7586

Abstract

Landfill-biogas utilization is a win-win solution as it creates sources of renewable energy and revenue while diminishing greenhouse gas emissions. However, the combustion of a siloxane-containing biogas produces abrasive microcrystalline silica that causes severe and expensive damages to power generation equipment. Hence, the importance of siloxane analysis of the biogas has increased with the growth of the waste-to-energy market. We have investigated an improved method for the analysis of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and decamethylcyclopentasiloxane (D5) in biogas using deuterated hexamethyldisiloxane (HMDS- d_{18}) as an internal standard with direct atmospheric pressure chemical ionization/tandem mass spectrometry (APCI-MS/MS). The use of HMDS- d_{18} as a single internal standard provided effective signal compensation for both D4 and D5 in biogas and improved the sensitivity and reliability for the direct APCI-MS/MS quantification of these compounds in biogas. Low detection limits ($\sim 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) were achieved. The method was successfully applied for the determination of D4 and D5 contents in various samples of biogas recovered for electrical power generation from a landfill site in Montreal. Concentrations measured for D4 and D5 were in the ranges of 131–1275 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 250–6226 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. Among the various landfill zones sampled, a clear trend of decreasing D4 and D5 concentrations was observed for older landfill materials.

9.1. Introduction

Biogas produced in landfills and sewage treatment plants during the anaerobic degradation of organic matter has the potential to be a harmful greenhouse gas (Lombardi *et al.*, 2006), and can cause annoying odors (Kumar and Alappat, 2005) and explosion hazards (Kjeldsen and Fischer, 1995). As an alternative to releasing this biogas to the environment or simply flaring the gas, it can be used to generate renewable energy. Methane that typically comprises 45 to 65% of such biogases (Rasi *et al.*, 2007) can be valorized energetically for the production of heat or electricity (McBean *et al.*, 2002). However, whereas the use of biogas for energy generation provides significant economic benefits and assists initiatives to decrease global warming (methane is considered about 25 times more impacting as a greenhouse gas compared to carbon dioxide (Forster *et al.*, 2007)), the presence of trace impurities in a biogas considerably hampers its energy use.

Problematic trace compounds in biogas include a class of silicon-containing organic substances referred to as siloxanes. Because of the widespread use of organosilicon compounds in numerous applications (e.g., personal care products and construction materials), a variety of siloxanes are deposited in landfill sites. During the anaerobic degradation of organic matter, these compounds are significantly volatilized and end up in the generated biogas, particularly the less water-soluble octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and decamethylcyclopentasiloxane (D5) (Schweigkofler and Niessner, 2001; McBean, 2008). Unfortunately, the combustion of a siloxane-containing biogas produces microcrystalline silica residues. When concentrations of such volatile methylsiloxanes (VMS) exceed critical limits (engine warranties quoted in the range of 2.8–15 mg/m³ (McBean, 2008)), the silica residues lead to the abrasion of surfaces and cause severe damages to heat exchangers, gas engines, turbines and catalytic exhaust gas treatment systems, thus reducing the economic benefits of using biogas (Dewil *et al.*, 2006; 2007; McBean, 2008). Silica also acts as a thermal and electrical insulator. Therefore, siloxane analysis of the waste-to-energy biogas is essential in determining either if a pretreatment for siloxane removal is needed or if the biogas purification system in place is operating properly.

Recently, we reported on a novel atmospheric pressure chemical ionization/tandem mass spectrometry (APCI-MS/MS) method for the direct analysis of D4 and D5 in gaseous matrixes without solvent extraction or prior chromatographic separation (Badjagbo *et al.*, 2009c). Validation results have shown that the direct APCI-MS/MS has high sensitivity, reliability, and selectivity over a wide linear dynamic range compared to other methods previously reported in the literature (Popat *et al.*, 2008; Long *et al.* 2009). However, a certain degree of matrix effects was observed in the biogas which resulted in the attenuation of analyte signal intensity. This article reports the application of deuterated hexamethyldisiloxane as an internal standard to address the signal suppression effects for D4 and D5 in biogas under direct APCI. The method was successfully applied for the determination of D4 and D5 in various samples of biogas collected from the *Complexe Environnemental de Saint-Michel* (CESM) landfill site in Montreal, Canada. These data represent the first primary-literature-reported D4 and D5 content of the landfill-derived biogas recovered for electrical power generation from the CESM site, one of the largest landfill gas recovery facilities in North America.

9.2. Experimental section

9.2.1. Gaseous standard preparation and introduction

D4 of 98% purity and D5 of 97% purity (Sigma-Aldrich, Oakville, ON, Canada) were used as sources of primary standards. External calibration standards were generated by mixing saturated headspace vapor of each compound with ambient air or biogas. The background contamination in the diluent gas was accounted for by subtracting background signals from analyte responses. Whereas the diluent gas was sampled directly into the ion source, the headspace vapors were dynamically diluted into the gas stream via a 500 μL gastight syringe (Hamilton Co., Reno, NV) mounted in a syringe pump model 22 (Harvard Apparatus, Holliston, MA). Flow rates of the headspace samples were controlled by the speed of the syringe pump to provide analyte concentrations ranging from 70 to 6500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Hexamethyl- d_{18} -disiloxane (HMDS- d_{18}) of 98% purity (CDN Isotopes, Pointe-Claire, QC, Canada) was used as the internal standard. Direct injection of the HMDS- d_{18} continuously into the sample stream via a 500 μL Hamilton gastight syringe by means of a Harvard syringe pump at a constant flow rate allows a volumetric mixture and ensures that the analytes and the internal standard were ionized under identical conditions.

9.2.2. Biogas sampling and analysis

A field sampling campaign of biogas was conducted over three consecutive weeks in the summer of 2009 at the CESM municipal landfill site located in a former limestone quarry on the Island of Montreal, Canada. Some 38 million tons of domestic and commercial waste materials have been landfilled in four distinct zones at this site over an area of 72 ha, with a refuse depth of up to 80 m. Landfill zones 1, 2, 3 and 4 were operated during the years 1968–1976, 1973–1985, 1984–1990, and 1991–2000, respectively. An extensive gas collection system consisting of over 340 extraction wells was constructed at the site. Approximately 110 million cubic meters of biogas are recovered annually and conveyed to an on-site 23-MW electrical power generation plant operated by a private company (Héroux, 2008).

The sampling was planned using statistical experimental techniques. First, the most performing wells (in term of biogas production) were determined on the basis of one-year data statistics recorded by control room technicians. Sixteen extraction wells (four per landfill zone) were then chosen randomly (<http://www.random.org>) in addition to the compressors' room located between the pumping station and the electrical power generation plant. Before sample collection, the methane content of biogas from each well was measured using a portable GEM2000 detector (Landtec, Colton, CA). A total of 80 biogas samples were independently collected via collector pipes into 56 L Teflon gas sampling bags (Jensen Inert Products, Coral Springs, FL) by means of a portable sampling pump model 107CDC18TFEL (Thomas, Sheboygan, WI).

Analysis was performed within 4 h after sample collection using a TSQ Quantum Ultra AM triple quadrupole mass spectrometer (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA) equipped with a laser diode thermal desorption LDTD-APCI interface (Phytronix Technologies, Quebec, QC, Canada). Details on LDTD-APCI ion source and applications can be found elsewhere (Wu *et al.*, 2007; Badjagbo *et al.*, 2009a; 2009b). The system was operated in positive ion mode without using the laser diode. Direct sampling of gas-phase analytes was performed at a flow rate of 2.5 L/min via an atmospheric pressure inlet through the LDTD-APCI interface using a Teflon-coated pump. Identification of D4 and D5 was done by manual interpretation of the mass spectra based on their MS/MS fragmentation behavior (Badjagbo *et al.*, 2009c). Subsequent quantifications were performed using the optimized selected reaction monitoring parameters reported previously for the direct APCI-MS/MS determination of D4 and D5 in gaseous matrixes (Badjagbo *et al.*, 2009c). Transition 181 → 161 was used for the HMDS-*d*₁₈ with a collision energy set at 11 V and a tube lens set at 48 V.

9.3. Results and discussion

9.3.1. Deuterated HMDS as an internal standard for the quantitative APCI-MS/MS analysis of D4 and D5 in biogas

The presence of matrix effects in complex matrixes can attenuate analyte ionization in APCI (van Hout *et al.*, 2003; Liang *et al.*, 2003), thus affecting sensitivity and reliability of an APCI-based analytical method. The best option to quantify VMS in biogas using direct APCI-MS/MS is to use isotopically labeled internal standards that would behave identically to the target VMS during all the steps of the method, including direct sampling, ionization, and mass spectrometric detection. However, such standards are quite expensive for D4 and D5 due to difficulties associated with synthesis and cost. Therefore, it was of interest to investigate the feasibility of using the readily available HMDS- d_{18} as an internal standard for the quantification of D4 and D5 in biogas by direct APCI-MS/MS. Mass spectrometric characteristics of HMDS- d_{18} under APCI conditions and its fragmentation behavior in MS/MS were investigated and compared to those of D4 and D5. The advantage of using HMDS- d_{18} as an internal standard to compensate signal suppression in APCI for D4 and D5 in biogas matrix was also evaluated by comparing calibration curves constructed in ambient air and biogas matrix using both the external and internal calibration techniques.

As shown in part a of Figure 9.1, direct APCI-MS of HMDS- d_{18} predominantly produces protonated molecular ion $[M + H]^+$ at m/z 181. This is in accordance with the ionization mechanism of gas-phase VOCs under positive APCI which relies on the relative proton affinities (PA) of primary reagent ions and analyte molecules (Badjagbo *et al.*, 2007). Because the PA of HMDS (203 kcal/mol) (Lias *et al.*, 1984; Li and Stone, 1987) is higher than those of primary reagent ions (e.g., PA of $(H_2O)H_3O^+ = \sim 193$ kcal/mol) (Cypryk and Apeloig, 1997; Miyazaki *et al.*, 2004), proton transfer reactions are energetically feasible with the protonation site at the oxygen of the Si-O bond (Cypryk and Apeloig, 1997). Beside the monoisotopic species, HMDS- d_{18} formed a cluster of silicon-related isotopologous ions in the m/z range 182–184, which corresponds to the isotopic distribution pattern of a species containing two silicon atoms.

In-source fragment ion at m/z 161, arising from the neutral loss of CD_4 molecule from the $[\text{M} + \text{H}]^+$ ion, was also observed. Furthermore, the MS/MS spectrum in part b of Figure 9.1 obtained by collision-induced dissociation (CID) of the precursor ion m/z 181 displayed major product ions at m/z 161 and m/z 162 arising from the neutral loss of CD_4 molecule from the $[\text{M} + \text{H}]^+$ ion. Under APCI conditions, D4 predominantly formed protonated molecule at m/z 297 with a silicon-related isotopologous ion cluster in the m/z range 298–301, whereas D5 formed protonated molecule at m/z 371 with a cluster of isotopologous ions in the m/z range 372–376 (Badjagbo *et al.*, 2009c). Moreover, CID fragmentation of D4 and D5 precursor ions in MS/MS experiments resulted in major product ions at m/z 281 and m/z 355, respectively, arising from the neutral loss of methane molecule (CH_4) from the protonated molecular ions. Hence, it is clear that HMDS- d_{18} has fragmentation behavior that is identical to those of D4 and D5 under APCI-MS/MS.

Response and recovery times for the APCI-MS/MS system in detecting HMDS- d_{18} were evaluated by analyzing three replicate injections within 10 min (Figure 9.2). Herein, response time is defined as the time to reach 90% of the signal peak height, whereas recovery time is the time needed for the signal to decrease to 10% of the peak height when the sample flow is turned off. The response profile obtained showed that response and recovery times of the system to HMDS- d_{18} were less than 20 sec, which are very similar to those observed for D4 and D5 (Badjagbo *et al.*, 2009c).

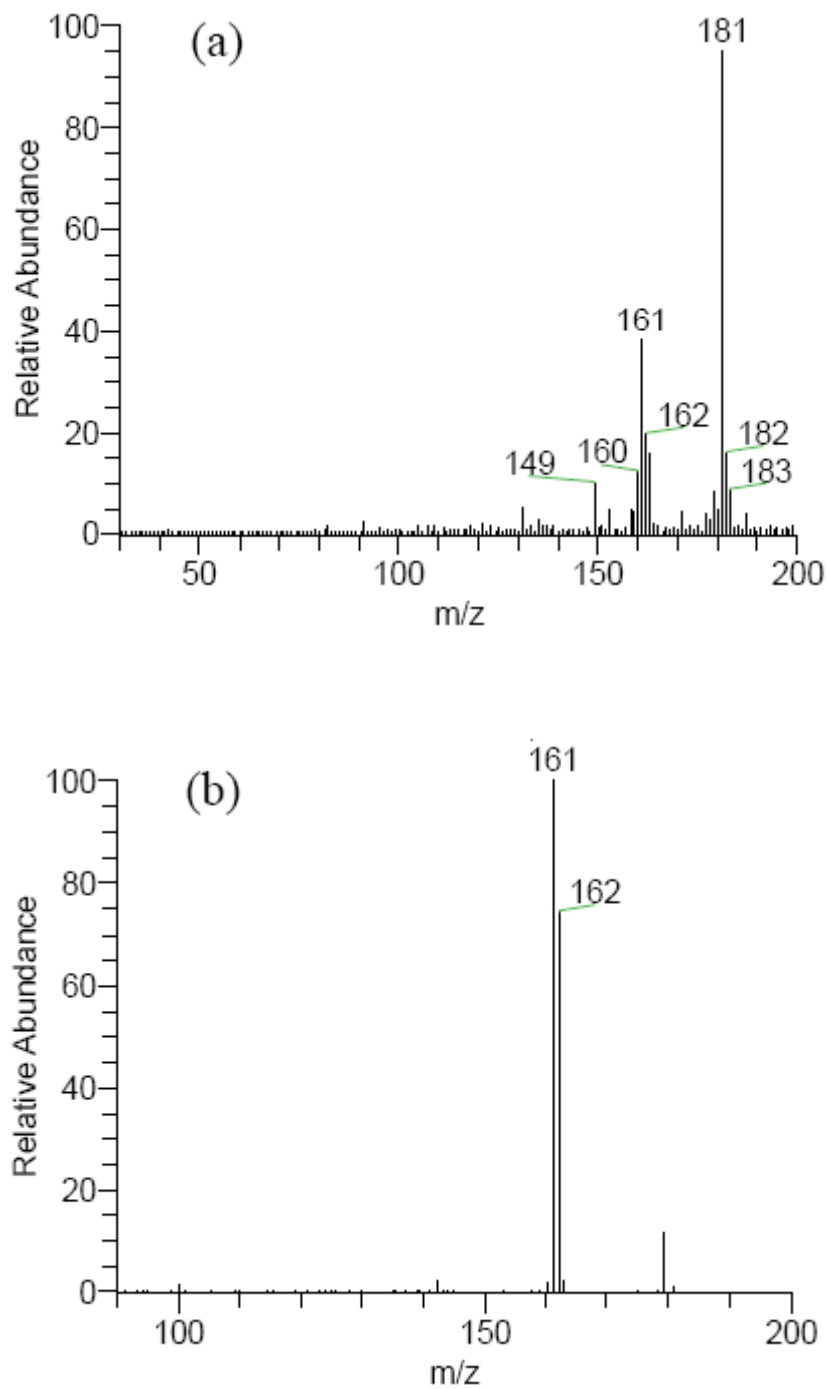


Figure 9.1—(a) Full scan mass spectrum of hexamethyl- d_{18} -disiloxane recorded in direct APCI-MS and (b) MS/MS spectrum of the monoisotopic species m/z 181

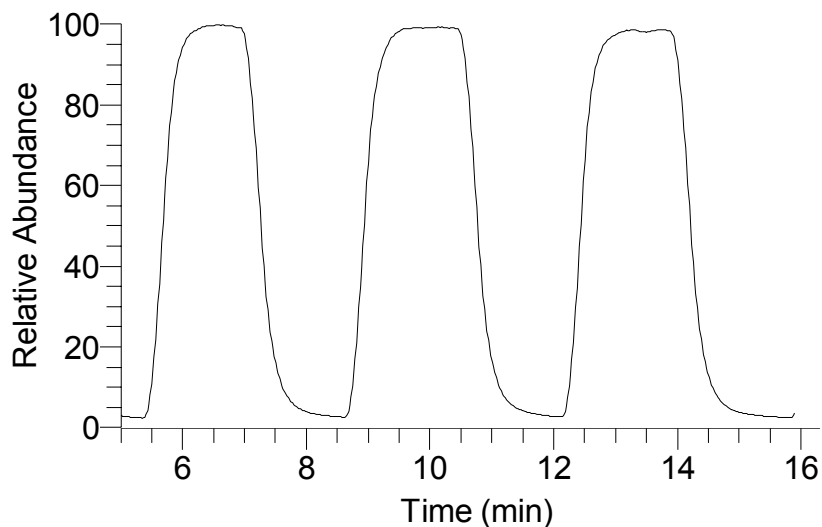


Figure 9.2–Response profile for HMDS- d_{18} by direct APCI-MS/MS.

Matrix effect was assessed by recording responses for five standards of D4 and D5 under ambient air conditions as well as under biogas matrix conditions. Internal calibration was performed by injecting HMDS- d_{18} at an equal concentration into each standard sample prior to APCI-MS/MS analysis. After correcting for analyte intensities of the background contamination in the diluent matrix, a relative analyte response was obtained by taking the ratio of signal heights from the target analyte and the internal standard. Parts a and b of Figure 9.3 show the calibration curves for D4 and D5 in ambient air and biogas matrix using the direct external calibration technique. Consistently lower signals were obtained from the standards in biogas compared to those from the corresponding standards in ambient air. The matrix effect was compound- and concentration-dependent. The overall signal suppression in the biogas was estimated at $\sim 35\%$ for D4 and $\sim 20\%$ for D5 using the slope ratio of the corresponding calibration curves. As shown by the calibration curves in parts c and d of Figure 9.3, the use of HMDS- d_{18} as an internal standard provided effective signal compensation for D4 and D5 in biogas under the APCI-MS/MS. For both compounds, analyte/HMDS- d_{18} response ratios remain unaffected even when the absolute responses of the analyte and internal standard are affected significantly. This clearly demonstrates the utility of HMDS- d_{18} as a single internal standard for the quantitative direct APCI-MS/MS analysis of both D4 and D5 in biogas samples.

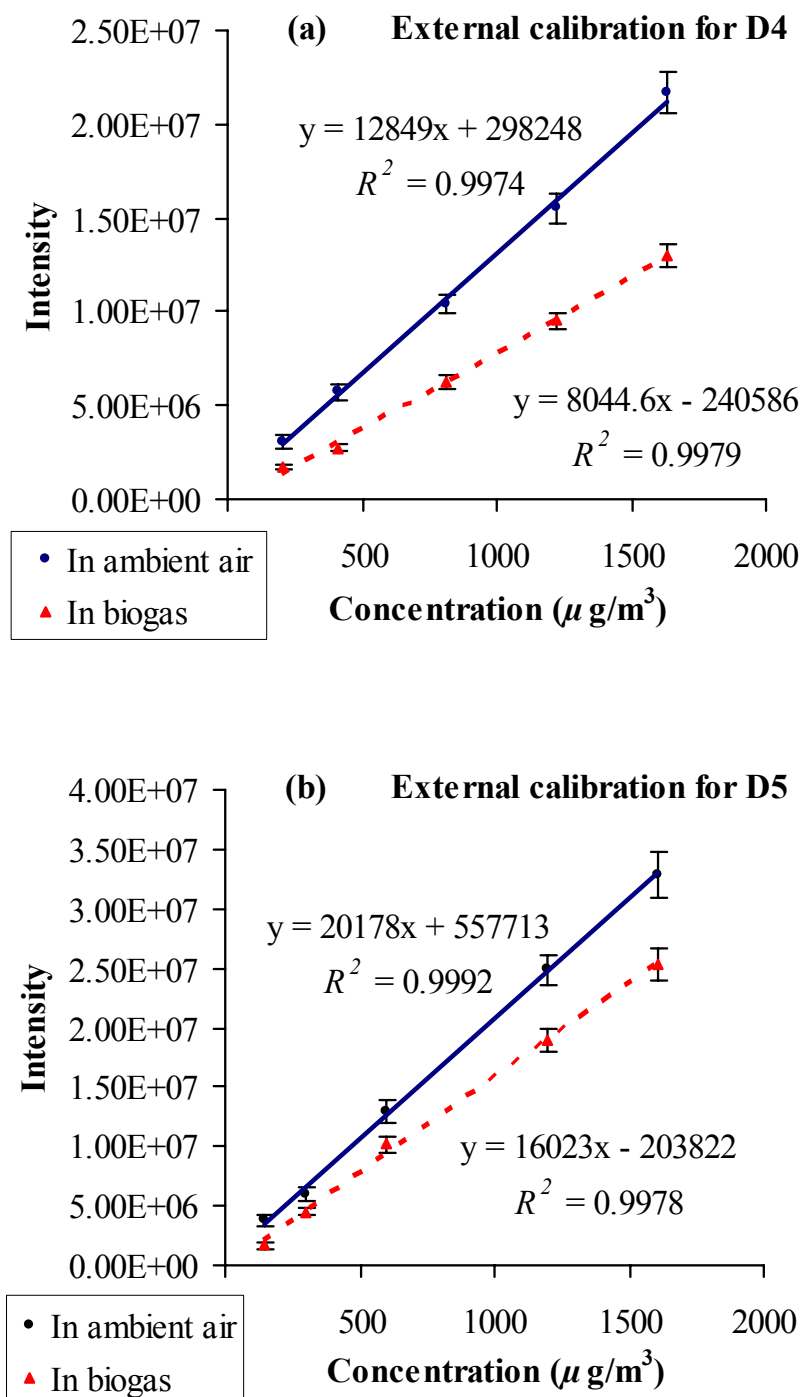


Figure 9.3—(a), (b) Calibration curves for D4 and D5 in ambient air and in biogas using external standards. Error bars indicate standard deviations of triplicate analyses.

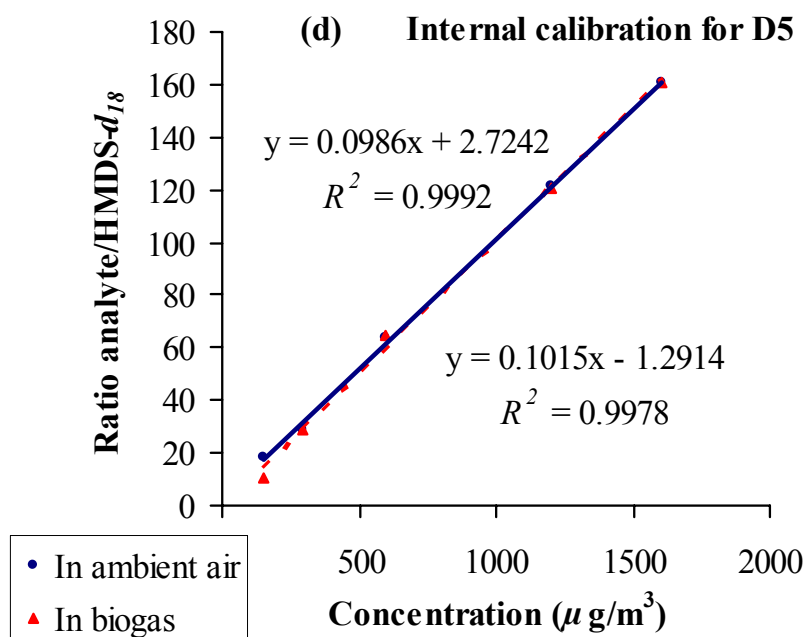
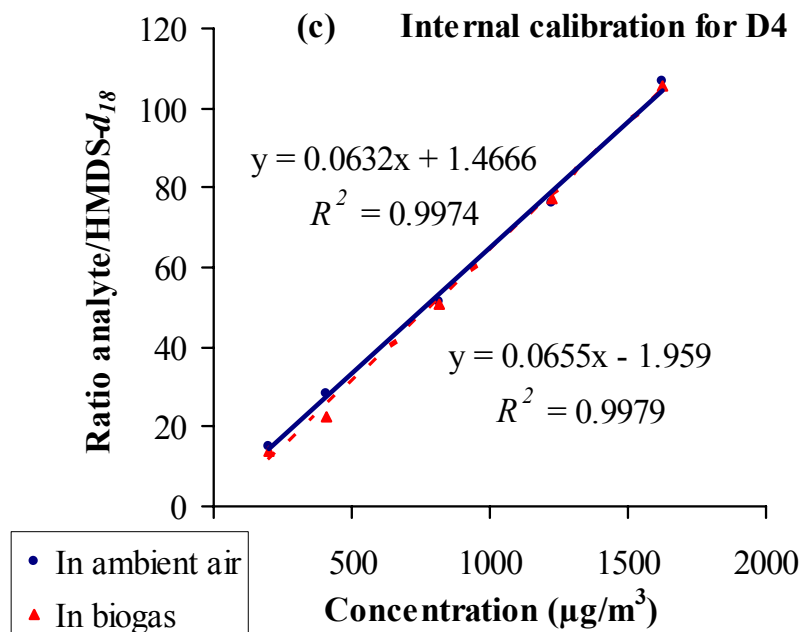


Figure 9.3–(c), (d) Calibration curves for D4 and D5 in ambient air and in biogas using HMDS- d_{18} as an internal standard

9.3.2. Analytical performance evaluation

Analytical accuracy of the method was evaluated from the recovery of D4 and D5 spikes added to biogas samples. A biogas sample was analyzed by direct APCI-MS/MS using internal standard (HMDS-*d*₁₈) calibration, which provided a concentration of 247 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for D4 and 401 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for D5. A standard mixture was prepared by spiking 100 μL of D4 and 400 μL of D5 saturated headspace vapors into a Teflon gas sampling bag filled with 30 L of the biogas sample, giving a spiked concentration of 54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for each compound. This concentration was calculated based on the analyte vapor pressure, the dilution factor, the analyte molecular weight and the molar volume of a gas at room temperature and pressure (e.g., for D4, $(1\text{mmHg}/760\text{mmHg}) \times (100 \times 10^{-6}\text{L}/30\text{L}) \times (296 \times 10^6 \mu\text{g}/\text{mol}/24 \times 10^{-3}\text{m}^3/\text{mol}) = 54 \mu\text{g}/\text{m}^3$). The expected nominal concentrations of D4 and D5 in the prepared mixture were thus 301 and 455 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. Replicate analyses ($n = 5$) of this mixture gave for D4 and D5, mean concentrations \pm standard deviation (SD) of $295 \pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $460 \pm 9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively, which represent accuracy values of 98% and 99%, respectively. The same experiment was performed using a biogas sample containing before the spikes 543 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ of D4 and 2416 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ of D5. Replicate analyses ($n = 5$) of the mixture gave $579 \pm 23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for D4 and $2434 \pm 81 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for D5, compared with expected nominal concentrations of 597 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for D4 and 2470 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for D5, representing accuracies of 97% and 99%, respectively.

Analytical precision of the method was assessed by analyzing, per day over three days, five replicates of the biogas sample containing 247 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ of D4 and 401 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ of D5. The analysis was performed by direct APCI-MS/MS using internal standard (HMDS-*d*₁₈) calibration. The method provided a precision, expressed as relative standard deviation (RSD), ranging from 1% to 5% for both compounds in the biogas sample. Precision for five replicate analyses within 25 min of the biogas sample containing 543 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ of D4 and 2416 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ of D5 was 3% for both VMS. All of these results combined with those presented above indicate that the present method is robust and provides consistently accurate measurements of D4 and D5 in representative biogas samples with an acceptable degree of precision.

Limits of detection (LODs) of the method for D4 and D5 was determined as 3 times the SD of five replicates of a biogas sample containing $146 \mu\text{g}/\text{m}^3$ of D4 and $354 \mu\text{g}/\text{m}^3$ of D5, divided by the slope of the corresponding internal standard (HMDS- d_{18}) calibration curve (Harris, 2006). LODs of 2 and $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ were obtained for D4 and D5, respectively, which are more than 500 times better than that reported recently for a GC/MS method (Popat and Deshusses, 2008), and up to 800 times better than that reported more recently for a microcantilever array sensor (Long *et al.*, 2009).

9.3.3. D4 and D5 concentration levels in the CESM landfill biogas

Table 9.1 shows a summary of descriptive statistics for D4 and D5 in biogas samples analyzed using HMDS- d_{18} as an internal standard with direct APCI-MS/MS. A number of conclusions can be drawn from these data. First, D4 and D5 were detected in all biogas samples collected from the CESM landfill site. It is believed that the presence of such VMS in the landfill-derived biogas arises from volatilization during the biodegradation of organic solid materials from household consumer products, building materials and industrial sources buried in this municipal sanitary landfill site.

Second, variations in the D4 and D5 concentrations between samples collected from the same extraction well were small with RSD of replicate samples ($n = 4$) in the range of 1–15%. These results which take into account potential sampling errors reflect the good precision of the direct APCI-MS/MS method using internal standard (HMDS- d_{18}) calibration.

Third, the concentration differences observed between wells located in the same landfill zone (RSD in the range of 10–25%) can be considered less significant. One could expect large variations, even in the same landfill zone, due to the extremely heterogeneous nature of waste materials typically buried in landfills. In this study, biogas samples collected from wells located in the same landfill zone have relatively similar D4 and D5 contents. This was probably due to more homogeneous waste materials buried in each

landfill zone during the fill period, the operation of the landfill and possibly some mixing of gaseous material within each zone.

Fourth, concentrations of both compounds varied from one landfill zone to another. Mean concentrations of D4 and D5 were 237 and 393 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in biogas from zone 1, 432 and 702 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in biogas from zone 2, 558 and 1753 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in biogas from zone 3, and 924 and 4375 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in biogas from zone 4, respectively. These concentration differences between landfill zones may be assigned primarily to differences in waste composition and the stage reached in the decomposition of waste materials (Barlaz *et al.*, 1987; Allen *et al.*, 1997; Micales and Skog, 1997).

Fifth, concentrations of D4 and D5 measured in the composite biogas collected from the compressors' room were far below the threshold of 15 mg/m^3 tolerated by several engine manufacturers. The total D4 and D5-siloxane maximum level (1023 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) in this biogas was even below the more stringent manufacturer warranty currently quoted in the range of 2800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (McBean, 2008). The relatively low D4 and D5 content of the composite biogas despite the high concentrations observed in the samples from landfill zones 3 and 4 could be partially explained by a dilution effect. It is interesting to note that the mean \pm SD ($n = 16$) methane grade measured for this biogas was $37 \pm 2\%$, whereas in the wells investigated it was $50 \pm 5\%$. Moreover, there may be a mass loss of VMS arising from the biogas drying and compression process, but this has not been investigated in this study. From the point of view of engine warrantees, the biogas produced from the CESM landfill site can be used for electrical power generation without the need for treatment systems for the removal of these VMS.

At the present time, there is no consensus on the average range of these VMS found in landfill-derived biogas in Canada. McBean (2008) reported D4 and D5 in biogas from 4 different landfill sites with mean values of 2060 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 473 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for landfill 1, 1207 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 395 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for landfill 2, 2900 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 3330 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for landfill 3, and 5030 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 830 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for landfill 4, respectively.

Table 9.1–Descriptive statistics for D4 and D5 measured in landfill biogas samples

location	D4 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		D5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	mean \pm SD	range	mean \pm SD	range
zone 1-1	326 \pm 57	247–410	397 \pm 38	351–444
zone 1-2	200 \pm 24	131–254	451 \pm 53	377–494
zone 1-3	226 \pm 33	154–322	359 \pm 24	327–380
zone 1-4	196 \pm 19	164–267	364 \pm 60	250–461
zone 2-1	386 \pm 29	352–416	633 \pm 35	592–667
zone 2-2	497 \pm 26	467–527	763 \pm 48	725–830
zone 2-3	413 \pm 41	372–469	687 \pm 114	560–812
zone 2-4	434 \pm 56	382–508	725 \pm 84	614–801
zone 3-1	586 \pm 35	543–621	2377 \pm 44	2333–2416
zone 3-2	463 \pm 66	399–527	1231 \pm 92	1103–1319
zone 3-3	666 \pm 51	612–711	1792 \pm 17	1771–1808
zone 3-4	519 \pm 13	505–532	1614 \pm 174	1485–1864
zone 4-1	819 \pm 14	802–835	3898 \pm 87	3795–4008
zone 4-2	841 \pm 28	811–877	5945 \pm 198	5761–6226
zone 4-3	1226 \pm 35	1197–1275	4313 \pm 152	4199–4523
zone 4-4	809 \pm 5	803–814	3342 \pm 208	3124–3557
compr*	146 \pm 28	120–191	641 \pm 108	571–832

$n = 80$ independent samples, 4 replicates for each extraction well and 16 replicates for the *compressors' room

9.3.4. D4 and D5 concentrations as a function of the refuse age

Noticeably D4 and D5 levels in biogas samples collected from older landfill zones were significantly lower ($p < 0.001$) than in those collected from more recent zones. Figure 9.4 presents the plot of mean concentrations for both compounds as a function of the average refuse age, or equivalently the landfill zone. Herein, the refuse average age is defined as an elapsed time period from the midpoint of fill starting and its completion to the year 2009. Refuse ages of zones 1, 2, 3, and 4 were estimated at 37, 30, 22, and 13.5 years, respectively. The findings indicate that concentrations of D4 and D5 tend to decrease with the refuse age. Park and Lee have shown that a more recently buried waste generally produces more landfill gases than an older waste through bacterial anaerobic decomposition of organic matter and chemical reactions (Park and Lee, 2002). It is obvious that biodegradable organic matter in solid waste materials decrease with the fill

age due to the decomposition. Therefore, unlike a fresh landfill, an older landfill has less organic solid materials available for bacterial degradation and thus VMS volatilization to occur and the remaining particles become progressively more inert.

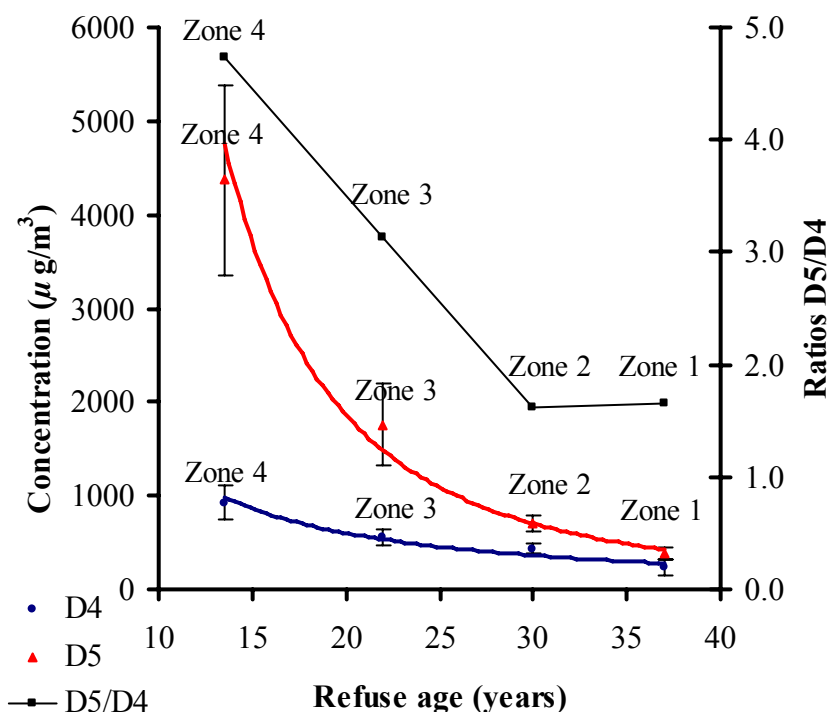


Figure 9.4—D4 and D5 mean concentrations and D5/D4 concentration ratios as a function of the refuse average age. Error bars indicate standard deviations of $n = 16$ samples.

9.3.5. D5/D4 concentration ratios as a function of the refuse age

D5/D4 mean concentration ratios were calculated for the four landfill zones. Figure 9.4 presents the plot of concentration ratios for D5/D4 as a function of the refuse average age. These results suggest that concentration profiles for both D4 and D5 in the landfill biogas samples collected from the CESH site varied between the four landfill zones. The curve shows two successive stages which may correspond to the increase and decrease of specific bacterial populations and the formation and utilization of certain metabolic products. In the first stage, the D5/D4 ratio decreased linearly with the refuse age up to 30 years, and a stationary phase was then reached. This coupled

with the decrease of each compound concentration with the refuse age might indicate that the concentration variation of D4 and D5 between the landfill zones may be assigned in large part to the stage reached in the waste material decomposition, because the bacterial degradation in landfills is dependent on the available nutrients (Barlaz *et al.*, 1989; Micales and Skog, 1997). Several studies have concluded that different areas of a landfill, even in close proximity, can be at different stages in the decomposition process (Barlaz *et al.*, 1990; Suflita *et al.*, 1992).

Acknowledgments

The Natural Sciences and Engineering Research Council is acknowledged for financial support. We thank Mr. Michel Demers and Mr. Krzysztof Narkiewicz in the CESM Division of the City of Montreal for their help during the field sampling campaign.

Matériel supplémentaire du chapitre 9

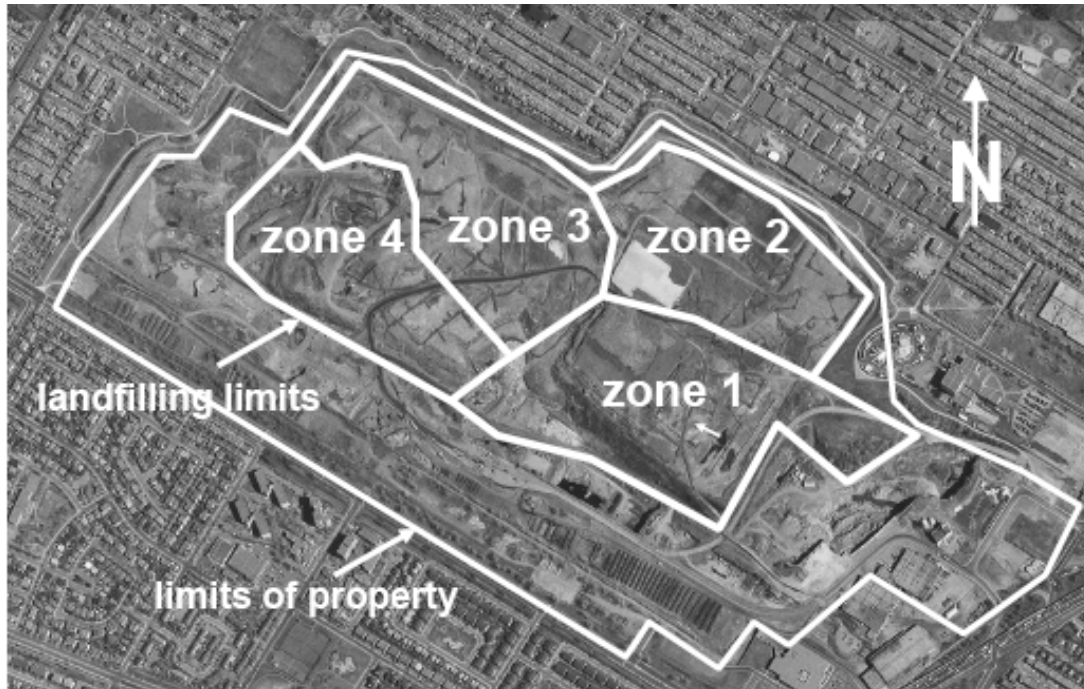
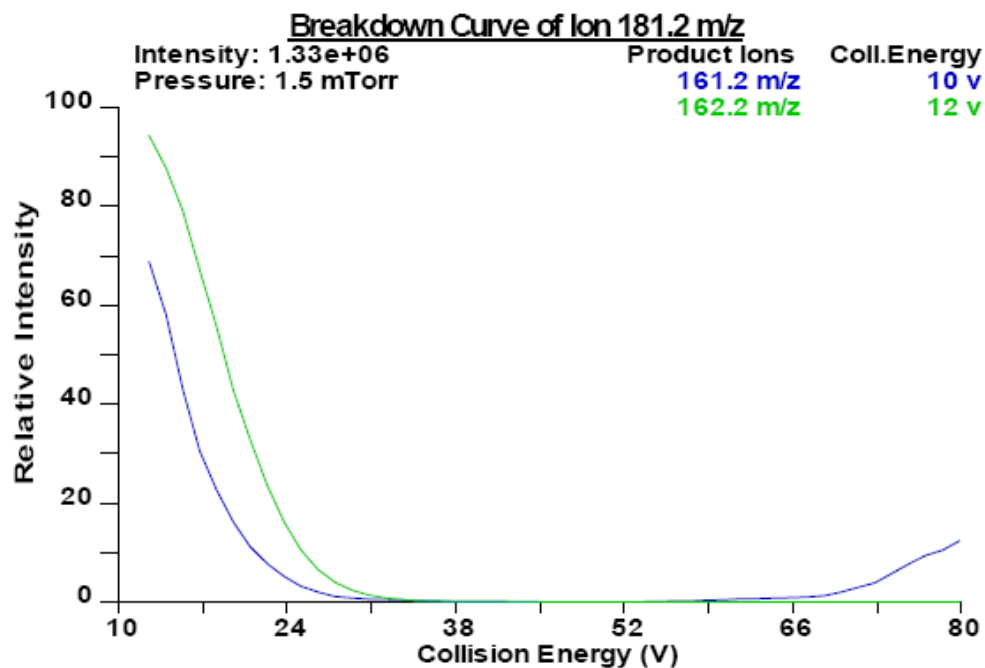


Figure 9.5—Les zones du site d’enfouissement sanitaire du Complexe Environnemental de Saint-Michel (CESM). La zone d’enfouissement 1 est opérée entre 1968 et 1976, la zone 2 entre 1973 et 1985, la zone 3 entre 1984 et 1990, et la zone 4 entre 1991 et 2000



Figure 9.6—Échantillonnage de biogaz au site d'enfouissement sanitaire du CESM. Les échantillons sont prélevés dans un sac de Téflon au moyen d'une pompe et d'un tuyau en Téflon. Le sac d'échantillonnage est protégé avec un sac sombre pour prévenir la dégradation photochimique des D4 et D5



S#: 780 FULL: PRO: 181 CE: -5 CT: 0.51 #A: 9

1.60e6

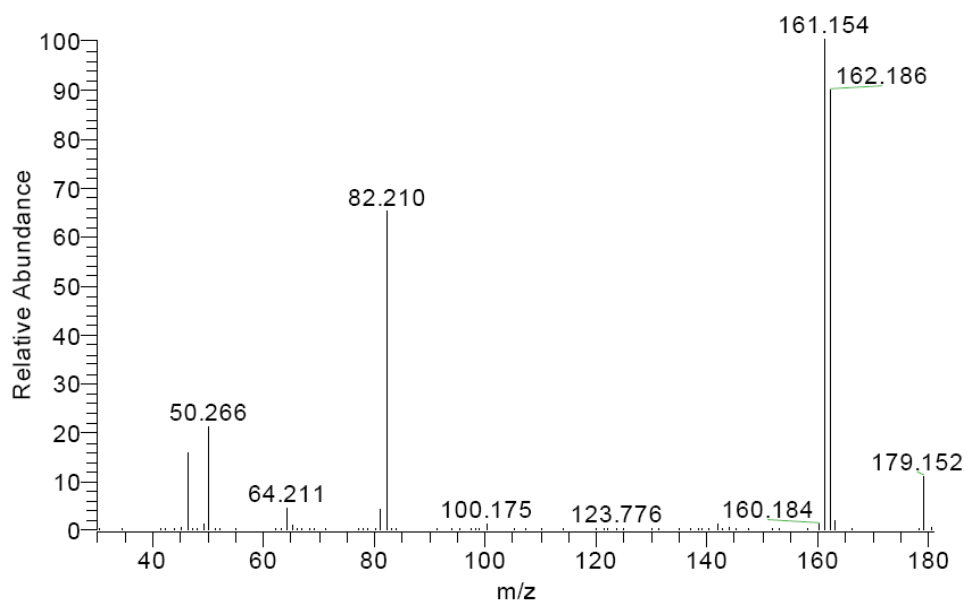


Figure 9.7—Courbe d'abondance et spectre de masse obtenus de l'optimisation des paramètres SRM pour l'HMDS- d_{18} en APCI directe avec un débit d'échantillonnage de 2,5 L/min. L'HMDS- d_{18} donne un patron de fragmentation MS/MS approprié au développement d'une méthode SRM

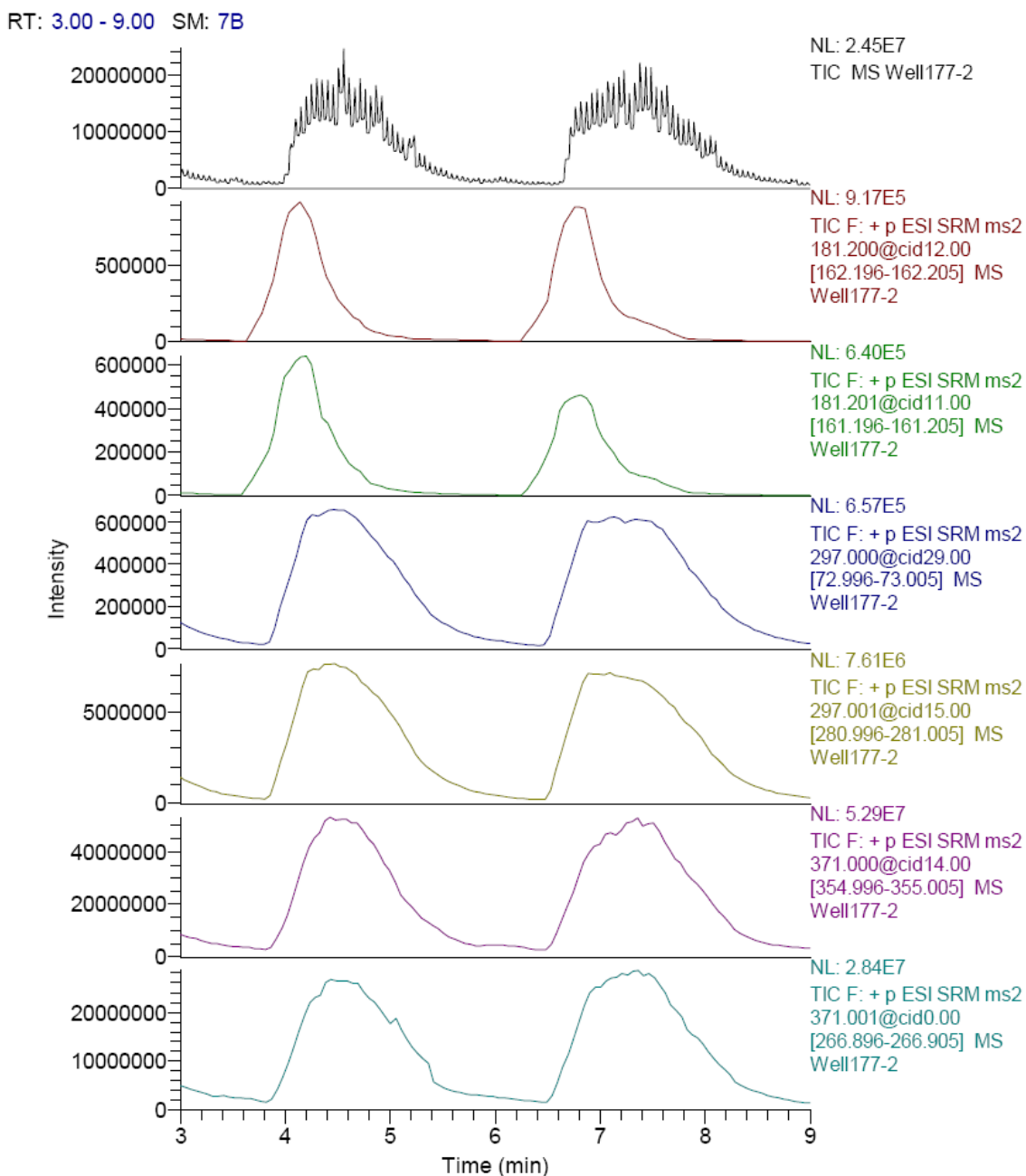


Figure 9.8—Chromatogramme SRM du HMDs- d_{18} (standard interne) et des siloxanes D4 et D5 obtenu pour un duplicata d'échantillon de biogaz du CESM analysé par APCI-MS/MS directe. Cette figure montre les transitions SRM utilisées pour déterminer la concentration de D4 et D5 dans l'échantillon de biogaz

CHAPITRE 10. CONCLUSION GÉNÉRALE

Le présent travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration mettant en partenariat l'Université de Montréal (UdeM), le Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ) et Phytronix Technologies inc. Cette étude tire donc son originalité à faire le lien entre l'expertise technologique particulière de Phytronix Technologies et les applications analytiques environnementales du Laboratoire des Pollutions Industrielles (LPI) du CEAEQ et du Laboratoire de Chimie Environnementale (LCE) de l'UdeM. Le LCE et le LPI ont servi de cadres physiques pour l'ensemble des travaux.

L'objectif global était de développer des méthodes sensibles d'analyse de polluants organiques volatils incluant les BTEX et les siloxanes D4 et D5 dans l'air ambiant et les biogaz. Pour les BTEX, l'emphase était mise sur l'analyse en temps réel des traces en raison des propriétés toxiques de ces substances chimiques. Dans le cas des siloxanes D4 et D5, l'emphase était mise sur l'analyse directe visant à prévenir la contamination des échantillons lors de leur préparation et de l'analyse. Les données présentées dans le chapitre 5, les articles I, II, III, IV et V font état des réflexions et travaux qui ont mené à développer ces méthodes analytiques.

L'article I, publié dans *Trends in Analytical Chemistry*, est le premier ouvrage dans la littérature scientifique à avoir présenté et discuté les performances des méthodes disponibles pour l'analyse en temps réel des COVs dans l'air. Cette revue de littérature a permis de constater que bien que ces méthodes présentent des performances généralement comparables à celles des méthodes basées sur la GC, elles ne sont pas encore capables de mesurer les BTEX à des concentrations de très faibles $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et ne peuvent pas procurer des données spécifiques pour l'éthylbenzène et les xylènes. Par ailleurs, les données montrent que contrairement à ce que prédit la théorie des collisions, les instruments basés sur l'ionisation LPCI sont de loin beaucoup plus sensibles que ceux équipés d'une source APCI. Ce contraste avec la théorie suggère que les conditions usuelles d'opération de la source APCI conventionnelle en analyse directe de l'air ne seraient pas encore optimales. Ce sont ces réflexions qui ont motivé les travaux de recherche.

L'étude sur l'ionisation du benzène par les sources APCI et APPI (Chapitre 5) a démontré que ces deux sources sont complémentaires et que leur combinaison (APPI/APCI) a permis d'améliorer la sensibilité d'un facteur 2,3 comparativement à APCI sans assistance photonique. Cependant, la LDM atteinte ($180 \mu\text{g}/\text{m}^3$) demeure encore très élevée du point de vue de l'analyse de traces visée par la présente étude. Les résultats obtenus renforcent par ailleurs notre hypothèse que la performance de la source APCI peut davantage être améliorée pour ioniser les BTEX en l'opérant sous des conditions optimisées. Il ressort de ce premier volet de l'étude que le fort débit d'échantillonnage de l'air utilisé en APCI directe conventionnelle serait défavorable à l'ionisation des traces de BTEX dans ce sens qu'il ne procurerait pas un temps de contact suffisant entre les ions réactifs et les molécules de BTEX de manière que les réactions de transfert de charge et/ou de proton se produisent avec efficacité. Par conséquent, l'interface LDTD-APCI dont la ligne du gaz vecteur offre un contrôle du débit entre 0,5 et 10 L/min a été choisie pour la suite des travaux. Les résultats de cette étude ont donc servi à orienter les recherches.

Les travaux présentés dans l'article II, publié dans *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, démontrent clairement que l'utilisation du système analytique à faible débit améliore grandement la sensibilité de la détection des BTEX ambiants par APCI-MS/MS. L'influence du débit d'échantillonnage a été étudiée et ce paramètre a été optimisé. Il a été observé que 3 L/min constituent le débit optimal pour détecter et quantifier les BTEX à l'état de traces dans l'air. La sensibilité du système diminuait rapidement pour des débits supérieurs à 3 L/min. Les expériences réalisées ont alors permis de développer une méthode APCI-MS/MS directe qui permet de mesurer en temps réel les traces de BTEX présents dans l'air ambiant. Les délais habituellement inhérents aux techniques chromatographiques de mesure des BTEX dans l'air sont complètement éliminés grâce à l'échantillonnage direct. Les résultats de la validation ont montré que la méthode est très sélective, hautement sensible, précise et exacte sur un large domaine de linéarité comparativement aux autres méthodes rapportées dans la littérature. Des échantillons réels d'air ambiant ont été analysés en utilisant la méthode APCI-MS/MS directe et les résultats étaient en excellent accord avec ceux obtenus par une méthode de référence GC-FID on-line.

La méthode APCI-MS/MS directe a été appliquée avec succès pour une évaluation de l'exposition aux BTEX et une analyse de risque pour la santé des travailleurs dans trois garages d'entretien d'automobiles situés dans la région de Montréal. L'article III, accepté pour publication dans *Human and Ecological Risk Assessment*, fait état de ces travaux. Les BTEX ont pu être identifiés et quantifiés dans l'air ambiant des garages étudiés jusqu'à une concentration minimale de $8,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le benzène, $119 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le toluène, $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'éthylbenzène et $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les xylènes. Il a été observé que les concentrations de benzène mesurées dans ces garages posent pour les travailleurs un risque de cancer allant de $1,1 \times 10^{-5}$ à $1,8 \times 10^{-5}$. Ces résultats enrichissent la littérature scientifique dans laquelle on note une pénurie de données analytiques sur l'exposition des travailleurs dont la profession comporte un potentiel d'exposition aux BTEX. Par ailleurs, des expériences sous atmosphères simulées ont permis de démontrer la capacité de la méthode pour l'analyse en temps réel des BTEX dans l'air ambiant. Des concentrations instantanées maximales de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le benzène, $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le toluène, $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'éthylbenzène et $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les xylènes ont été mesurées au cours de ces expériences avec un temps de réponse rapide de moins de 10 sec.

La méthode développée est donc toute appropriée pour effectuer l'analyse en temps réel des BTEX aussi bien à des niveaux proches du bruit chimique ambiant qu'à des concentrations élevées retrouvées dans les situations d'urgence et en milieux industriels. Les résultats d'analyse seraient alors disponibles sans délai et directement sur le site, facilitant ainsi l'acheminement rapide des informations obtenues aux autorités dans le but d'accélérer le processus décisionnel visant à protéger la santé humaine et à préserver la qualité de l'environnement. Cette technique analytique pour les BTEX pourra également être utilisée pour effectuer la surveillance continue de la qualité de l'air ambiant à proximité des projets de restauration de terrains contaminés par des hydrocarbures. Le suivi en temps réel des BTEX permettra alors de détecter rapidement toute augmentation de leurs concentrations dans l'air ambiant de sorte que des correctifs peuvent vite être apportés aux travaux en cours. Le fait d'obtenir des résultats d'analyse sans délai et directement sur le site de la restauration facilitera grandement la gestion du projet en s'assurant que les normes prescrites soient respectées en tout temps.

Tel que décrit dans l'article IV, publié dans *Analytical Chemistry*, la technique APCI-MS/MS a été adaptée et optimisée pour développer et valider une méthode d'analyse directe des siloxanes D4 et D5 dans les matrices gazeuses. Cette nouvelle méthode permet de supprimer les risques de contamination ou de perte d'analytes inhérents à la technique GC/EI-MS courante. De plus, sa spécificité permet d'atteindre un degré de certitude élevé en ce qui concerne l'identification structurale des composés. Les travaux présentés dans l'article IV démontrent clairement que la méthode est convenable pour mesurer le D4 et le D5 dans des échantillons réels d'air et de biogaz avec une grande sensibilité, une bonne précision et une bonne exactitude. Un certain degré d'effets de matrice a toutefois été observé dans le biogaz dû à la complexité de ce médium.

Dans la dernière partie de ce travail, l'utilisation de l'HMDS- d_{18} comme étalon interne a permis de compenser efficacement les effets de suppression d'ions dans le biogaz pour le D4 et le D5 et d'améliorer grandement la performance de la méthode APCI-MS/MS directe pour leur quantification dans le biogaz. Cette technique a été appliquée pour la détection et la quantification du D4 et du D5 dans divers échantillons de biogaz prélevés au site d'enfouissement sanitaire du Complexe Environnemental de Saint-Michel à Montréal. L'article V, publié dans *Environmental Science & Technology*, fait état de ces travaux. Les concentrations mesurées dans ces échantillons de biogaz sans aucune étape d'extraction, de préconcentration ou de séparation chromatographique allaient de 131 à 1275 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le D4 et de 250 à 6226 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le D5. Nos résultats représentent les premières données qui rapportent dans la littérature scientifique la concentration de D4 et de D5 dans les biogaz d'enfouissement en fonction de l'âge des déchets.

Finalement, il serait intéressant de mentionner que des démarches sont en cours afin d'installer l'instrument analytique β -LDTD-APCI dans le laboratoire mobile du CEAEQ. Des études de terrain de monitoring en temps réel des BTEX ambiants pourraient être effectuées en utilisant la méthode développée. Il serait également intéressant d'effectuer des études *in-situ* de l'influence des paramètres tels que la température et l'humidité des sites d'enfouissement sur les VMS dans les biogaz. Des données utiles à la chimie des VMS dans le biogaz et à des modèles du devenir pourraient ainsi être obtenues.

BIBLIOGRAPHIE

- Alberta Environment. *Air quality monitoring: Canon Ridge/Hermitage Park Area*. Final report ISBN 0-7785-3048-3. Department of Environment: Alberta, Canada, 2003.
- Allen, M. R.; Braithwaite, A.; Hills, C. C. Trace organic compounds in landfill gas at seven U. K. waste disposal sites. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 1054–1061.
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). *TLVs and BEIs*. ISBN 978-1-882417-79-7. Signature Publications: Cincinnati, USA, 2008.
- Amigo, J. M.; Skov, T.; Coello, J.; Maspoch, S.; Bro, R. Solving GC-MS problems with PARAFAC2. *Trends Anal. Chem.* **2008**, *27*, 714–725.
- Andrade, F. J.; Shelley, J. T.; Wetzel, W. C.; Webb, M. R.; Gamez, G.; Ray, S. J.; Hieftje, G. M. Atmospheric pressure chemical ionization source. 1. ionization of compounds in the gas phase. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 2646–2653.
- Anonymous. In the news: All aboard for mobile monitoring. *Trends Anal. Chem.*, **2008**, *27*, iii–x.
- Arthur, C. L.; Pawliszyn, J. Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 2145–2148.
- Association pour la Surveillance de la Qualité de l’Air dans l’Agglomération Bisontine et le Sud Franche-Comté (ASQAB). <http://www.atmo-franche-comte.org/index.html>. Visité en Janvier 2007.
- Atkins, P. W. *Physical Chemistry*, 6th ed. Freeman and Company: New York, 2000; p. 820.

- Atkinson, R. Kinetics of the gas-phase reactions of a series of organosilicon compounds with OH and NO₃ radicals and O₃ at 297 ± 2 K. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 863–866.
- Atkinson, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmos. Environ.* **2000**, 34, 2063–2101.
- Axelrod, H. D.; Lodge, J. P. Jr. *Sampling and Calibration of Gaseous Pollutants*. In: Air Pollution; Stern, A. C., Ed. 3rd ed. Academic Press: San Diego, 1976; pp. 145–182.
- Axelsson, H.; Eilard, A.; Emanuelsson, A.; Galle, B.; Edner, H.; Ragnarson, P.; Kloo, H. Measurement of aromatic hydrocarbons with the DOAS technique. *Appl. Spectrosc.* **1995**, 49, 1254–1260.
- Badjagbo, K.; Moore, S.; Sauvé, S. Real-time continuous monitoring methods for airborne VOCs. *Trends Anal. Chem.* **2007**, 26, 931–940.
- Badjagbo, K.; Picard, P.; Moore, S.; Sauvé, S. Direct atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry for the continuous real-time trace analysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in ambient air. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009a**, 20, 829–836.
- Badjagbo, K.; Loranger, S.; Moore, S.; Tardif, R.; Sauvé, S. BTEX exposures among automobile mechanics and painters and their associated health risks. *Hum. Ecol. Risk Assess.* **2009b**, Accepted.
- Badjagbo, K.; Furtos, A.; Alaei, M.; Moore, S.; Sauvé, S. Direct analysis of volatile methylsiloxanes in gaseous matrixes using atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry. *Anal. Chem.* **2009c**, 81, 7288–7293.

- Badjagbo, K.; Héroux, M.; Alae, M.; Moore, S.; Sauvé, S. Determination of volatile methylsiloxanes in waste-to-energy biogases produced in landfills using direct APCI-MS/MS. *Environ. Sci. Technol.* **2009d**, in press, DOI: 10.1021/es902741k.
- Barlaz, M. A.; Milke, M. W.; Ham, R. K. Gas production parameters in sanitary landfill simulators. *Waste Manag. Res.* **1987**, *5*, 27–39.
- Barlaz, M. A.; Schaefer, D. M.; Ham, R. K. Bacterial population development and chemical characteristics of refuse decomposition in a simulated sanitary landfill. *Appl. Environ. Microbiol.* **1989**, *55*, 55–65.
- Barlaz, M. A.; Ham, R. K.; Schaefer, D. M. Methane production from municipal refuse: a review of enhancement techniques and microbial dynamics. *Crit. Rev. Environ. Control* **1990**, *19*, 557–584.
- Blokland, M. H.; Zoontjes, P. W.; Sterk, S. S.; Stephany, R. W.; Zweigenbaum, J.; van Ginkel, L. A. Confirmatory analysis of trenbolone using accurate mass measurement with LC/TOF-MS. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *618*, 86–93.
- Boesl, U.; Weinhauf, R.; Weickhardt, C.; Schlag, E. W. Laser ion sources for time-of-flight mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *131*, 87–124.
- Bråtveit, M.; Hollund, B. E.; Moen, B. E. Reduced exposure to organic solvents by use of water-based paint systems in car repair shops. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **2004**, *77*, 31–38.
- Brooke, D. N.; Crookes, M. J.; Gray, D.; Robertson, S. *Decamethylcyclopentasiloxane*. Environmental Risk Assessment Report. Environment Agency: Bristol, 2008.
- Butcher, D. J.; Goeringer, D. E.; Hurst, G. B. The real-time determination of aromatics in automobile exhaust by single-photon ionization ion trap mass spectrometry. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 489–496.

- Butcher, D. J. The real-time analysis of gases by direct sampling-mass spectrometry: elemental and molecular applications. *Microchem. J.* **2000**, 66, 55–72.
- Cao, X.-L.; Hewitt, C. N. Detection methods for the analysis of biogenic non-methane hydrocarbons in air: a review. *J. Chromatogr.* **1995**, A 710, 39–45.
- Carter, A.-M.; Germain, A. *Tracking Benzene and Volatile Organic Compounds in the Ambient Air in Montreal's East End 1989-2004*. En154-44/2006. Environment Canada: Gatineau, 2006; 32 p.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ). *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*. DR-12-VMC. Les Publications du Québec: Québec, 2007; pp. 7–14.
- Chao, C. Y.; Chan, G. Y. Quantification of indoor VOCs in twenty mechanically ventilated buildings in Hong Kong. *Atmos. Environ.* **2001**, 35, 5895–5913.
- Chen, Q. F.; Milburn, R. K.; DeBrou, G. B.; Karellas, N. S. Air monitoring of a coal tar cleanup using a mobile TAGA LPCI-MS/MS. *J. Hazard. Mater.* **2002**, B91, 271–284.
- Chen, Q. F.; Milburn, R. K.; Karellas, N. S. Real time monitoring of hazardous airborne chemicals: A styrene investigation. *J. Hazard. Mater.* **2006**, B132, 261–268.
- Clauwaert, K.; Castele, S. V.; Sinnaeve, B.; Deforce, D.; Lambert, W.; Peteghem, C. V.; Bocxlaer, J. V. Exact mass measurement of product ions for the structural confirmation and identification of unknown compounds using a quadrupole time-of-flight spectrometer: a simplified approach using combined tandem mass spectrometric functions. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2003**, 17, 1443–1448.
- Crump, D. R. *Indoor air pollution*. In: Air pollution in the United Kingdom; Davison, G.; Hewitt, C. N., Eds. Special Publication No 210. Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 1997; pp 1–21.

- Crutzen, P. J.; Williams, J.; Pöschl, U.; Hoor, P.; Fischer, H.; Warneke, C.; Holzinger, R.; Hansel, A. Lindinger, W.; Scheeren, B.; Lelieveld, J. High spatial and temporal resolution measurements of primary organics and their oxidation products over the tropical forests of Surinam. *Atmos. Environ.* **2000**, 34, 1161–1165.
- Cypryk, M.; Apeloig, Y. Ab Initio Study of Silyloxonium Ions. *Organometallics* **1997**, 16, 5938–5949.
- Dalton, C. N.; Jaoui, M.; Kamens, R. M.; Glish, G. L. Continuous real-time analysis of products from the reaction of some monoterpenes with ozone using atmospheric sampling glow discharge ionization coupled to a quadrupole ion trap mass spectrometer. *Anal. Chem.* **2005**, 77, 3156–3163.
- Dearth, M. A.; Asano, K. G.; Hart, K. J.; Buchanan, M. V.; Goeringer, D. E.; McLuckey, S. A. Nitric oxide chemical ionization ion trap mass spectrometry for the determination of automotive exhaust constituents. *Anal. Chem.* **1997**, 69, 5121–5129.
- Dearth, M. A.; Korniski, T. J. Nitric oxide-assisted atmospheric pressure corona discharge ionization for the analysis of automobile hydrocarbon emission species. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1994**, 5, 1107–1114.
- De Bortoli, M.; Knoppel, H.; Pecchio, E.; Peli, A.; Rogora, L.; Schauenburg, H.; Schlitt, H.; Vissers, H. Concentration of selected organic pollutants in indoor and outdoor air in Northern Italy. *Environ. Int.* **1986**, 12, 343–350.
- Del-Gratta, F.; Durif, M.; Fagault, Y.; Zdanévitch, I. *Exposition par inhalation au benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) dans l'air*. INERIS-DRC-04-56770-AIRE-n°1056-IZd. Ministère de l'Écologie et du Développement Durable : Paris, 2000, 26 p.

- Derelanko, M. J. *Risk Assessment*. In: Handbook of Toxicology, 2nd ed; Derelanko, M. J.; Hollinger, M. A., Eds. CRC Press LLC: Boca Raton, USA, 2002; pp 999–1096.
- Dewil, R.; Appels L.; Baeyens, J. Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes. *Energy Convers. Manage.* **2006**, 47, 1711–1722.
- Dewil, R.; Appels, L.; Baeyens, J.; Buczynska, A.; Vaeck, L. V. The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge. *Talanta* **2007**, 74, 14–19.
- Duarte-Davidson, R.; Courage, C.; Rushton, L.; Levy, L. Benzene in the environment: an assessment of the potential risks to the health of the population. *Occup. Environ. Med.* **2001**, 58, 2–13.
- Dzidic, I.; Carroll, D. I.; Stillwell, R. N.; Horning, E. C. Comparison of positive ions formed in nickel-63 and corona discharge ion sources using nitrogen, argon, isobutane, ammonia and nitric oxide as reagents in atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* **1976**, 48, 1763–1768.
- Egeghy, P. P.; Tornero-Velez, R.; Rappaport, S. M. Environmental and biological monitoring of benzene during self-service automobile refueling. *Environ. Health Perspect.* **2000**, 108, 1195–1202.
- Egeghy, P. P.; Nylander-French, L.; Gwin, K. K.; Hertz-Picciotto, I.; Rappaport, S. M. Self-collected breath sampling for monitoring low-level benzene exposures among automobile mechanics. *Ann. Occup. Hyg.* **2002**, 46, 489–500.
- Egeghy, P. P.; Hauf-Cabalo, L.; Gibson, R.; Rappaport, S. M. Benzene and naphthalene in air and breath as indicators of exposure to jet fuel. *Occup. Environ. Med.* **2003**, 60, 969–976.

- Environnement Canada. *Loi canadienne sur la protection de l'environnement, liste des substances d'intérêt prioritaire*. Rapport d'évaluation : Benzène. Gouvernement du Canada : Ottawa, 1993a; 41 p.
- Environnement Canada. *Loi canadienne sur la protection de l'environnement, liste des substances d'intérêt prioritaire*. Rapport d'évaluation no 4 : Toluène. Gouvernement du Canada : Ottawa, 1993b; 29 p.
- Environnement Canada. *Loi canadienne sur la protection de l'environnement, liste des substances d'intérêt prioritaire*. Rapport d'évaluation : Xylènes. Gouvernement du Canada : Ottawa, 1993c; 36 p.
- Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. Jr. *Atmospheric Chemistry*. John Wiley and Sons: New York, 1986; p. 478. 1098 p.
- Fleming, Z. L.; Monks, P. S.; Rickard, A. S. Heard, D. E.; et al. Peroxy radical chemistry and the control of ozone photochemistry at Mace Head, Ireland during the summer of 2002. *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, 6, 2193–2214.
- Forget, D. *Caractérisation d'un nouveau milieu filtrant pour la biofiltration in situ des BTEX dans les eaux souterraines*. Mémoire 0-612-26469-6. Université de Montréal : Montréal, 1997; 167 p.
- Forster, P.; Ramaswamy, V.; Artaxo, P.; Berntsen, T.; et al. Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. In *Climate change 2007: The physical science basis. Contribution of Working Group I to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Solomon, S., Qin, D., et al., Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, U.K. and New York, USA, 2007.
- Franceschi, P.; Guella, G.; Ascenzi, D.; Sterni, A.; Bott, A.; Franssanito, R.; Mancini, I.; Tosi, P. Ion chemistry of organic molecules in corona discharges, In *Proceedings of the 27th International Conference on Phenomena in Ionized Gases*; Eindhoven; Atti del convegno: The Netherlands; 2005.

- Franzidis, J.-P.; Héroux, M.; Nastev, M.; Guy, C. Lateral migration and offsite surface emission of landfill gas at City of Montreal landfill site. *Waste Manage. Res.* **2008**, 26, 121–131.
- Futrell, J. H. Development of tandem mass spectrometry: one perspective. *Int. J. Mass Spectrom.* 2000, 200, 495–508.
- Gao, L.; Song, Q.; Patterson, G. E.; Cooks, R. G.; Ouyang, Z. Handheld rectilinear ion trap mass spectrometer. *Anal. Chem.* **2006**, 78, 5994–6002.
- Gazette du Canada. *Décret d'inscription de substances toxiques à l'annexe 1 de la Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999)*. Vol. 143, no 20, 2009.
- Goeringer, D. E. Factors influencing the analytical performance of an atmospheric sampling glow discharge ionization source as revealed via ionization dynamics modeling. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, 14, 1315–1326.
- Gouvernement du Québec. *Règlement sur la santé et la sécurité du travail*. 978-2-551-24234-4. Éditeur officiel du Québec : Québec, Canada, 2008.
- de Gouw, J. A.; Howard, C. J.; Custer, T. G.; Baker, B. M.; Fall, R. Proton-transfer chemical-ionization mass spectrometry allows real-time analysis of volatile organic compounds released from cutting and drying of crops. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 2640–2648.
- de Gouw, J.; Warneke, C.; Karl, T.; Eerdekens, G.; van der Veen, C.; Fall, R. Sensitivity and specificity of atmospheric trace gas detection by proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, 223–224, 365–382.
- Graiver, D.; Farminer, K. W.; Narayan, R. A review of the fate and effects of silicones in the environment. *J. Polym. Environ.* **2003**, 11, 129–136.

- Greve, K.; Nielsen, E.; Ladefoged, O. Toxic effects of siloxanes: Group evaluation of D3, D4, D5, D6 and HMDS in order to set a health based quality criterion in ambient air. *Toxicol. Lett.* **2008**, 180, S67.
- Guimbaud, C.; Bartels-Rausch, T.; Ammann, M. An atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometer (APCI-MS) combined with a chromatographic technique to measure the adsorption enthalpy of acetone on ice. *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, 226, 279–290.
- Guo, H.; Lee, S. C.; Chan, L. Y.; Li, W. M. Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments. *Environ. Res.* **2004**, 94, 57–66.
- Hakkola, M.; Saarinen, L.; Pekari, K. Exposure to gasoline vapour during offloading of tankers and railway wagons and biological multicomponent monitoring. *J. Occup. Health* **2001**, 43, 287–290.
- Han, X.; Naeher, L. P. A review of traffic-related air pollution exposure assessment studies in the developing world. *Environ. Int.* **2006**, 32, 106–120.
- Hanold, K. A.; Fischer, S. M.; Cormia, P. H.; Miller, C. E.; Syage, J. A. Atmospheric pressure photoionization. 1. General properties for LC/MS. *Anal. Chem.* **2004**, 76, 2842–2851.
- Harris, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*, 7th ed. W. H. Freeman & Company: New York, 2006; 663 p.
- Hartle, R. Exposure to methyl tert-butyl ether and benzene among service station attendants and operators. *Environ. Health Persp.* **1993**, 101(6), 23–26.
- Héroux, M. Développement d'outils de gestion des biogaz produits par les lieux d'enfouissement sanitaire. Ph.D. Dissertation, Université de Montréal, Montréal, QC, 2008.

- Héroux, M.-È.; Gauvin, D.; Gilbert, N. L.; Guay, M.; Dupuis, G.; Legris, M.; Lévesque, B. Housing characteristics and indoor concentrations of selected volatile organic compounds (VOCs) in Quebec City, Canada. *Indoor Built Environ.* **2008**, *17*, 128–137.
- Hirner, A. V.; Flassbeck, D.; Gruemping, R. *Organosilicon Compounds in the Environment*. In: *Organometallic Compounds in the Environment*; Craig, P. J., Ed. John Wiley & Sons Ltd: Chichester, UK, 2003; pp. 305–351.
- Ho, K. F.; Lee, S. C.; Guo, H.; Tsai, W. Y. Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong. *Sci. Total Environ.* **2004**, *322*, 155–166.
- Hobson, J. F.; Atkinson, R.; Carter, W. P. L. *Organosilicon Materials*. In: *The Handbook of Environmental Chemistry*. Chandra, G., Ed. Springer: Berlin, 1997; p. 137.
- de Hoffmann, E; Stroobant, V. *Spectrométrie de masse*, 3^e éd. Dunod : Paris, 2005; 425 p.
- de Hoffmann, E. Tandem mass spectrometry: a primer. *J. Mass Spectrom.* **1996**, *31*, 129–137.
- Hoffmann, T.; Bandur, R.; Hoffmann, S.; Warscheid, B. On-line characterization of gaseous and particulate organic analytes using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* **2002**, *57*, 1635–1647.
- Horning, E. C.; Horning, M. G.; Carroll, D. I.; Dzidic, I.; Stillwell, R. N. New picogram detection system based on a mass spectrometer with an external ionization source at atmospheric pressure. *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 936–943.
- van Hout, M. W. J.; Niederländer, H. A. G.; de Zeeuw, R. A.; de Jong, G. J. Ion suppression in the determination of clenbuterol in urine by solid-phase extraction atmospheric pressure chemical ionisation ion-trap mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2003**, *17*, 245–250.

- Hughes, K.; Meek, M. E.; Bartlett, S. Benzene: evaluation of risks to health from environmental exposure in Canada. *Environ. Carcinog. Ecotox. Rev.* **1994**, C12: 161–171.
- Huppmann, R.; Lohoff, H. W.; Schröder, H. F. Cyclic siloxanes in the biological waste water treatment process-determination, quantification and possibilities of elimination. *Fr. J. Anal. Chem.* **1996**, 354, 66–71.
- Infante, P. F. *Benzene: an historical perspective on the American and European occupational setting*. In: Late lessons from early warnings: the precautionary principle 1896–2000; Gee, D.; MacGarvin, M.; Stirling, A.; *et al.*, Eds. Environmental issue report No 22. European Environment Agency: Copenhagen, Denmark, 2001; pp 38–51.
- Javelaud, B.; Vian, L.; Molle, R.; Allain, P.; Allemand, B.; Andre, B.; Barbier, F.; Churet, A. M.; Dupuis, J.; Galand, M.; Millet, F.; Talmon, J.; Touron, C.; Vaissière, M.; Vechambre, D.; Vieules, M.; Viver, D. Benzene exposure in car mechanics and road tanker drivers. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **1998**, 71, 277–283.
- Jo, W. K.; Song, B. Exposure to volatile organic compounds for individuals with occupations associated with potential exposure to motor vehicle exhaust and/or gasoline vapor emissions. *Sci. Total Environ.* **2001**, 269, 25–27.
- Kaj, L.; Andersson, J.; Cousins, A. P.; Remberger, M.; Ekheden, Y.; Dusan, B.; Brorström-Lundén, E.; Cato, I. *Results from the Swedish National Screening Programme 2004*. IVL Report B1643. Swedish Environmental Research Institute: Stockholm, 2005; pp. 11–19.
- Kambara, H.; Mitsui, Y.; Kanomata, I. Identification of clusters produced in an atmospheric pressure ionization process by a collisional dissociation method. *Anal. Chem.* **1979**, 51, 1447–1452.

- Karellas, N. S.; Chen, Q. F.; DeBrou, G. B.; Milburn, R. K. Real time air monitoring of hydrogen chloride and chlorine gas during a chemical fire. *J. Hazard. Mater.* **2003**, 102, 105–120.
- Karl, T.; Fall, R.; Jordan, A.; Lindinger, W. On-line analysis of reactive VOCs from urban lawn mowing. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 2926–2931.
- Karman, D.; Graham, L. *Measurement and modeling of motor vehicle related air toxics along urban streets*. 2001. Health Canadian Toxic Substances Research Initiative Project #55. Available at <http://www.carleton.ca/~dkarman/TSRIFin.doc>. Accessed August 2008.
- Kauppila, T. J.; Kostianen, R.; Bruins, A. P. Anisole, a new dopant for atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry of low proton affinity, low ionization energy compounds. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2004**, 18, 808–815.
- Kelly, K.; Harder, B. *Dual-column PCB congener analysis*. In *The Application Notebook*, LC GC North America; Walsh, D., Ed. Advanstar Communications: Duluth, 2003; pp. 32–33.
- Kelly, K.; Harder, B. *BTEX: Complete Resolution in Under 6.5 Minutes*. In *The Application Notebook*, LC GC Europe; Matheson, A., Ed. Advanstar Communications: Chester, 2005; pp. 1-2.
- Ketkar, S. N.; Dulak, J. G.; Fite, W. L.; Buchner, J. D.; Dheandhanoo, S. Atmospheric pressure ionization tandem mass spectrometric system for real-time detection of low-level pollutants in air. *Anal. Chem.* **1989**, 61, 260–264.
- Kjeldsen, P.; Fischer, E. V. Landfill gas migration-field investigations at Skellingsted landfill, Denmark. *Waste Manage. Res.* **1995**, 13, 467–484.

- Konrad, S.; Volz-Thomas, A. Characterization of a commercial gas chromatography-flame ionization detection system for the in situ determination of C5–C10 hydrocarbons in ambient air. *J. Chromatogr. A* **2000**, 878, 215–234.
- Kornienko, O.; Reilly, P. T. A.; Whitten, W. B.; Ramsey, J. M. Micro ion trap mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999a**, 13, 50–53.
- Kornienko, O.; Reilly, P. T. A.; Whitten, W. B.; Ramsey, J. M. Electron impact ionization in a microion trap mass spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.* **1999b**, 70, 3907–3909.
- Kotiaho, T. On-site environmental and in situ process analysis by mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **1996**, 31, 1–15.
- Kumar, D.; Alappat, B. J. Evaluating leachate contamination potential of landfill sites using leachate pollution index. *Clean Techn. Environ. Policy* **2005**, 7, 190–197.
- Lamb, B.; Velasco, E.; Allwine, E.; Westberg, H.; Herndon, S.; Knight, B.; Grimsrud, E. *Ambient VOC measurements in Mexico City*. P1.16. Laboratory for Atmospheric Research: Pullman, 2003; 6 p.
- Laughlin, B. C.; Mulligan, C. C.; Cooks, R. G. Atmospheric pressure ionization in a miniature mass spectrometer. *Anal. Chem.* **2005**, 77, 2928–2939.
- Lee, C.; Choi, Y. J.; Jung, J. S.; Lee, J. S.; Kim, K. H.; Kim, Y. J. Measurement of atmospheric monoaromatic hydrocarbons using differential optical absorption spectroscopy: Comparison with on-line gas chromatography measurements in urban air. *Atmos. Environ.* **2005**, 39, 2225–2234.
- Li, X.; Stone, J. A. The gas phase ion chemistry and proton affinity of hexamethyldisiloxane studied by high pressure mass spectrometry. *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 2454–2460.

- Li, X.; Stone, J. A. The proton affinity of triethylsilanol obtained by proton transfer equilibrium measurements using a high pressure mass spectrometer. *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 1288–1292.
- Liang, H. R.; Foltz, R. L.; Meng, M.; Bennett, P. Ionization enhancement in atmospheric pressure chemical ionization and suppression in electrospray ionization between target drugs and stable-isotopelabeled internal standards in quantitative liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2003**, 17, 2815–2821.
- Lias, S. G.; Liebman, J. F.; Levin, R. D. Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules; heats of formation of protonated molecules. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, 13, 695–808.
- Lindinger, W.; Hansel, A.; Jordan, A. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS). Medical applications, food control and environmental research. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1998a**, 173, 191–241.
- Lindinger, W.; Hansel, A.; Jordan, A. Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels. *Chem. Soc. Rev.* **1998b**, 27, 347–354.
- Lombardi, L.; Carnevale, E.; Corti, A. Greenhouse effect reduction and energy recovery from waste landfill. *Energy* **2006**, 31, 3208–3219.
- Long, Z.; Storey, J.; Lewis, S.; Sepaniak, M. J. Landfill siloxane gas sensing using differentiating, responsive phase coated microcantilever arrays. *Anal. Chem.* **2009**, 81, 2575–2580.
- Manahan, S. E. *Environmental Chemistry*. 8th ed. CRC Press: Florida, 2005; pp. 378-401, 731.

- Manini, P.; De Palma, G.; Andreoli, R.; Poli, D.; Mozzoni, P.; Folesani, G.; Mutti, A.; Apostoli, P. Environmental and biological monitoring of benzene exposure in a cohort of Italian taxi drivers. *Toxicol. Lett.* **2006**, 167, 142–151.
- Massachusetts Public Health Department. *Health Consultation*. MAD980520696. Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Massachusetts, USA, 2005; p. 4.
- Mathison, S.; McCaw, K.; Lewis, R.; Magers, K.; Lee, J. Measuring volatile methylsiloxanes using canister sampling and GC-MS analysis. *Water Environ. Lab. Solutions* **2005**, 12, 6–11.
- McBean, E. A.; Mosher, F.; David, A. *Energy from landfill gas utilization in Canada*. In *Recovering Energy from Waste Various Aspects*. Grover, V. I., Grover, V. K., Hogland, W., Eds. Science Publishers Inc.: Plymouth, U.K., 2002; pp 167–176.
- McBean, E. A. Siloxanes in biogases from landfills and wastewater digesters. *Can. J. Civ. Eng.* **2008**, 35, 431–436.
- McKim, J. M.; Wilga, P. C.; Breslin, W. J.; Plotzke, K. P.; Gallavan, R. H.; Meeks, R. G. Potential estrogenic and antiestrogenic activity of the cyclic siloxane octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and the linear siloxane hexamethyldisiloxane (HMDS) in immature rats using the uterotrophic assay. *Toxicol. Sci.* **2001**, 63, 37–46.
- McLuckey, S. A.; Glish, G. L.; Asano, K. G.; Grant, B. C. Atmospheric sampling glow discharge ionization source for the determination of trace organic compounds in ambient air. *Anal. Chem.* **1988**, 60, 2220–2227.
- Micales, J. A.; Skog, K. E. The decomposition of forest products in landfills. *Int. Biodeter. Biodeg.* **1997**, 39, 145–158.

- Mickunas, D. B.; Kansal, V.; Turpin, R. D.; Pritchett, T. H. Ambient air monitoring of a SARA Title III facility using the TAGA 6000E MS/MS. *J. Hazard. Mater.* **1995**, *43*, 45–54.
- Miyazaki, M.; Fujii, A.; Ebata, T.; Mikami, N. Electronic spectroscopy of benzene-water cluster cations, $[\text{C}_6\text{H}_6-(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 1-4$): spectroscopic evidence for phenyl radical formation through size-dependent intracluster proton transfer reactions. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *399*, 412–416.
- Moxom, J.; Reilly, P. T. A.; Whitten, W. B.; Ramsey, J. M. Double resonance ejection in a micro ion trap mass spectrometer. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2002**, *16*, 755–760.
- Muller, D. A.; Di Toro, D. M.; Maiello, J. A. Fate of octamethyl cyclotetrasiloxane in the atmosphere and in sewage treatment plants as an estimation of aquatic exposure. *Environ. Toxicol. Chem.* **1995**, *14*, 1657–1666.
- Mulligan, C. C.; Justes, D. R.; Noll, R. J.; Sanders, N. L.; Laughlin, B. C.; Cooks, R. G. Direct monitoring of toxic compounds in air using a portable mass spectrometer. *Analyst* **2006**, *131*, 556–567.
- Nam, P.-C.; Nguyen, M. T.; Chandra, A. K. Methyl and phenyl substitution effects on the proton affinities of hydrides of first and second row elements and substituent effects on the proton affinities of ring carbons in benzene: A DFT Study. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4509–4515.
- National Library of Medicine. *Hazardous Substances Data Bank*. Available at <http://www.toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>. Accessed September 2009.
- Navea, J. G.; Xu, S.; Stanier, C. O.; Young, M. A.; Grassian, V. H. Heterogeneous uptake of octamethylcyclotetrasiloxane and decamethylcyclopentasiloxane onto mineral dust aerosol under variable RH conditions. *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 4060–4069.

NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database Number 69, Mallard, W. G.; Linstrom, P. J., Eds. National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg. Available at <http://webbook.nist.gov>. Accessed April 2007.

Ohe, S. *Computer Aided Data Book of Vapor Pressure*. 2005. Available at http://www.s-ohe.com/Vp_calc.html. Accessed July 2008.

Ontario Ministry of Environment and Energy (OMOE). *Internal Review*. PIBS 3599E. Queen's Printer for Ontario: Ontario, Canada, 1997; p. 20.

Ontario Ministry of Environment and Energy (OMOE), *In Brief*. PIBS 3662E. Queen's Printer for Ontario: Ontario, Canada, 1998; p. 1.

Pankow, J. F.; Luo, W.; Bender, D. A.; Isabelle, L. M.; Hollingsworth, J. S.; Chen, C.; Asher, W. E.; Zogorski, J. S.. Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States. *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 5023–5046.

Park, H. I.; Lee, S. R. Long-term settlement behaviour of MSW landfills with various fill ages. *Waste Manage. Res.* **2002**, 20, 259–268.

Parker, W.; Shi, J.; Fendinger, N.; Monteith, H.; Chandra, G. Pilot plant study to assess the fate of two volatile methyl siloxane compounds during municipal wastewater treatment. *Environ. Toxicol. Chem.* **1999**, 18, 172–181.

Peña, F.; Cárdenas, S.; Gallego, M.; Valcárcel, M. Characterization of olive oil classes using a chemsensor and pattern recognition techniques. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2002**, 79, 1103–1108.

Perazzolli, C.; Mancini, I.; Guella, G. Benzene-assisted atmospheric-pressure chemical ionization: a new liquid chromatography/mass spectrometry approach to the analysis of selected hydrophobic compounds. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2005**, 19, 461–469.

- Platt, U.; Perner, D.; Pètz, H. W. Simultaneous measurements of atmospheric CH₂O, O₃ and NO₂ by differential optical absorption. *J. Geophys. Res.* **1979**, 84, 6329–6335.
- Popat, S. C.; Deshusses, M. A. Biological removal of siloxanes from landfill and digester gases: Opportunities and challenges. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 8510–8515.
- Rao, J. S.; Sastry, G. N. Proton affinity of five-membered heterocyclic amines: assessment of computational procedures. *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, 106, 1217–1224.
- Rasi, S.; Veijanen, A.; Rintala, J. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy* **2007**, 32, 1375–1380.
- Saito, Y. Measurement of pollutants in ambient air. *Reito* **1996**, 71, 961–967.
- Schweigkofler, M.; Niessner, R. Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 3680–3685.
- Schweigkofler, M.; Niessner, R. Removal of siloxanes in biogases. *J. Hazard. Mater.* **2001**, B83, 183–196.
- Shields, H. C.; Fleischer, D. M.; Weschler, C. J. Comparisons among VOCs measured in three types of U.S. commercial buildings with different occupant densities. *Indoor Air* **1996**, 6, 2–17.
- Shojania, S.; Oleschuk, R. D.; McComb, M. E.; Gesser, H. D.; Chow, A. The active and passive sampling of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes compounds using the inside needle capillary adsorption trap device. *Talanta* **1999**, 50, 193–205.

- Sinha, V.; Custer, T. G.; Kluepfel, T.; Williams, J. The effect of relative humidity on the detection of pyrrole by PTR-MS for OH reactivity measurements. *Int. J. Mass Spectrom.* **2009**, 282, 108–111.
- Skov, H.; Lindskog, A.; Palmgren, F.; Christensen, C. S. An overview of commonly used methods for measuring benzene in ambient air. *Atmos. Environ.* **2001**, 35, S141–148.
- Socha, A.; Abernethy, S.; Birmingham, B.; Bloxam, R.; Fleming, S.; McLaughlin, D.; Spry, D.; Dobroff, F.; Cornaccio, L.-A. *Technical Report*. PIBS 3598E. Ontario Ministry of Environment and Energy: Ontario, Canada, 1997; p. 11.
- Sommerlade, R.; Pariar, H.; Wrobel, D.; Kochs, P. Product analysis and kinetics of the gas-phase reactions of selected organosilicon compounds with OH radicals using smog chamber-mass spectrometer system. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 2435–2440.
- Sparham, C.; Egmond, R. V.; O'Connor, S.; Hastie, C.; Whelan, M.; Kanda, R.; Franklin, O. Determination of decamethylcyclopentasiloxane in river water and final effluent by headspace gas chromatography/mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2008**, 1212, 124–129.
- Suflita, J. M.; Gerba, C. P.; Ham, R. K.; Palmisano, A. C.; Rathje, W. L.; Robinson, J. A. The world's largest landfill. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 1486–1495.
- Sunner, J.; Ikonomou, M. G.; Kebarle, P. Sensitivity enhancements obtained at high temperatures in atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1308–1313.
- Syage, J. A.; Hanold, K. A.; Lynn, T. C.; Horner, J. A.; Thakur, R. A. Atmospheric pressure photoionization II. Dual source ionization. *J. Chromatogr. A* **2004**, 1050, 137–149.

- Tabert, A. M.; Goodwin, M. P.; Duncan, J. S.; Fico, C. D.; Cooks, R. G. Multiplexed rectilinear ion trap mass spectrometer for high-throughput analysis. *Anal. Chem.* **2006**, 78, 4830–4838.
- Takeda, K.; Nonaka, T.; Fujimoto, T. Environment of clean room-siloxanes. *Kurin Tekunoroji* **1998**, 8, 34–39.
- Tang, B.; Isacson, U. Determination of aromatic hydrocarbons in asphalt release agents using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2005**, 1069, 235–244.
- Taylor, A. J.; Linforth, R. S. T.; Harvey, B. A.; Blake, A. Atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry for in vivo analysis of volatile flavour release. *Food Chem.* **2000**, 71, 327–338.
- The Risk Assessment Information System (RAIS). *Toxicity and Physical Properties-Chemicals*. Available at http://rais.ornl.gov/cgi-bin/tox/TOX_select?select=chem. Accessed January 2009.
- Therrien, M. *Les composés organiques volatils (COV) dans l'air ambiant du Québec, Bilan 1989–1999*. Envirodoq n° ENV/1005/0283. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs : Québec, Canada, 2005; p 4.
- Trost, B.; Stutz, J.; Platt, U. UV-absorption cross sections of a series of monocyclic aromatic compounds. *Atmos. Environ.* **1997**, 31, 3999–4008.
- Tubaro, M.; Marotta, E.; Seraglia, R.; Traldi, P. Atmospheric pressure photoionization mechanisms. 2. The case of benzene and toluene. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2003**, 17, 2423–2429.
- Tumbiolo, S.; Gal, J.-F.; Maria, P.-C.; Zerbinati, O. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in air by solid phase micro-extraction/gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 380, 824–830.

- Tumbiolo, S.; Gal, J.-F.; Maria, P.-C.; Zerbinati, O. SPME sampling of BTEX before GC/MS analysis: examples of outdoor and indoor air quality measurements in public and private sites. *Annali di Chimica* **2005**, *95*, 757–766.
- Ueno, Y.; Horiuchi, T.; Morimoto, T.; Niwa, O. Microfluidic device for airborne BTEX detection. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 4688–4693.
- United Kingdom Petroleum Industry Association (UKPIA). 2003. *Benzene in petrol*. Available at [www.ukpia.com/Portals/0/Repository/documents/Benzene in petrol.pdf](http://www.ukpia.com/Portals/0/Repository/documents/Benzene%20in%20petrol.pdf). Accessed August 2009.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). *Guidelines for exposure assessment*. EPA-600Z-92/001. Office of Health and Environmental Assessment: Washington, DC, USA, 1992.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). *Tri-State Geographic Initiative Air Risk Assessment Workplan*. Regions 3, 4 and 5, Ohio EPA and Kentucky Department of Environmental Protection: Frankfort, USA, 1997.
- United States Environmental Protection Agency. *Carcinogenic Effects of Benzene*. Update EPA/60/P-97/001F. US Government Printing Office: Washington, DC, 1998; p. 28.
- Vainiotalo, S.; Ruonakangas, A. Tank truck driver exposure to vapors from oxygenated or reformulated gasolines during loading and unloading. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1999**, *60*, 518–525.
- vanLoon, G. W.; Duffy, S. J. *Environmental chemistry-A global prespective*, 2nd ed. Oxford University Press: New York, 2005; 515 p.
- Varaparth, S.; Lehmann, R. G. Speciation and quantitation of degradation products of silicones (silane/siloxane diols) by gas chromatography-mass spectrometry and stability of dimethylsilanediol. *J. Environ. Polym. Degrad.* **1997**, *5*, 17–31.

- Varaprath, S.; Stutts, D. H.; Kozerski, G. E. A primer on the analytical aspects of silicones at trace levels-challenges and artifacts – A review. *Silicon Chem.* **2006**, 3, 79–102.
- Violante, F. S.; Barbieri, A.; Curti, S.; Sanguinetti, G.; Graziosia, F.; Mattioli, S. Urban atmospheric pollution: Personal exposure versus fixed monitoring station measurements. *Chemosphere* **2006**, 64, 1722–1729.
- Volkamer, R.; Etzkorn, T.; Geyer, A.; Platt, U. Correction of the oxygen interference with UV spectroscopic (DOAS) measurements of monocyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere. *Atmos. Environ.* **1998**, 32, 3731–3747.
- Wallace, L. A.; Pellizzari, E. D.; Leaderer, B.; Zelon, H.; Sheldon, L. S. Emissions of volatile organic compounds from building materials and consumer products. *Atmos. Environ.* **1987**, 21, 385–393.
- Walsh, P.; Bouchard, M. *Critères de la qualité de l'air*. Ministère de l'Environnement du Québec : Québec, Canada, 2002.
- Wang, X. M.; Lee, S. C.; Sheng, G. Y.; Chan, L. Y.; Fu, J. M.; Li, X. D.; Min, Y. S.; Chan, C. Y. Cyclic organosilicon compounds in ambient air in Guangzhou, Macau and Nanhai, Pearl River Delta. *Appl. Geochem.* **2001**, 16, 1447–1454.
- Warneke, C.; van der Veen, C.; Luxembourg, S.; DeGouw, J. A.; Kok, A. Measurements of benzene and toluene in ambient air using proton-transfer-reaction mass spectrometry: calibration, humidity dependence, and field intercomparison. *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, 207, 167–182.
- Whelan, M. J.; Estrada, E.; van Egmond, R. A Modelling assessment of the atmospheric fate of volatile methyl siloxanes and their reaction products. *Chemosphere*, **2004**, 57, 1427–1437.

- Wilson, M. P.; Hammond, S. K.; Nicas, M.; Hubbard, A. E. Worker exposure to volatile organic compounds in the vehicle repair industry. *J. Occup. Environ. Hyg.* **2007**, *4*, 301–310.
- Wise, M. B.; Thompson, C. V.; Merriweather, R.; Guerin, M. R. Review of direct MS analysis of environmental samples. *Field Anal. Chem. Technol.* **1997**, *1*, 251–276.
- Wise, M. B.; Thompson, C. V.; Buchanan, M. V.; Merriweather, R.; Guerin, M. R. Direct sampling ion trap mass spectrometry. *Spectrosc-Int. J.* **1995**, *2*, 14–22.
- World Health Organization (WHO). *Benzene*. Environmental Health Criteria 150. International Programme on Chemical Safety: Geneva, 1993; p. 148.
- World Health Organization (WHO). *Ethylbenzene*. Environmental Health Criteria 186. International Programme on Chemical Safety: Geneva, 1996; pp. 58–68.
- World Health Organization (WHO). *Xylenes*. Environmental Health Criteria 190. International Programme on Chemical Safety: Geneva, 1997; pp. 53–89.
- World Health Organization (WHO). *Benzene Air Quality Guidelines*, 2nd ed. Regional Office for Europe: Copenhagen, Denmark, 2000.
- Wu, J.; Hughes, C. S.; Picard, P.; Letartre, S.; Gaudreault, M.; Lévesque, J.-F.; Nicoll-Griffith, D. A.; Bateman, K. P. High-throughput cytochrome P450 inhibition assays using laser diode thermal desorption-atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4657–4665.
- Yassaa, N.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M.; Ciccio, P. Isomeric analysis of BTEXs in the atmosphere using β -cyclodextrin capillary chromatography coupled with thermal desorption and mass spectrometry. *Chemosphere* **2006**, *63*, 502–508.
- Zwank, L.; Schmidt, T. C.; Haderlein, S. B.; Berg, M. Simultaneous determination of fuel oxygenates and BTEX using direct aqueous injection gas chromatography mass spectrometry (DAI-GC/MS). *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 2054–2059.