

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

ETUDE n°10

**ETUDE DE LA MISE AU POINT
DE LA MESURE DES COV OXYGENES**

**Isabelle DENIS, Nadine LOCOGE, Jean-Claude GALLOO
avec la collaboration technique de Laurence DEPELCHIN et de Thierry LEONARDIS
Décembre 2000**

SOMMAIRE

RESUME	1
1. – INTRODUCTION : CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE	3
2. – PRESENTATION DU PRECONCENTRATEUR	5
2.1 – Principe de fonctionnement du préconcentrateur	5
2.1.1 - Principe de la préconcentration	5
2.1.2 - Principe de fonctionnement du préconcentrateur	8
2.2 – Description du préconcentrateur	10
2.2.1 - L'unité de piégeage	12
2.2.2- L'unité de distribution des flux	16
2.2.3 - L'unité de pompage	18
2.2.4 - L'unité de transfert d'échantillon	19
2.3 – Fonctionnement du préconcentrateur	20
3. – PRECONCENTRATION ET ANALYSE : PRINCIPE DE LA MISE AU POINT	24
3.1 – Les composés étudiés	36
3.2 – Les outils analytiques : description et conditions de fonctionnement	37
3.3.1 – Chromatographe CP9100 : description et méthodes retenues	37
3.3.2 – Préconcentrateur P7100 : description et méthodes retenues	40
3.3 – La démarche de mise au point de la méthode de préconcentration des COV hydrocarbonés	41
3.4 – La démarche de mise au point de la méthode de préconcentration des COV oxygénés	44
4. – MISE AU POINT DE LA METHODE DE PRECONCENTRATION : COV HYDROCARBONES	45
4.1 – Déroulement des essais	45
4.2 – Validation de la méthode : principe	49
4.3 – Fidélité de la méthode	49
4.3.1 – Test de normalité	50

4.3.2 – Répétabilité	51
4.3.3 – Reproductibilité	54
4.3.4 – Carte de contrôle	56
4.4 – Efficacité d'extraction de la méthode et blanc analytique – Volume de perçage	61
4.4.1 – Contrôle du blanc analytique	61
4.4.2 – Thermodésorption des composés	62
4.4.3 – Volume de perçage	64
4.5 – Effet de la pression et effet de l'humidité	66
4.5.1 – Etude de l'effet de la pression	66
4.5.2 – Etude de l'effet de l'humidité	71
4.6 – Linéarité de la méthode	76
4.7 – Limites de détection et de quantification	81
5 – MISE AU POINT DE LA METHODE DE PRECONCENTRATION ET D'ANALYSE : COV OXYGENES	84
5.1 – Déroulement des essais	84
5.2 – Mise au point de la méthode de préconcentration	85
5.2.1 – Génération de mélanges	85
5.2.2 – Préconcentration selon la méthode adaptée pour les COV hydrocarbonés	86
5.2.2.1 – Tests sur étalon	86
5.2.2.2 – Comparaison avec l'analyseur VOCAA	89
5.2.3 – Développement d'une nouvelle méthode de préconcentration	91
5.2.4 – Comparaison avec le VOCAA	96
5.3 – Amélioration de la séparation chromatographique	99
5.3.1 – Séparation des composés – méthode chromatographique A	99
5.3.2 – Développement de nouvelles méthodes chromatographiques	104
6 – CONCLUSION	109
BIBLIOGRAPHIE	110
ANNEXES	113

RESUME de l'étude n°10 du compte rendu d'activités de l'EMD 2000
Etude suivie par : Isabelle DENIS et Nadine LOCOGE
Tel : 03 27 71 26 19

ETUDE DE LA MISE AU POINT DE LA MESURE DES COV OXYGENES

L'étude est consacrée à la mesure d'une classe particulière de Composés Organiques Volatils : les composés oxygénés. Ceux-ci jouent un rôle important dans la chimie atmosphérique en tant que polluant primaire et polluant secondaire. De plus, nombre d'entre eux présentent une toxicité marquée.

L'amélioration des techniques de mesure s'avère donc indispensable sur le plan scientifique pour mieux connaître leur comportement chimique dans l'atmosphère et sur le plan de la santé publique en limitant leurs teneurs dans l'air ambiant.

Parmi les techniques analytiques disponibles, il existe des procédés dans lesquels le prélèvement est effectué par canisters et l'analyse par chromatographie en phase gazeuse est réalisée au laboratoire. Celle-ci comporte deux étapes : prélèvement d'une fraction de l'échantillon contenu dans le canister en vue de sa préconcentration, puis injection dans l'analyseur chromatographique. Cette technique de traitement et d'analyse présente une difficulté majeure qui est liée aux phénomènes de rétention des composés polaires dans les systèmes desséchants utilisés pour éviter les perturbations analytiques liées à la présence d'eau.

Aujourd'hui l'EMD s'est dotée d'un nouvel outil conçu pour permettre l'analyse des molécules polaires et par conséquent des molécules oxygénées. Le procédé de préconcentration développé avec l'utilisation de cet outil se déroule de manière à faciliter l'élimination de l'eau dans l'échantillon tout en conservant les composés hydrophiles. L'instrument appelé préconcentrateur P7100 est fabriqué par la société ENTECH, il est couplé à un chromatographe en phase gazeuse CP9001 de la société Chrompack.

Avant de débiter les travaux sur les composés polaires, une première partie de l'étude a été consacrée à la mise au point sur cet instrument, d'une méthode de préconcentration et d'analyse adaptée aux composés organiques volatils hydrocarbonés.

Les essais de validation de la méthode ont permis d'asseoir ses performances au niveau de la fidélité, de la linéarité, des limites de détection, et de la gestion de l'humidité dans les échantillons. Le préconcentrateur se révèle être un bon outil pour la mesure des COV hydrocarbonés de C₂ à C₉.

Cette méthode a servi ensuite de référence pour l'étude de la préconcentration des composés oxygénés, composés choisis d'après les données bibliographiques sur leur importance en matière de pollution.

Les travaux de mise au point ont permis de dégager une méthode plus appropriée que celle utilisée pour les COV hydrocarbonés, et qui convient pour plusieurs familles chimiques de composés oxygénés : éthers, esters, cétones, aldéhydes. Pour les alcools, subsistent des difficultés liées à la présence de l'eau et qui se concrétisent par une mauvaise élution des molécules (pics chromatographiques déformés) et par une grande perte de matière.

Sur le plan analytique, plusieurs méthodes ont été développées à partir de la méthode qui est employée en routine au laboratoire avec les autres analyseurs (VOCAA de Chrompack et ATD 400 de Perkin Elmer). L'objectif à atteindre était d'être à même en une analyse, de séparer les composés hydrocarbonés et les composés oxygénés. Cependant cet objectif n'a pas pu être atteint et deux méthodes ont été élaborées et retenues de manière complémentaire à la programmation de routine.

Au vu des résultats, le préconcentrateur Entech est un instrument très intéressant pour la mesure des COV hydrocarbonés et des COV oxygénés.

1. – INTRODUCTION : CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE

En 1999, le Protocole relatif à la réduction de l'acidification, de l'eutrophisation et de l'ozone troposphérique a été signé à Göteborg, en Suède. Vingt ans après l'adoption de la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, il s'agit aujourd'hui de renforcer la réduction et le contrôle des émissions de polluants, polluants dont font partie les Composés Organiques Volatils (COV).

En l'espace de vingt ans, la recherche sur les COV a considérablement évolué et aujourd'hui leurs sources, leur réactivité chimique et leur comportement dans l'atmosphère sont mieux connus.

Ceci est vrai pour les COV de la classe des hydrocarbures (alcane, alcène, composés aromatiques), car ils ont fait l'objet d'études approfondies. Il reste cependant un grand nombre d'inconnues pour d'autres classes de COV dont la particularité est de posséder un ou plusieurs hétéroatomes (oxygène, azote, chlore, soufre).

En Europe comme aux Etats Unis, l'investissement récent de la recherche pour déterminer le cycle de vie de ces polluants particuliers a été motivé par :

- ☛ la nécessité d'améliorer et de compléter les modèles photochimiques atmosphériques en tenant compte de la réactivité chimique de ces composés. Nombre d'entre eux sont ainsi des polluants secondaires (ex : aldéhydes), c'est à dire des produits de réaction impliquant des polluants émis dans l'atmosphère. Pour répondre aux besoins des modèles il est important de connaître les mécanismes de formation de ces produits ainsi que leur réactivité propre (durée de vie dans l'atmosphère, mécanismes de dégradation).
- ☛ le besoin de disposer d'inventaires de sources suffisamment étoffés pour l'étude des modèles d'émission qui sont introduits ensuite dans les modèles atmosphériques généraux. Il existe de nombreuses sources de ces composés. Il s'agit alors d'identifier et de quantifier les émissions industrielles pour les solvants et les matières premières, les émissions liées à la circulation routière (nouveaux carburants, additifs), ou bien celles dues à la biosphère (sources biogéniques).
- ☛ les enjeux de santé publique. Certains de ces composés présentent une toxicité marquée ou sont susceptibles d'être toxiques. La limitation de leurs émissions et des teneurs rencontrées dans l'air ambiant s'avère indispensable pour protéger la population de leurs effets. Aux Etats Unis ces polluants ont été pris en compte par l'Agence Américaine de l'Environnement dans le « Clean Air Act » et sont répertoriés sous forme la liste des HAP (Hazardous Air Pollutants).

Pourquoi ces polluants sont-ils moins bien connus que les COV de la classe des hydrocarbures ?

Une des raisons tient aux difficultés analytiques rencontrées pour leur mesure et qui sont liées à leurs propriétés physico-chimiques : réactivité plus importante, polarité et solubilité dans l'eau.

Aujourd'hui la mise au point de techniques de prélèvement et d'analyse appropriées et fiables est indispensable pour poursuivre les recherches citées précédemment.

Les mises au point analytiques sont donc délicates. Les difficultés résident essentiellement au niveau de la technique de prélèvement (canister, adsorbant) et au niveau du mode de préconcentration de ces composés ⁽¹⁻¹⁸⁾.

Le département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai travaille depuis plusieurs années sur la mise au point de dispositifs de prélèvement et d'analyse des COV et est équipé de deux analyseurs, le VOCAA de Chrompack et l'ATD 400 de Perkin Elmer. Une méthode de prélèvement et d'analyse de 31 COV hydrocarbonés a été mise au point sur ces appareils. La préconcentration des COV est effectuée par piégeage sur adsorbant accompagnée d'une déshydratation préalable de l'air prélevé. Les composés sont ensuite thermodésorbés, puis injectés dans l'analyseur et séparés par chromatographie en phase gazeuse multidimensionnelle. Cette technique est appliquée à la mesure en continue des COV sur site ainsi qu'à l'analyse d'échantillons prélevés par canisters.

Aujourd'hui l'EMD s'est dotée d'un nouvel instrument, le préconcentrateur P7100 fabriqué par la société ENTECH. Couplé à un chromatographe en phase gazeuse, Chrompack CP9001, ce préconcentrateur a été conçu pour la mesure de différentes catégories de COV, et en particulier pour l'analyse des composés oxygénés, azotés ou soufrés. Ceux-ci sont difficiles à piéger et à analyser avec les deux autres outils, le VOCAA ou l'ATD 400. En effet, ces instruments sont équipés d'une membrane Nafion qui assure la déshydratation de l'échantillon au moment du prélèvement. Elle présente l'inconvénient de retenir les composés polaires. Avec le préconcentrateur P7100, cette difficulté doit être levée.

L'étude proposée est consacrée plus spécialement aux COV oxygénés, et ceux qui sont dignes d'intérêt en chimie de l'atmosphère appartiennent aux familles chimiques suivantes : alcools, aldéhydes, cétones, esters, éthers.

L'objectif de l'étude est de déterminer les conditions de prélèvement, de préconcentration et d'analyse de ces COV oxygénés, conditions adaptées au nouvel outil.

L'étude comporte deux phases : la première partie de ce travail a été dédiée à la mise au point de la méthode pour l'analyse des COV hydrocarbonés appartenant à la liste des précurseurs d'ozone, et en deuxième partie l'objectif était de répondre au sujet de l'étude, à savoir mettre au point une méthode d'analyse des composés oxygénés.

Dans ce rapport sont présentés :

- la description du nouvel outil
- le principe de cette mise au point
- les résultats de la mise au point expérimentale pour les COV hydrocarbonés avec les données concernant la méthode retenue et les éléments de validation de cette méthode
- les résultats de la mise au point expérimentale pour les COV oxygénés.

2. - PRESENTATION DU PRECONCENTRATEUR

L'analyse des COV qui nous intéressent, est en général assurée par la chromatographie dont le but est de séparer les différents constituants de l'échantillon afin de permettre l'identification et la quantification de chacun d'entre eux.

La principale difficulté de la mesure de ces composés est liée à leurs faibles concentrations rencontrées dans l'atmosphère. Ce sont des concentrations de six à sept ordres de grandeur plus faibles que celle de la vapeur d'eau.

Même si de grands progrès ont été réalisés sur le plan technologique depuis plusieurs décennies, la mesure est limitée par la sensibilité des détecteurs. Et comme le volume d'échantillon qui peut être injecté dans l'analyseur chromatographique est fortement limité, il est en général nécessaire de procéder à une préconcentration de cet échantillon. Cela permet alors d'augmenter la quantité de matière à analyser.

Cette opération de préconcentration peut être réalisée sur site au moment du prélèvement et un traitement est appliqué à l'échantillon au laboratoire pour permettre son analyse ⁽¹⁻⁷⁾.

La préconcentration peut être effectuée directement au laboratoire avant l'analyse chromatographique. L'échantillonnage du milieu est alors réalisé :

- ✧ soit en différé, " off-line ", l'échantillon a été pompé dans un récipient approprié qui est ensuite connecté à l'appareil de préconcentration ^(3,5-16),
- ✧ soit en ligne, " on-line ", dans ce cas une canne de pompage est reliée au préconcentrateur et les deux opérations, pompage et préconcentration, sont effectuées de manière successive. Cela suppose donc que l'analyseur soit installé sur le site d'étude ^(6, 14, 17, 18).

2.1 – Principe de fonctionnement du préconcentrateur

Pour comprendre le fonctionnement du préconcentrateur, il est souhaitable de revenir sur le principe général de la préconcentration.

2.1.1 - Principe de la préconcentration

Plusieurs méthodes de préconcentration existent et leurs différences se situent au niveau du mode de piégeage des composés. Nous avons ainsi :

- le piégeage cryogénique,
- l'adsorption sur un support solide,
- l'absorption dans un solvant par barbotage.

Nous ne décrivons que les modes de préconcentration par cryogénie et par adsorption. Dans chaque cas, cette opération se déroule en deux étapes : le piégeage des composés puis la restitution de l'échantillon en vue de son analyse.

⊕ Le piégeage des composés.

Le piégeage cryogénique consiste à faire transiter un échantillon à travers un tube refroidi à basse température (jusqu'à -180°C), provoquant ainsi la condensation brutale des molécules gazeuses et leur séparation de la matrice d'air. Plusieurs types de tubes sont employés : tubes en acier inoxydable ou en nickel qui sont généralement remplis de billes de verre et occasionnellement d'adsorbants (charbon actif ou Tenax), tubes capillaires (verre ou silice fondue). Ces derniers peuvent être vides ou munis d'une phase stationnaire, ou bien remplis de billes de verre ou d'adsorbant.

Dans le cas de la préconcentration par adsorption, l'échantillon est aspiré au moyen d'une pompe, à travers une cartouche en verre ou en acier, et qui est remplie d'adsorbant. Le piégeage des molécules sur le support solide met alors en jeu des phénomènes d'adsorption physique.

Tout gaz peut être adsorbé par une surface solide. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la surface de l'adsorbant est grande. Cependant, la masse de substance adsorbable par une quantité donnée de solide est limitée et de véritables équilibres d'adsorption s'établissent. L'adsorption constitue en général un phénomène exothermique (diminution de la quantité adsorbable lorsque la température augmente).

⊕ La restitution des composés

La finalité de la seconde étape est de récupérer intégralement les composés piégés afin de procéder à leur analyse (en général par chromatographie).

Dans cette optique, les pièges cryogéniques peuvent être chauffés soit par immersion dans de l'eau chaude, soit par effet joule, entraînant ainsi la volatilisation des composés. Ceux-ci sont alors injectés dans la colonne chromatographique par le balayage du gaz vecteur.

Pour l'extraction des composés adsorbés sur les supports de préconcentration, deux méthodes sont disponibles : extraction par solvant ou extraction thermique dite thermodésorption.

L'extraction par solvant est recommandée lorsque les molécules étudiées sont thermiquement fragiles mais cette technique présente l'inconvénient d'introduire une étape de dilution de l'échantillon dans le protocole de préconcentration, ce qui peut être délicat pour des teneurs très faibles de composés.

La thermodésorption est couramment employée pour les prélèvements d'éléments traces dans l'atmosphère puisqu'elle permet l'analyse de l'intégralité de l'échantillon prélevé avec un minimum de manipulations. Toutefois, ses limitations sont liées à l'effet de la température sur la stabilité des composés en présence du support au moment de la désorption.

Le principe est d'extraire les composés piégés par chauffage du support sous balayage de gaz vecteur inerte. Le système de thermodésorption est alors en général directement connecté à l'appareil d'analyse. Les composés désorbés thermiquement sont ensuite entraînés par balayage du gaz vecteur vers la colonne chromatographique. Souvent, un deuxième piège est installé sur la ligne afin d'améliorer les performances de la colonne de séparation. Ce piège

cryogénique assure ainsi la recondensation des composés avant l'injection définitive par réchauffement rapide.

La préconcentration des COV comporte une difficulté majeure liée au piégeage de l'eau, en particulier si la température de piégeage est faible, et également à celui du dioxyde de carbone ^(2, 3, 5, 6, 13, 14, 19, 20). Quel est le problème ?

Tout d'abord en se condensant, l'eau a tendance à créer des bouchons de glace dans les tubes capillaires du système de préconcentration, affectant ainsi le flux de gaz-vecteur et par là même le piégeage des composés. Par ailleurs, l'eau et le dioxyde de carbone sont capables de perturber l'analyse chromatographique (problème de co-élution, affinité de l'eau avec certaines phases stationnaires) ce qui se traduit par des variations de temps de rétention et des difficultés de séparation des espèces organiques. Enfin, l'eau est capable d'éteindre la flamme du détecteur à ionisation de flamme ou bien le filament du spectromètre de masse.

Ainsi 18 µl d'eau peuvent être piégées à partir de la préconcentration de 1 litre d'air d'humidité relative de 70 %, à 25°C.

Pour limiter ce phénomène :

- ⊕ certains auteurs utilisent des desséchants contenant du chlorure de calcium, du perchlorate de magnésium ou du carbonate de calcium, qui peuvent être placés dans une cartouche en amont du système de préconcentration. Toutefois ces desséchants ont tendance à retenir les composés polaires (alcools et cétones par exemple), ils sont donc déconseillés pour l'analyse de ces polluants. Mais ils ne posent pas de problème particulier de piégeage pour les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques ou chlorés. La soude, quant à elle, sert de piège pour le dioxyde de carbone.
- ⊕ d'autres chercheurs préfèrent utiliser des desséchants à membrane Nafion, connus sous le nom de Perma Pure Drier. Ces systèmes nécessitent moins d'entretien que les tubes d'adsorbants, mais comportent également un risque de piégeage des composés polaires.

Ces méthodes d'élimination de l'eau et du dioxyde de carbone sont souvent utilisées et ne perturbent pas la mesure des COV hydrocarbonés, mais elles ne sont pas toujours adaptées pour le prélèvement et l'analyse des composés organiques présentant une affinité avec l'eau.

La préconcentration est donc une étape nécessaire à la mesure des COV par chromatographie mais elle est souvent délicate à mettre en œuvre car elle peut apporter des perturbations au niveau de l'intégrité de l'échantillon.

Dans le cas de l'adsorption, les performances de préconcentration des COV dépendent :

- * de la nature et des propriétés physico-chimiques des composés étudiés : polarité, polarisabilité, volatilité, fonctionnalité, point d'ébullition. De ces caractéristiques dépend l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat, ainsi que celle avec l'eau.
- * de la nature et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant : polarité, fonctionnalité, porosité, surface spécifique, granulométrie. Ces paramètres interviennent au niveau de l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat et de la capacité de piégeage de l'adsorbant.

- * du conditionnement du piège et de son vieillissement (capacité de piégeage)
- * des conditions de préconcentration : débit et durée, concentrations en composés à analyser, présence de polluants interférents, température et humidité relative du milieu,
- * de la méthode d'extraction : durée, température, volume de solvant, débit de gaz vecteur. Attention à la thermodésorption pour les molécules thermiquement fragiles.

2.1.2 - Principe de fonctionnement du préconcentrateur

Le préconcentrateur P7100 de la société ENTECH est un appareil qui assure :

- ☛ le prélèvement de l'échantillon,
- ☛ la préconcentration de la composante organique avec combinaison possible de la cryogénie et de l'adsorption sur support solide
- ☛ et la restitution des composés par thermodésorption et injection directe dans la colonne chromatographique.

La société ENTECH a mis au point un appareil différent de ce qui existe sur le marché et dans lequel il est possible de mieux maîtriser le problème du piégeage de l'eau et du dioxyde de carbone. L'originalité consiste à gérer ce problème au moment de la préconcentration et non pas en amont de cette opération (utilisation de desséchant).

Pour comprendre le fonctionnement du P7100, il est nécessaire de revenir sur celui des appareils commercialisés jusqu'ici. Ceux ci comprennent souvent 2 étages et dans ce cas les opérations suivantes sont mises en oeuvre :

- ❖ 1^{er} étage : préconcentration – thermodésorption.

L'échantillonnage peut être réalisé directement sur l'appareil à l'aide d'un module de pompage approprié. L'échantillon est piégé sur le 1^{er} étage de l'instrument. Cet appareil fait alors office de préleveur, de préconcentrateur et de thermodésorbent. (systèmes on-line : VOCAA de Chrompack).

Ou bien il peut être effectué en aparté sur un support (systèmes off-line : tube de prélèvement) qui est ensuite installé dans ce 1^{er} étage. Ce dernier est constitué d'un four qui est mis en chauffe pour volatiliser l'échantillon, c'est l'étape de thermodésorption (TCT de Chrompack, ATD 400 de Perkin Elmer, Thermodésorbent de Supelco).

La désorption est accompagnée du balayage du piège par un gaz inerte, entraînant ainsi les composés vers le 2^{ème} étage.

- ❖ 2^{ème} étage : focalisation cryogénique – injection vers la colonne chromatographique.

L'échantillon désorbé à partir du 1^{er} étage est piégé par cryogénie dans ce 2^{ème} étage qui comporte souvent un tube capillaire vide ou rempli de billes de verre.

Il s'agit d'exploiter au maximum les performances de la colonne chromatographique (élution, résolution, finesse des pics) en réduisant le volume occupé par l'échantillon sur le piège. La rapidité de l'injection est alors

améliorée et les composés sont injectés sous forme d'une bande étroite en tête de colonne. Cette injection est effectuée par réchauffage rapide du piège cryogénique.

Le préconcentrateur P7100 de ENTECH comporte un étage supplémentaire, et de ce fait la préconcentration peut être effectuée en 3 étapes. Cet appareil peut en définitive fonctionner de différentes manières :

- ❖ préconcentration sur un ou deux étages : il est alors nécessaire de placer en amont un desséchant. Toutefois, une méthode de préconcentration sur 2 étages sans desséchant a été développée par ENTECH : il s'agit de la méthode " Cold Trap Dehydration ". Elle conviendrait pour l'analyse des COV polaires et non polaires, en particulier lorsque la mesure se fait en milieu fortement chargé en dioxyde de carbone. Elle sera décrite ultérieurement.
- ❖ utilisation de l'ensemble des trois étages : recommandée pour l'analyse des COV polaires car avec cette méthode il est inutile d'installer sur la ligne de prélèvement un système desséchant. L'élimination de l'eau mais aussi du dioxyde de carbone serait alors assurée par l'optimisation des différents paramètres de fonctionnement du préconcentrateur. La méthode utilisée est appelée " Microscale Purge and Trap ".

Quel est l'intérêt d'une telle méthode ?

Il s'agit donc d'éliminer l'eau de l'échantillon tout en préservant la fraction organique polaire.

Il faut savoir que certains auteurs préconisent pour éliminer cette eau, un rétrobalayage de l'échantillon prélevé sur support solide par un gaz inerte et pur, il est accompagné dans certains cas de la thermodésorption et du transfert de l'échantillon sur un deuxième piège. Différents types d'appareillage existent, principalement aux Etats-Unis, et cette procédure semble donner des résultats satisfaisants pour les composés polaires, le choix de l'adsorbant (plus ou moins hydrophobes) et les conditions de rétrobalayage (débit, volume, température du piège) ayant été définies de manière appropriée ^(3, 13, 14, 19, 21).

Dans le cas du préconcentrateur, le système fonctionne sur le même principe, à savoir : éliminer l'eau contenue dans l'échantillon au moment ou après la préconcentration et non pas en plaçant un piège sur la ligne de prélèvement (cf 2.1.1. principe de la préconcentration). Toutefois le phénomène mis en jeu dans le traitement de l'échantillon diffère sensiblement. L'astuce consiste essentiellement à faciliter la séparation eau –composés organiques en favorisant la rétention de l'eau sur le premier piège et la volatilisation des molécules organiques. Pour cela le piège est chauffé de manière très douce, un équilibre entre la phase condensée-adsorbée et la phase gazeuse s'établit pour chaque composé. Ensuite, le piège est maintenu en chauffe et est balayé par un gaz inerte assurant le transfert des produits d'un piège à l'autre. Compte tenu des propriétés physiques de l'eau, celle ci reste principalement en phase condensée, et une faible portion va être entraînée vers le piège suivant. La quantité d'eau correspondante est en fait limitée par le volume d'eau qui peut être vaporisé et qui peut saturer le volume de gaz traversant le piège dans les conditions de température et de pression données. Si ce volume est de 40 ml, la quantité d'eau transférée sera alors inférieure au microlitre.

La préconcentration de l'échantillon et la séparation phase aqueuse – phase organique s'effectuent au cours des différentes étapes d'adsorption et de désorption, qui peuvent être résumées de la manière suivante :

1	2
prélèvement de l'échantillon au travers du premier piège appelé " Module 1 " qui peut être maintenu à une température assez basse	chauffage très doux du piège jusqu'à température désirée, en général la température ambiante : volatilisation des COV, l'eau étant retenue sur le piège. Cette étape est appelée "Preheat". Il n'y a pas de balayage de gaz vecteur
3	4
ensuite maintien du chauffage – (thermodésorption) et balayage de gaz inerte assurant le transfert des composés organiques vers le deuxième piège, " Module 2 ", refroidi au préalable. Elimination possible de certains co-polluants (dioxyde de carbone) : choix de la température de piégeage. Une étape de "Preheat" est possible.	thermodésorption du module 2 sous balayage et transfert des composés vers le dernier piège, " Module 3 ", qui a pour fonction de focaliser le volume d'échantillon avant son injection dans la colonne chromatographique. Ce module est au préalable refroidi à très basse température.
5	
thermodésorption du module 3 sous balayage et injection des composés vers le chromatographe pour analyse	

L'optimisation des paramètres de fonctionnement du préconcentrateur revêt ici une importance capitale car le changement d'un des paramètres est susceptible de modifier les performances de la méthode.

Les paramètres principaux à considérer sont :

- les températures de piégeage et de désorption en fonction de la nature des composés à analyser et de la nature du milieu prélevé,
- les durées de chaque étape
- l'introduction ou non d'étape de "Preheat"
- les débits des gaz
- la nature des pièges

2.2 – Description du préconcentrateur

Le préconcentrateur P7100 est un instrument de prélèvement et de préconcentration des COV dans l'air, qui se présente sous la forme d'une unité compacte.

Celle-ci se connecte via une ligne de transfert, à n'importe quel chromatographe en phase gazeuse.

Le P7100 est piloté individuellement par ordinateur. Le logiciel de pilotage, "SmartLab", a été développé pour fonctionner sous Windows. Une connexion électronique permet à ce logiciel d'assurer le démarrage automatique du cycle de fonctionnement du chromatographe, et ce au moment de l'injection de l'échantillon dans l'analyseur.

L'acquisition des données chromatographiques est réalisée par ordinateur à l'aide d'un autre logiciel qui est spécifique au chromatographe.



L'ensemble de l'installation peut être schématisée comme indiqué dans la figure 1.

Le préconcentrateur P7100 comprend 4 parties :

- **l'unité de piégeage** qui est le cœur du dispositif : c'est là que s'effectue la préconcentration de l'échantillon avant qu'il ne soit injecté vers le chromatographe en phase gazeuse. Cette unité se compose de trois pièges.
- **une unité de distribution des flux** : cette unité sert d'interface entre la précédente et l'unité de pompage. La distribution des flux, variable selon l'étape envisagée, est assurée par deux vannes multivoies, et par l'ouverture appropriée des électrovannes de l'unité de pompage,
- **une unité de pompage** dans laquelle sont placés un régulateur de débit massique et un capteur de pression. Une série d'électrovannes assurent la distribution des débits en fonction de l'étape qui est mise en jeu au cours de la préconcentration,
- **l'unité de transfert d'échantillon**. Sa fonction est triple : assurer le transfert de l'échantillon de son contenant vers le premier piège, pour cela quatre lignes sont regroupées ensemble dans une même gaine ("Inlet Line"), permettre l'alimentation en continu du préconcentrateur par le gaz vecteur et assurer le transfert de l'échantillon après préconcentration vers le chromatographe en phase gazeuse au moment de l'injection, pour cela deux autres lignes de transfert sont regroupées ensemble ("GC transfert line").

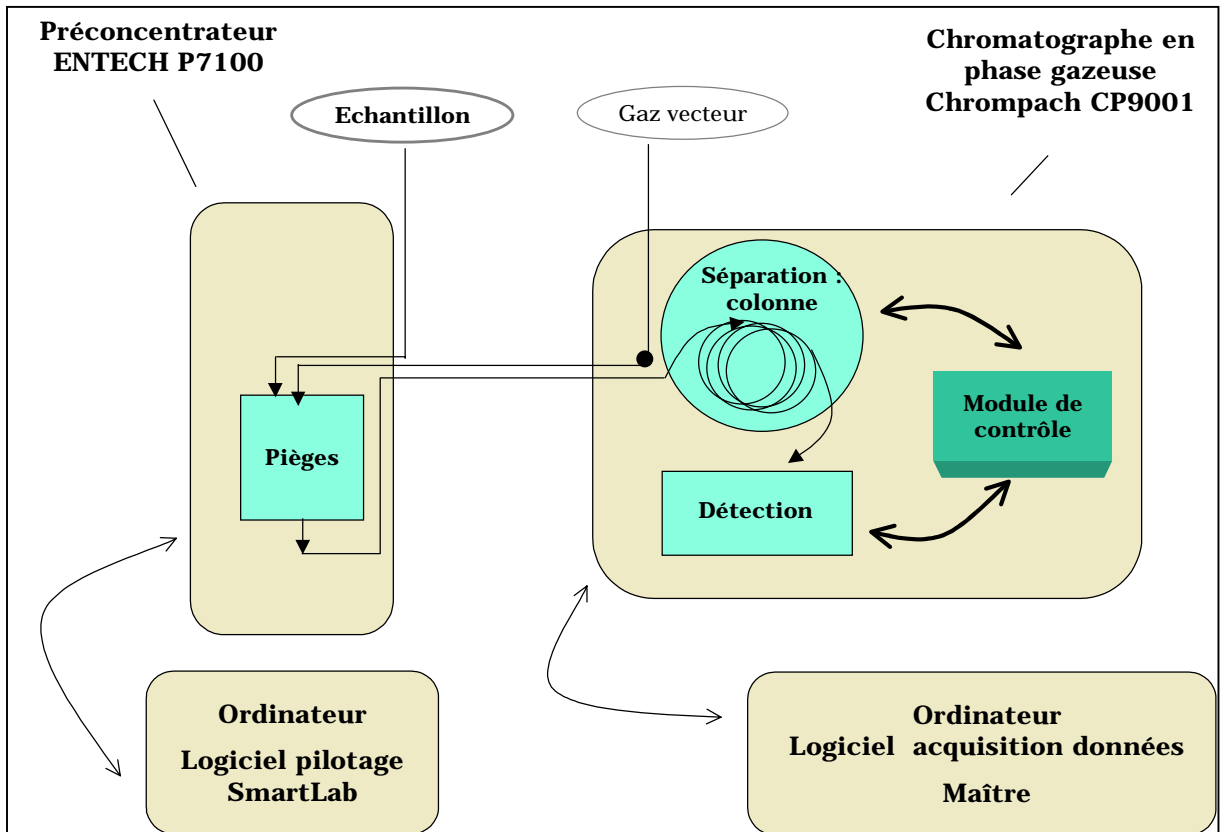


Figure 1 : Installation préconcentrateur - chromatographe

2.2.1 - L'unité de piégeage

➤ Les éléments de l'unité de piégeage sont regroupés dans un même compartiment (voir figure 2)

Tableau 1 : Eléments de l'unité de piégeage

	Elément	Spécifications
Module 1	piège rempli – soit uniquement de billes de verre – soit d'un assemblage billes de verre et adsorbant (Tenax)	tube acier Silco Steel (procédé Restek) -1/8" x 30 cm
Module 2	piège rempli d'adsorbant (Tenax)	tube acier Silco Steel (procédé Restek) -1/8" x 30 cm
Module 3	tube de cryofocalisation megabore	tube de 1/32"x9' acier inoxydable Silco Steel
	3 électrovannes – admission azote liquide	type ASCO – Red Hat - P max = 100 psig
	3 dewars	acier + joints teflon

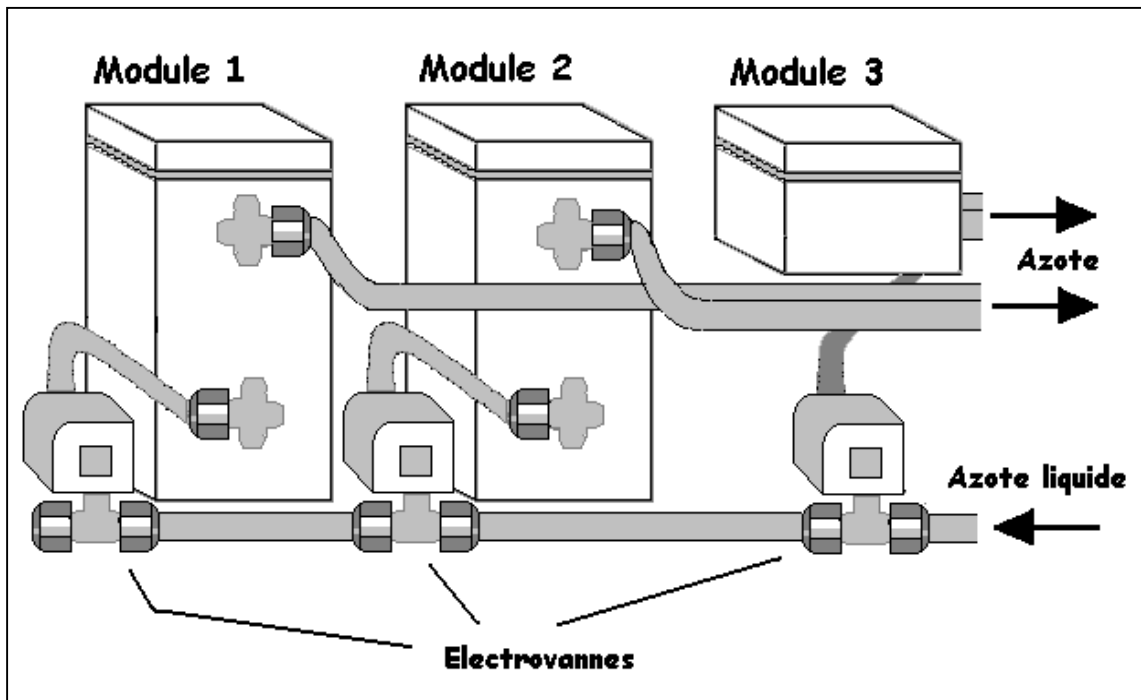


Figure 2 : L'unité de piégeage

➤ Les Modules 1 et 2 :

La forme de ces pièges est identique. Ceux-ci sont insérés dans une chemise métallique dans laquelle est introduit également un capteur de température. L'ensemble est placé dans un dewar (Voir figure 3).

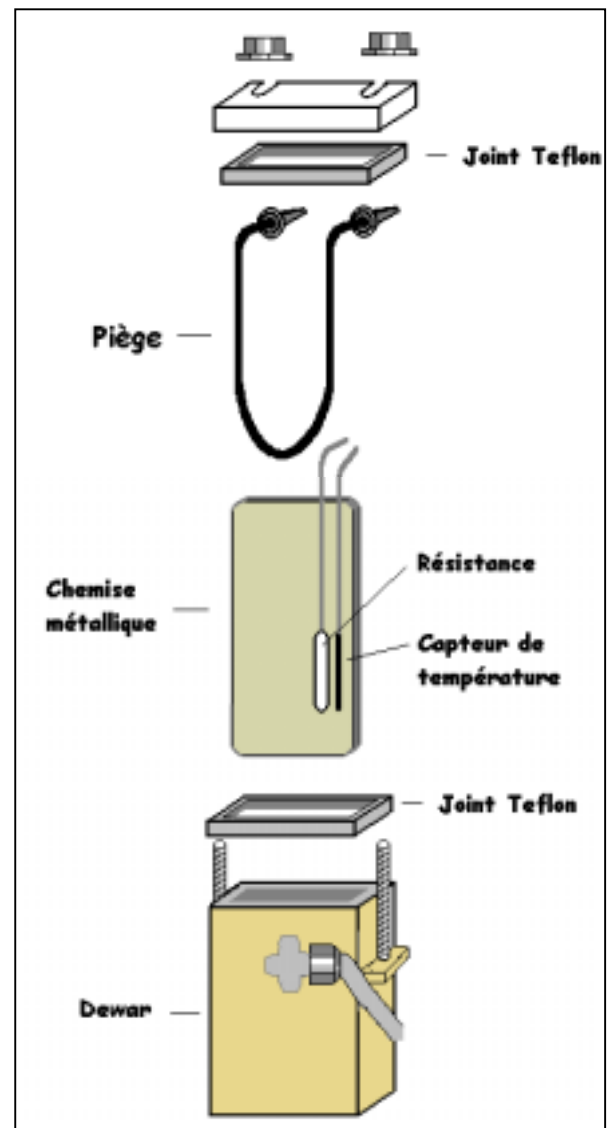
Chacun de ces deux pièges est relié à la vanne multivoies V_B de l'unité de distribution des débits (Voir figure 4). En fait, le système est conçu de sorte à limiter les raccords et les volumes morts.

De plus, un bloc chauffant appelé "Bulkhead Heater" a été installé en amont de chaque piège pour éviter les points froids lors des transferts d'échantillon.

➤ Le Module 3 :

Le Module 3 est plus petit que les autres et est inséré dans une chemise métallique où se trouve également un capteur de température. Le tout est mis en place dans un petit dewar (figure 2).

Figure 3 : Module 1 ou 2



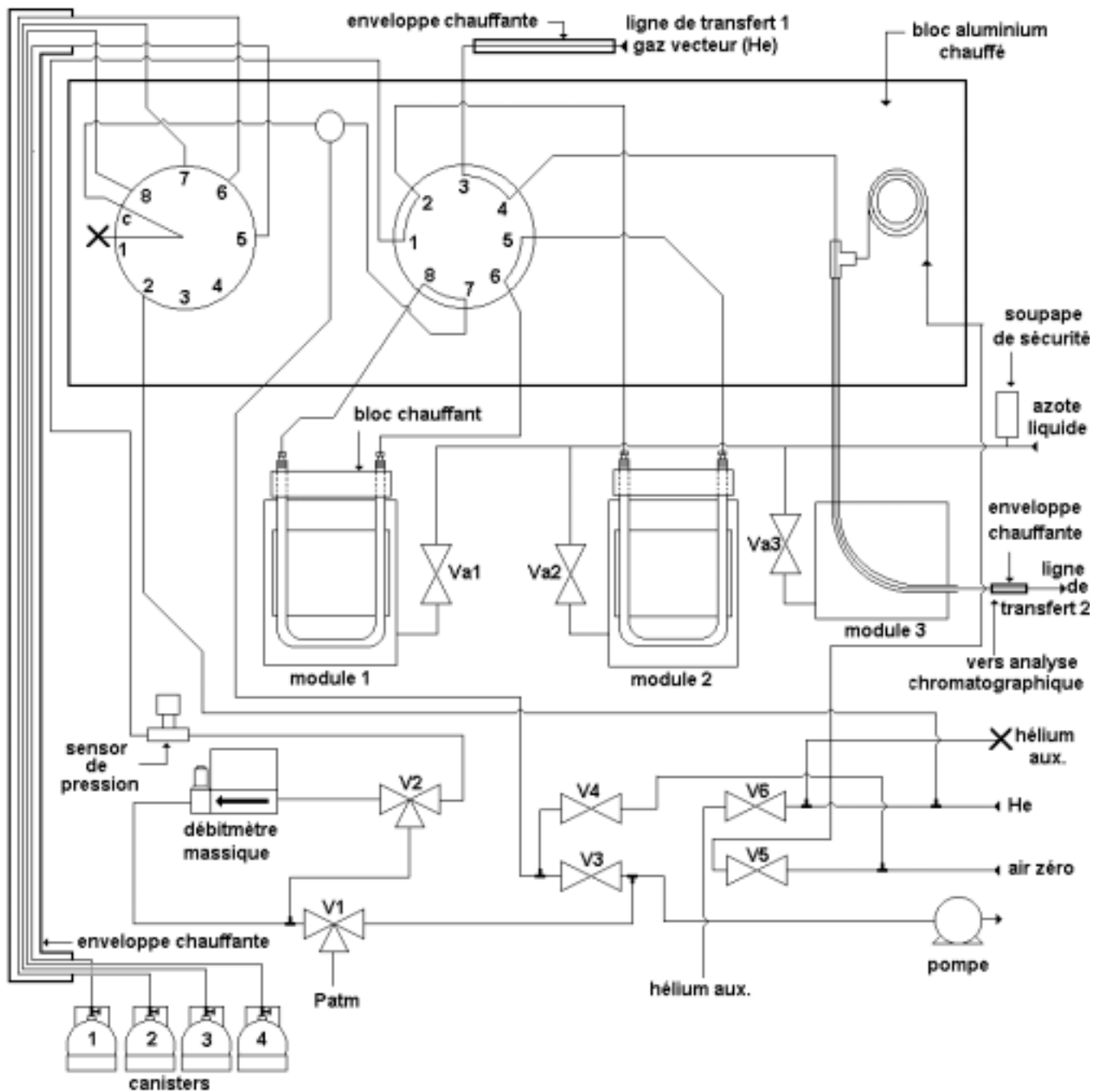


Figure 4 : Schéma des circuits pneumatiques

En fait, le piège de ce module et la ligne de transfert vers le chromatographe, ligne de transfert 2, sont constitués d'une seule et même pièce, soit un tube capillaire mégabore. Ceci permet de limiter les risques de fuite au moment de l'injection car aucune connexion n'existe entre le piège et la ligne de transfert. Le Module 3 est alors constamment sous balayage du gaz vecteur.

➤ Refroidissement et chauffage :

Chaque piège est placé dans un dewar qui, rempli d'azote liquide, rend possible le piégeage à froid de l'échantillon. L'admission de cet azote liquide est modulé par une électrovanne en fonction des consignes de température programmées. Attention seuls les pièges M1 et M2 peuvent être refroidis de manière simultanée. Ainsi, lorsque l'opération de refroidissement de M3 démarre, l'admission d'azote liquide dans le piège M2 cesse et sa température ne reste stable et proche de la consigne que pendant une courte durée (30 à 60 sec). Des températures très faibles (jusqu'à -200°C) peuvent être programmées pour M3 dans certaines applications.

Le réchauffement des pièges M1 et M2 est réalisé par chauffage d'une résistance intégrée dans la gaine métallique.

Pour le piège M3, le chauffage est assuré par balayage d'un flux de gaz chaud qui est admis dans la gaine Téflon de 1/8" de diamètre dans laquelle est inséré ce piège comme indiqué sur la figure 5.

L'air a été au préalable réchauffé par passage à l'intérieur de la plaque chauffée en aluminium (figure 5). Le réchauffement de M3 permet la volatilisation des COV et leur injection dans la colonne chromatographique via la ligne de transfert. Les températures atteintes varient entre 60 et 90 °C.

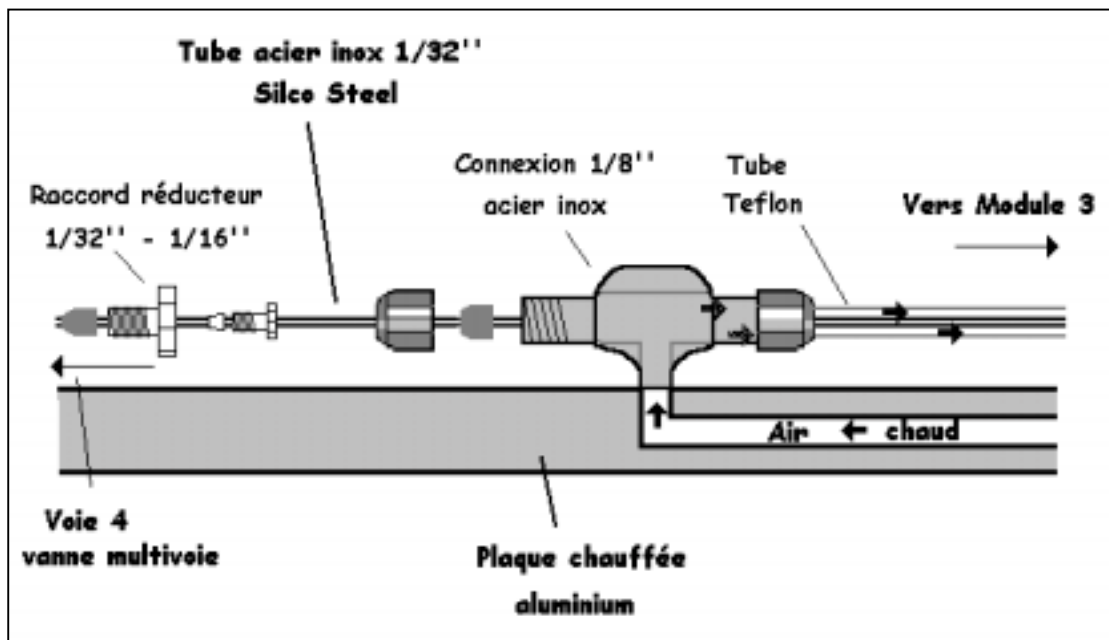


Figure 5 : Schéma du circuit de réchauffement de Module 3

2.2.2 - L'unité de distribution des flux

➤ Les flux :

Les flux admis dans le préconcentrateur P7100 sont les suivants (figure 4) :

- l'air contenant l'échantillon à analyser
- le gaz vecteur chromatographique : hélium. Provient du chromatographe, ligne de transfert 1, et assure par exemple le balayage continu du piège M3 et de la ligne de transfert 2
- le gaz de nettoyage dit " Sweep Purge " : hélium. Sert à purger les circuits après la préconcentration sur le piège M1, et assure le transfert de l'échantillon des pièges M1 vers M2.
- l'air qui est réchauffé et qui assure le réchauffement du piège M3, " Air zéro " (Pulse gas).

➤ Les vannes :

Cette unité comprend donc deux vannes multivoies, V_A et V_B dont la fonction est de permettre l'admission des flux dans un piège ou dans l'autre, selon leur position. Elles sont fixées sur une plaque chauffée et l'ensemble est placé dans un deuxième compartiment du préconcentrateur, comme indiqué sur la figure 6. L'ensemble est isolé thermiquement.

Cette plaque, " Valve Heater Block ", est chauffée afin de limiter là aussi les points froids au niveau des vannes pendant le transfert de l'échantillon. Cette plaque chauffée a également une deuxième utilité évoquée précédemment et qui concerne le réchauffement du piège M3. Comme cela est indiqué sur la figure 5, un flux d'air est admis à travers une conduite aménagée dans la plaque et le gaz ainsi réchauffé est ensuite introduit dans la gaine entourant le piège M3.

La première vanne V_A , « Trap Select Valve » est reliée (voir figure 4) :

- aux lignes de prélèvement (" Inlet Line ")
- à l'unité de pompage
- à la deuxième vanne via une vanne 3 voies

La deuxième vanne V_B , « Sample Rotary Valve » est connectée à :

- aux différents pièges
- à la ligne d'admission de gaz vecteur

Les explications concernant le rôle précis de ces vannes en fonction de leur position sera donné dans la partie suivante.

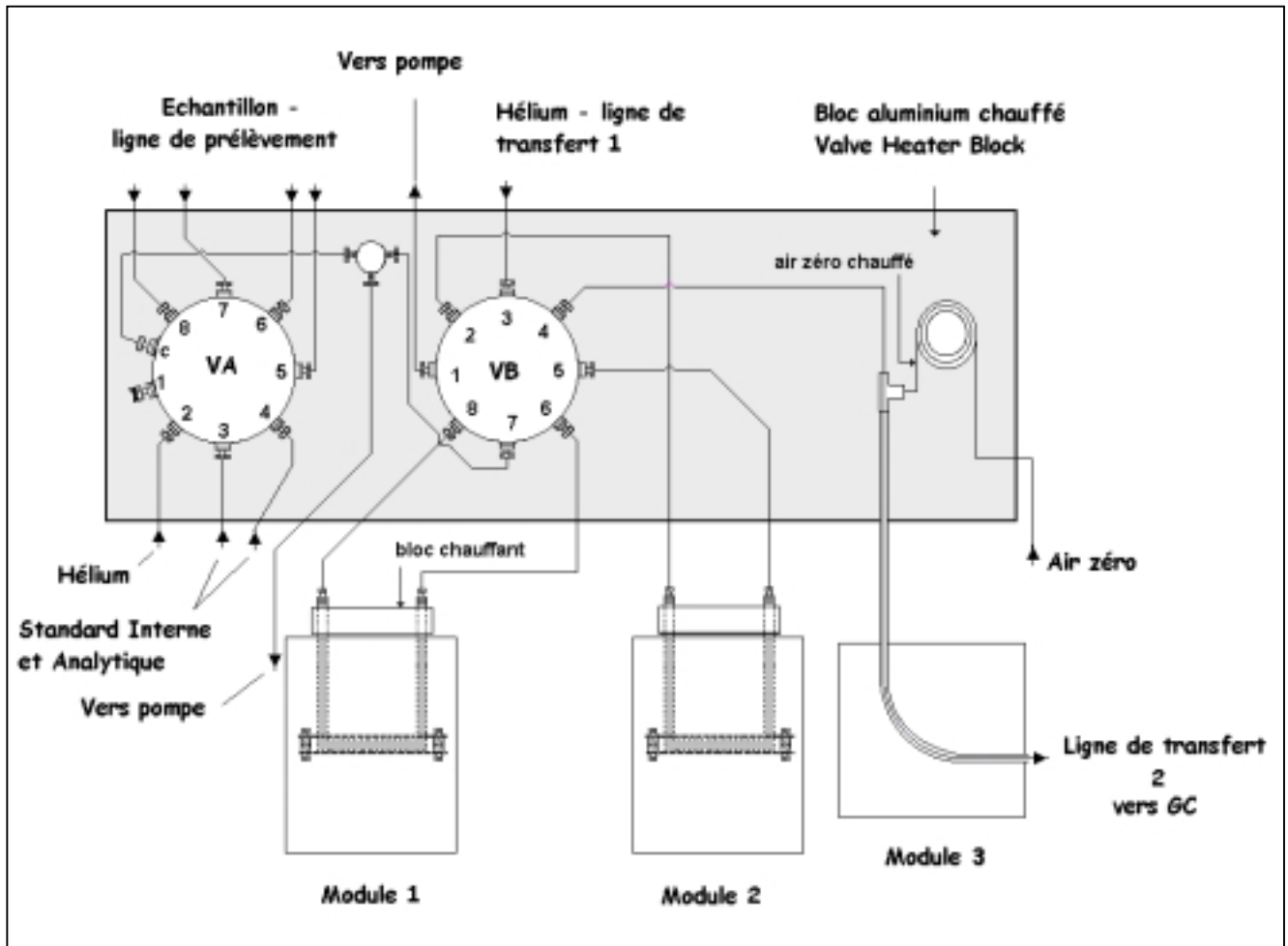


Figure 6 : vue de dessus des unités de piégeage et de distribution des flux

- Les éléments de cette unité sont les suivants :

Tableau 2 : Eléments de l'unité de distribution des flux

	Caractéristiques	Spécifications
Vanne A	« Stream Select Valve » vanne 8 voies acier	électrovanne type Valco connexions à faible volume mort
Vanne B	« Sample trap Select Valve » - vanne 8 voies - acier	électrovanne type Valco connexions à faible volume mort
Vanne 3 voies		
Plaque chauffée	« Valve Heater block » aluminium	
Connexions	tubes acier 1/16"	traités Silco Steel

2.2.3 - L'unité de pompage

Le rôle de cette unité est d'assurer une pré-distribution des flux en fonction des différentes étapes de préconcentration. Cette unité comprend alors (figure 4) :

- une pompe
- une série de six électrovannes
- un régulateur de débit massique
- un capteur de pression

Le prélèvement de l'échantillon vers le premier piège, son transfert entre deux pièges ainsi que l'introduction du gaz de nettoyage sont effectués par aspiration à l'aide de la pompe. Celle-ci est installée à l'extérieur du préconcentrateur.

Selon l'ouverture des électrovannes, tel ou tel circuit sera activé. Pour certaines opérations, le débit des flux sera contrôlé en fonction des consignes par le régulateur de débit massique.

Les éléments de cette unité sont les suivants :

Tableau 3 : Eléments de l'unité de pompage

	Caractéristiques	Spécifications
Pompe	pompe à vide et à membrane – vide possible 25 mmHg à 200 ml/min	KNF UN 726 ANP
Régulateur de débit	régulateur de débit massique de 0 à 200 ml/mn	Unit Instrument Model 8100 – pression de fonctionnement 0-40 psig – recommandation : éviter le prélèvement de canister à P<0,5 atm
Capteur de pression		P max : 35,3 Psig
4 électrovannes	électrovannes 2 voies	ASCO U 82258008 U
2 électrovannes	électrovannes 3 voies	ASCO 400115-225D
Connexions	tubes 1/8" cuivre	
Les flux	hélium (gaz vecteur et sweep purge)	P recommandée 2 – 20 Psi – haute pureté

2.2.4 - L'unité de transfert d'échantillon

Dans cette unité, nous pouvons distinguer 3 circuits différents (figure 4) :

- circuit de prélèvement d'échantillon : constitué de 4 lignes
- circuit d'alimentation en gaz vecteur
- circuit de transfert vers le chromatographe

Avec ce type d'appareillage, il est possible d'effectuer des analyses à partir d'échantillons prélevés dans un canister ou dans un sac, d'échantillons contenus dans une bouteille, ou bien prélevés en ligne grâce à une canne de prélèvement. L'appareil peut fonctionner de manière automatique et gérer le prélèvement et l'analyse de plusieurs échantillons (4 échantillons dans notre configuration), à l'aide d'un logiciel de pilotage.

Les 4 lignes de prélèvement sont regroupées dans une même gaine chauffante, nommée « Sample Transfer Line ». Il s'agit grâce à ce chauffage, de limiter les phénomènes de rétention des composés au niveau des parois. Les parois internes de ces lignes sont recouvertes de silice fondue, matériau très inerte chimiquement, afin d'éviter les artefacts dus aux phénomènes de rétention déjà cités ou bien aux réactions susceptibles de se produire sur les parois et impliquant des molécules très réactives. La présence de co-polluants réactifs tels que l'ozone ou les oxydes d'azote génère également des interférences issues de réactions parasites entre ces co-polluants et les molécules étudiées.

Les deux autres circuits sont regroupés ensemble dans une autre gaine chauffante, il s'agit du « GC Transfer Line ». Comme cela a déjà été signalé, le préconcentrateur est constamment sous balayage de gaz vecteur, celui ci est acheminé par une des lignes, reliant l'alimentation en gaz vecteur du chromatographe et la vanne multivoie B du préconcentrateur (voir figure 4). La deuxième ligne est fixée sur une autre voie de cette vanne et assure la liaison avec la colonne chromatographique. Une partie de cette ligne sert de piège cryogénique. C'est le piège de cryofocalisation M3.

Les éléments de cette unité sont les suivants :

Tableau 4 : Eléments de l'unité de transfert d'échantillon

Elément	Spécifications
Sample Transfer Line	tubes acier Silco Steel – 1/16"
GC Transfer Line	tubes acier Silco Steel – 1/32"x 9'
Gaines chauffantes	
Tubes Teflon	

2.3 – Fonctionnement du préconcentrateur

Comme cela a déjà été signalé, le préconcentrateur peut fonctionner selon trois modes différents : préconcentration de l'échantillon sur un étage, préconcentration en deux étapes appelée " Cold Trap Dehydration ", et enfin préconcentration sur trois étages " Microscale Purge and Trap ". Nous allons présenter la dernière méthode, celle qui sera employée pour l'analyse des COV hydrocarbonés et oxygénés, et décomposer le fonctionnement de l'appareil en différentes étapes.

Le pilotage de l'opération est réalisé par ordinateur à partir de deux fichiers de programme, regroupant les informations suivantes :

- ☛ fichier d'instructions dans lequel sont indiquées les préconcentrations prévues : " Sequence "
- ☛ fichier de consignes pour les paramètres de fonctionnement du préconcentrateur dans une configuration donnée : " Method "

Préconcentration à trois étages : Microscale Purge and Trap

Ce mode de préconcentration a été mis au point pour le traitement des échantillons atmosphériques constitués de COV apolaires et polaires. Son intérêt réside dans le fait qu'il n'est pas nécessaire de placer sur la ligne d'échantillonnage un système desséchant.

L'élimination de l'eau contenue dans l'échantillon est en effet réalisée dans le préconcentrateur même, au cours des différentes étapes de piégeage et de désorption. Une bonne optimisation de la méthode permet alors d'éliminer effectivement l'eau tout en conservant dans l'échantillon à analyser, les composés polaires.

- Pour rappel, voici le principe de fonctionnement de la méthode :
 1. l'échantillon est prélevé au travers du premier piège " **Module 1** " qui peut être maintenu à une température assez basse. Ensuite, ce piège peut être chauffé de manière très douce jusqu'à la température désirée, c'est l'étape de " Preheat " où aucun balayage de gaz vecteur n'a lieu.
 2. ensuite a lieu la thermodésorption sous balayage qui assure le transfert des composés organiques vers le piège, " **Module 2** ". Une étape de " Preheat " peut être envisagée après cette 2^{ème} préconcentration.
 3. la thermodésorption sous balayage du Module 2 permet le transfert des composés vers le piège, " **Module 3** ". Ce module est au préalable refroidi à très basse température.
 4. enfin l'injection chromatographique a lieu au moment de la thermodésorption des composés piégés sur le Module 3.

➤ **Détail des opérations :**

Dès que l'ordre de démarrage de la préconcentration est validé par informatique, les différentes étapes de préconcentration se déroulent de manière automatique comme indiqué dans le tableau 6 donné en page suivante.

Les paramètres particulièrement importants de la méthode sont les suivants :

Tableau 5 : Les paramètres de la méthode

Etape	Nature de l'opération	Les paramètres
1	Attente avant démarrage préconcentration	t°C : lignes de transfert 1 et 2, plateau des vannes
3/15	Refroidissement piège M1/M3	t°C de piégeage des composés
8/19	Préparation du système pour le prélèvement	N° # de la voie d'échantillonnage Durée préflush (sec)
9	Prélèvement de l'échantillon	Volume (ml) et débit (ml/mn)
10	Préparation du système pour Sweep Purge	Durée de préflush (sec)
11	Sweep Purge et refroidissement M2	Volume (ml) et débit (ml/mn) de Sweep Purge t°C de piégeage des composés
12/16	Pré-réchauffement de M1/M2	t°C de Preheat
13	Thermodésorption et transfert vers M2	t°C désorption de M1 Volume (ml) et débit (ml/mn) de balayage He
17	Thermodésorption et transfert vers M3	t°C désorption de M2 Durée de transfert (mn) - Durée supplémentaire de transfert (mn) en options
18	Injection – thermodésorption M3	t°C « Valve Heater Block » Durée injection (mn)
20	Nettoyage – Bake Out	t°C désorption de M1/M2 Durée (mn)
21	Attente pour le prochain prélèvement	Durée (mn)

Tableau 6 : Détails des différentes étapes de préconcentration – méthode MPT

1. Wait for Zones to Reach Setpoints	Période d'attente pour que les températures des différentes parties de l'appareil atteignent les valeurs de consigne	<i>La température des pièges n'est pas prise en compte</i>
2. Wait for GC Ready	Attente du signal envoyé par le chromatographe lorsqu'il est prêt	<i>Cette fonction peut être dévalidée</i>
3. Cool Down Module 1 Trap	Refroidissement du piège M1 par admission d'azote liquide jusqu'à atteindre la température de consigne. Refroidissement maintenu jusqu'à l'étape 11 incluse. Bakeout - nettoyage du Module 3 par admission d'air chaud	<i>Figure 7 Le programme est arrêté au bout de 15 min si le refroidissement n'est pas complet</i>
4. Select Internal Standard and Preflush	Opérations non effectuées en l'absence de standard interne ou de standard analytique	
5. Trap Requested Volume of Internal Standard		
6. Select Analytical Standard and Preflush		
7. Trap Requested Volume of Analytical Standard		
8. Select Sample Inlet # and Preflush	Sélection de la position de la vanne multivoie en fonction du numéro # de la voie d'échantillonnage programmée (1 à 4). Premier balayage du circuit de prélèvement à l'exception du piège, par l'échantillon	<i>Figure 8</i>
9. Trap Requested Volume of Sample	Prélèvement de l'échantillon selon les consignes programmées : volume et débit	<i>Figure 9 Arrêt du prélèvement si au bout de 2 fois la durée prévue, le volume prélevé est < à celui prévu</i>
10. Select Helium Sweep/Purge Gas and Preflush	Changement de la position de la vanne multivoie pour sélection du gaz de nettoyage, l'hélium. Premier balayage des circuits	<i>Figure 10 Vanne en position 2</i>
11. Trap Requested Volume of Sweep/Purge Gas – Cool Module 2	Balayage des circuits ainsi que du piège M1 par l'hélium. Démarrage du refroidissement du piège M2 par admission d'azote liquide	<i>Figure 11 Elimination de l'échantillon restant dans les circuits</i>

Tableau 6 : Détails des différentes étapes de préconcentration – méthode MPT

12. Preheat Module 1 Trap	Pré-réchauffement du Module 1 - la température augmente doucement jusqu'à la température de consigne – pas de balayage d'hélium	<i>Figure 12</i> <i>Volatilisation des COV et maintien de l'eau en phase condensée</i>
13. Transfer from Module 1 to Module 2	Chauffage du Module 1 = thermodésorption sous balayage d'hélium qui assure le transfert de la phase organique vers le Module 2	<i>Figure 13</i> <i>Transfert d'un volume à un débit donné</i>
14. Wait for GC Ready	Attente du signal envoyé par le chromatographe lorsqu'il est prêt	
15. Cool Down Cryofocuser	Refroidissement du piège M3 par admission d'azote liquide jusqu'à atteindre la température de consigne	<i>Figure 14</i> <i>Attention pendant cette étape, le refroidissement de M2 est arrêté</i>
16. Preheat Module 2	Pré-réchauffement du Module 2 - la température augmente doucement jusqu'à la température de consigne – pas de balayage d'hélium	<i>Figure 15</i>
17. Transfer Sample from M2 → M3	Thermodésorption du Module 2 sous balayage de gaz vecteur qui assure le transfert de la phase organique vers le Module 3 – chauffage	<i>Figure 16</i> <i>Durée de transfert</i>
18. Inject Sample and Start GC	Chauffage du Module 3 = thermodésorption sous balayage de gaz vecteur pour injection et démarrage de l'analyse chromatographique	<i>Figure 17</i> <i>Chauffage par admission d'air chaud</i>
19. Select next sample position	Sélection de la position de la vanne multivoie en fonction du numéro # de la voie d'échantillonnage programmée (1 à 4) pour le prochain prélèvement.	
20. Bakeout System	Nettoyage des Modules 1 et 2 avec balayage des pièges par le sweep purge gas (hélium) et chauffage jusqu'à température de consigne	<i>Figure 18</i> <i>Durée fixée au préalable</i>
21. Post Delay Injection	Système mis en attente jusqu'à la prochaine préconcentration. Durée d'attente fixée par consigne	<i>Attendre la fin de l'analyse chromatographique</i>

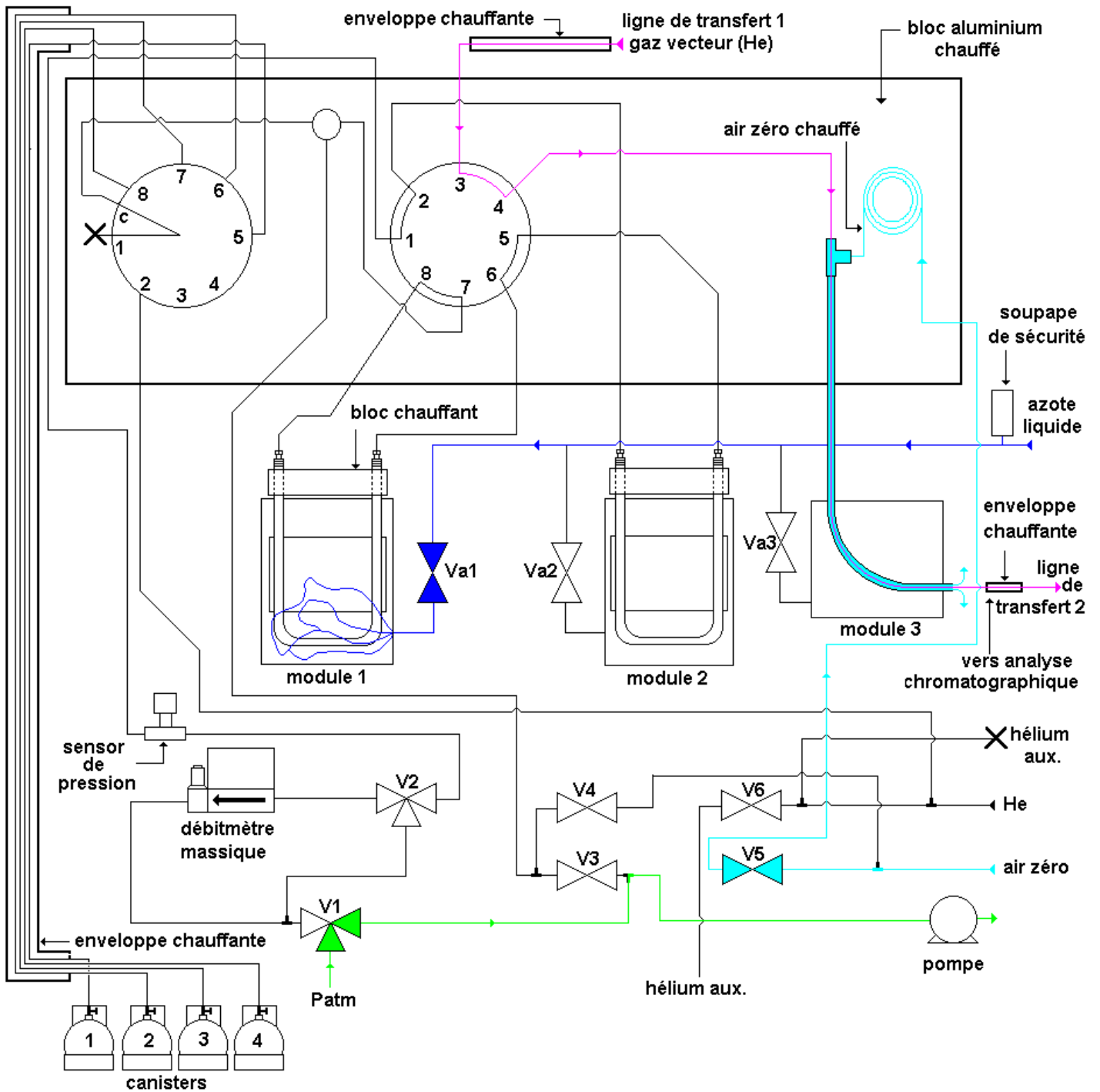


Figure 7 : Refroidissement du module M1 (étape 3)

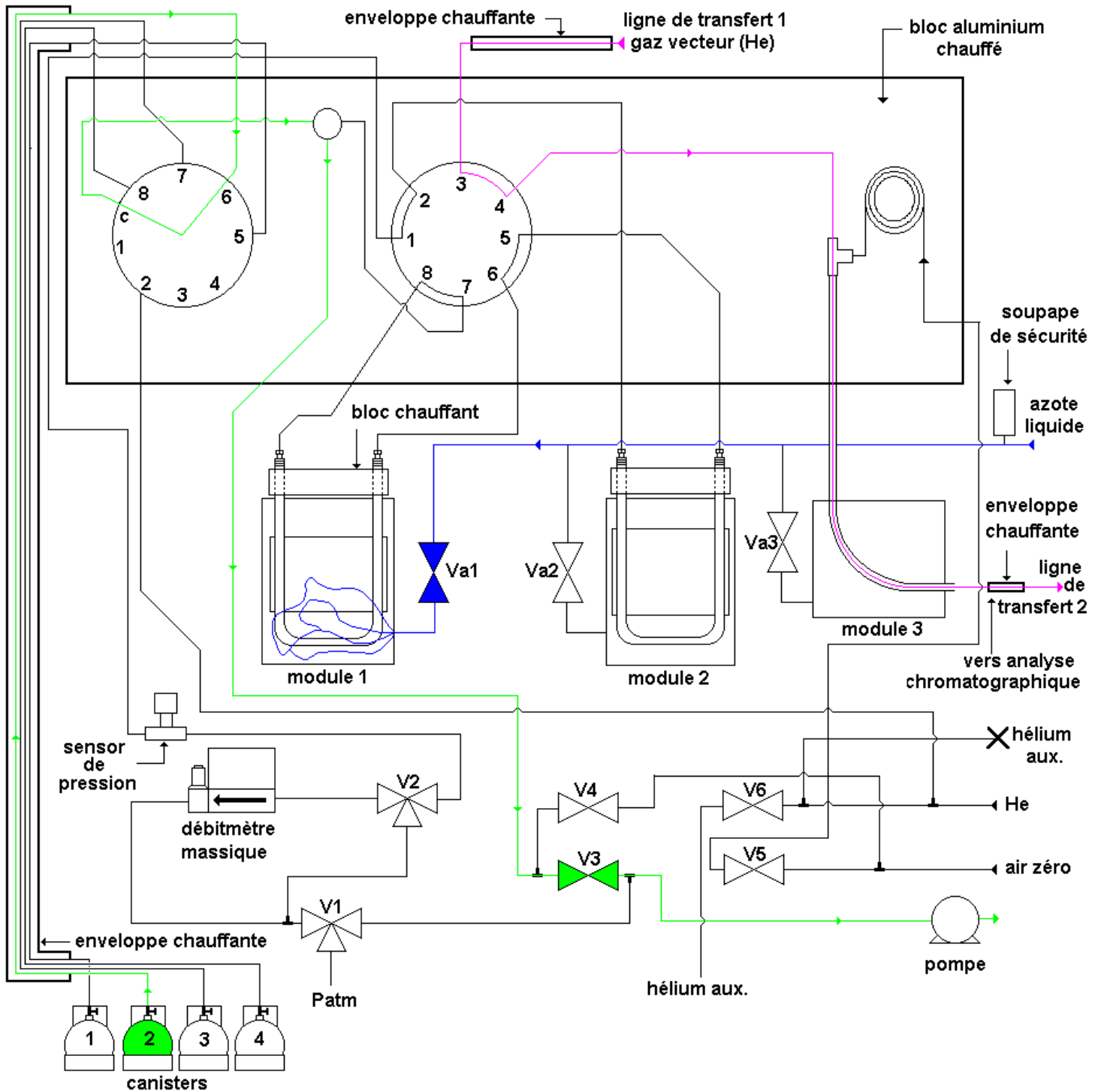


Figure 8 : « Preflush » avec l'échantillon (étape 8)

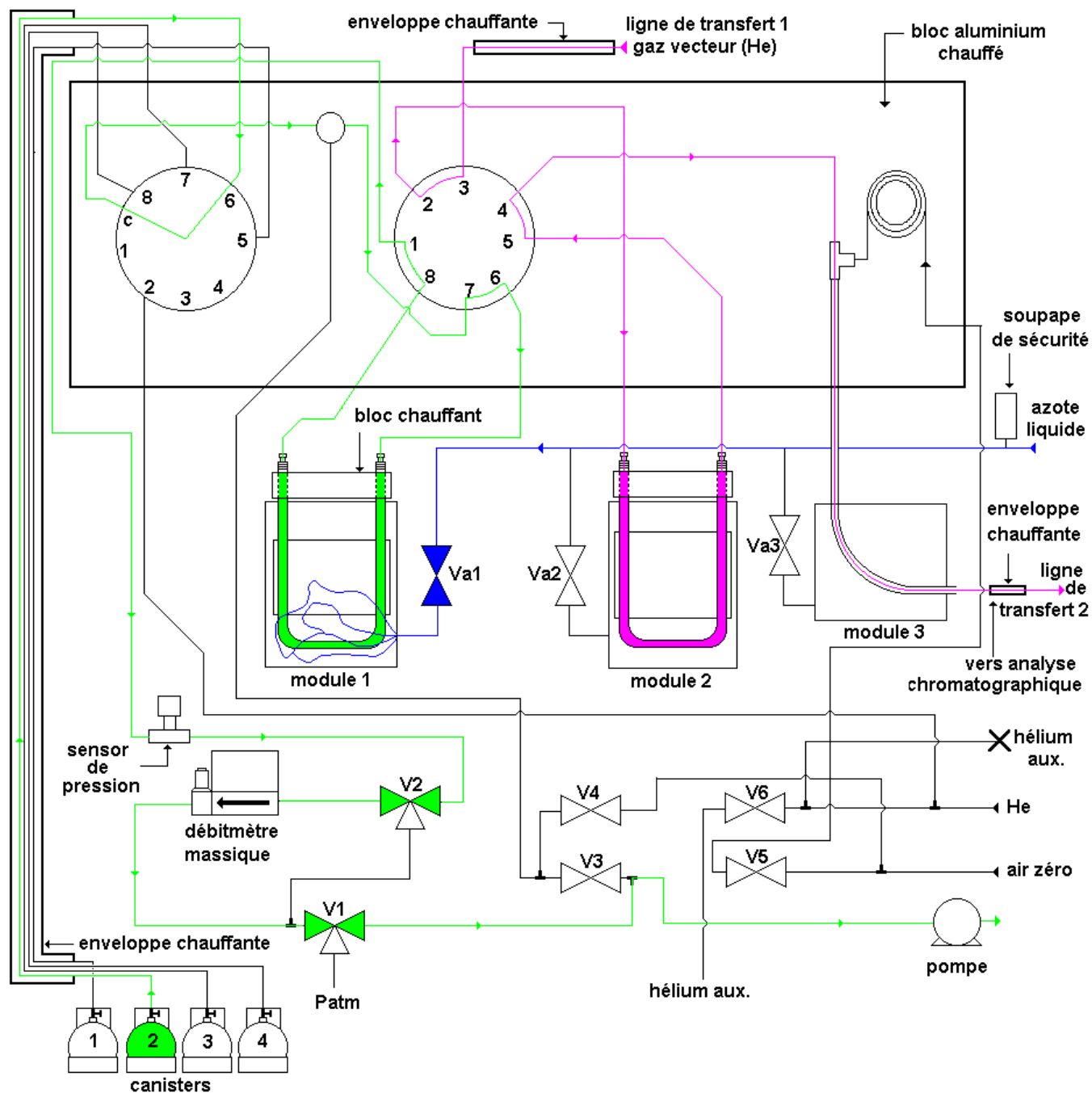


Figure 9 : Prélèvement échantillon (étape 9)

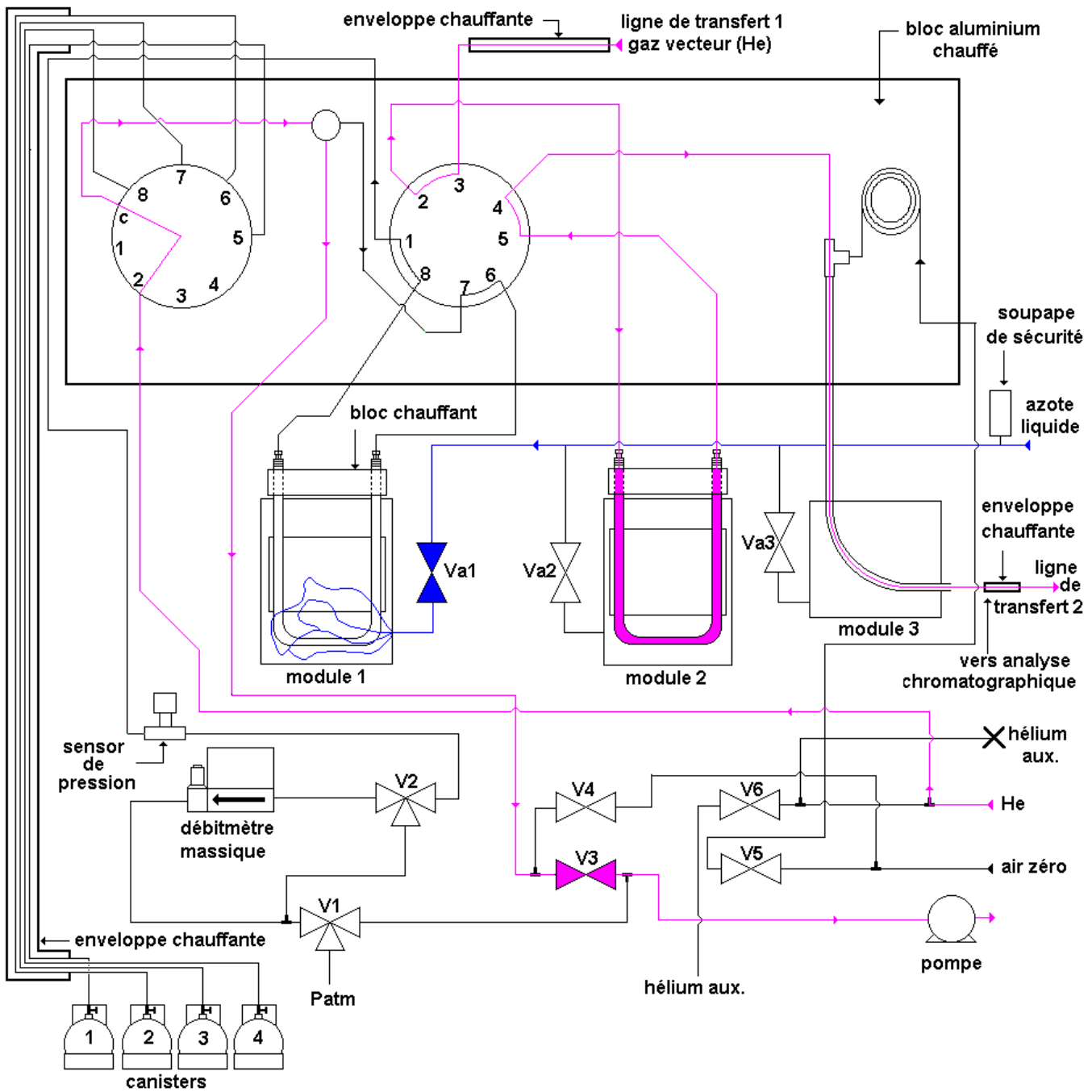


Figure 10 : « Preflush » avec l'hélium (étape 10)

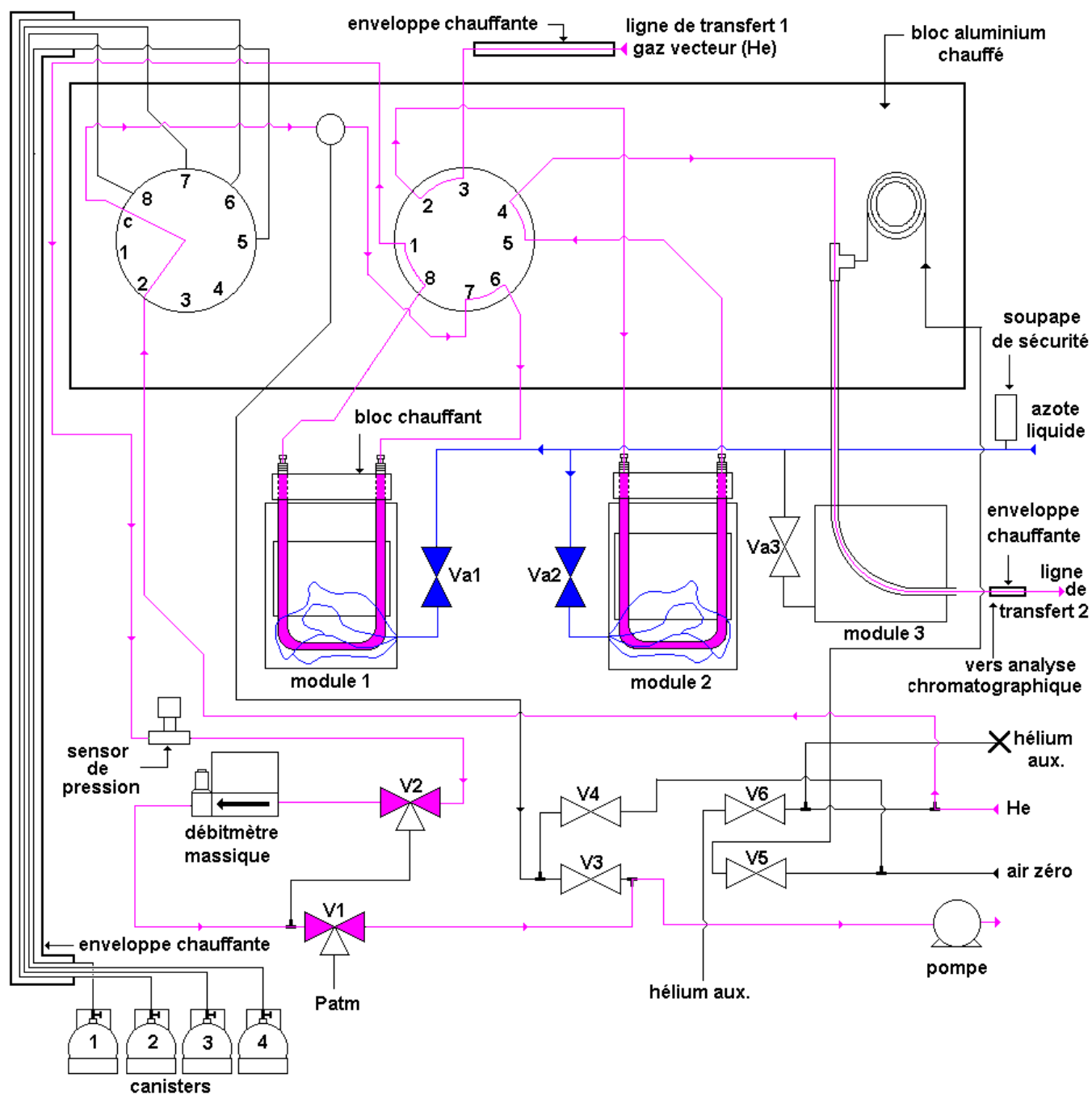


Figure 11 : « Sweep Purge » et refroidissement du module M2 (étape 11)

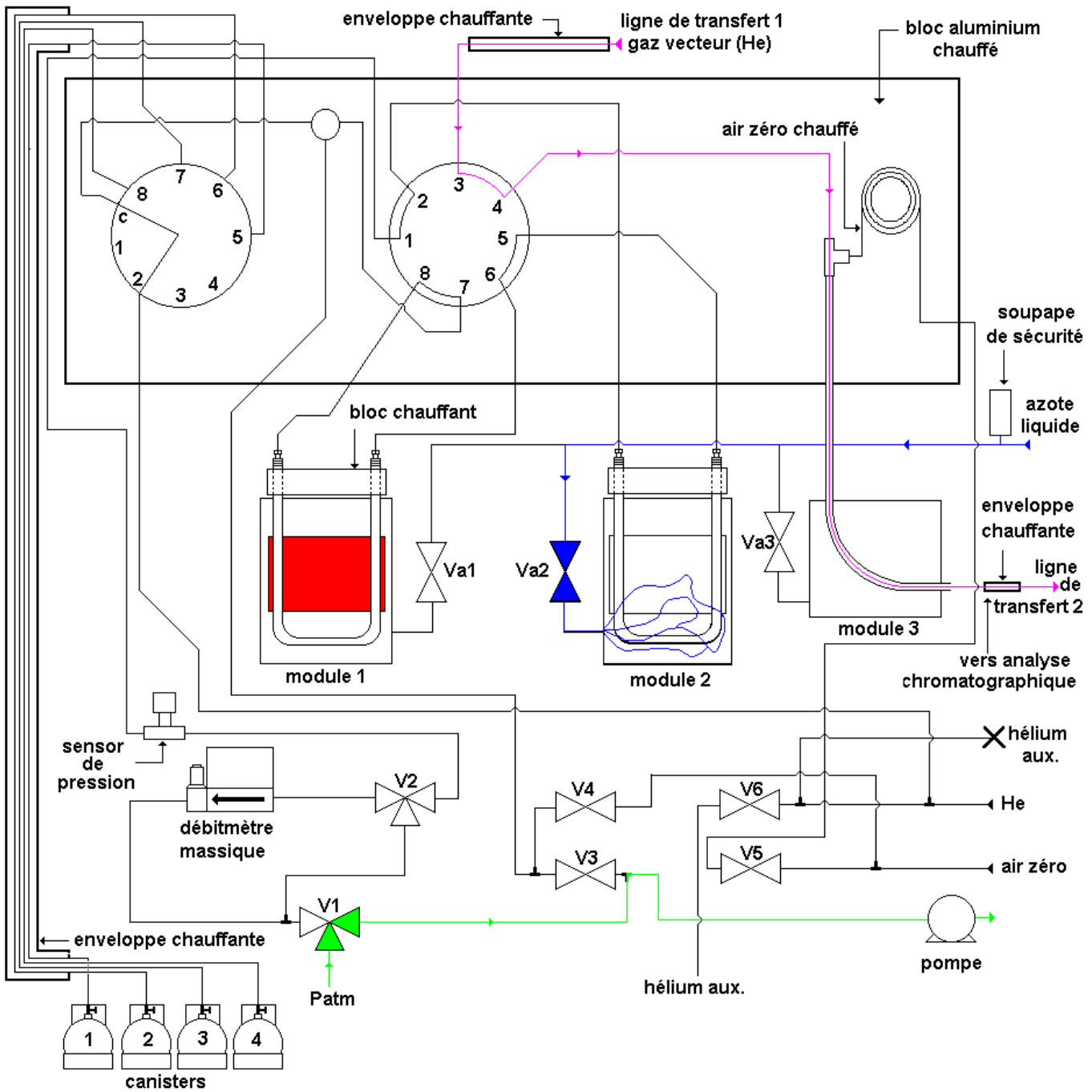


Figure 12 : Pré-réchauffement du Module 1 (étape 12)

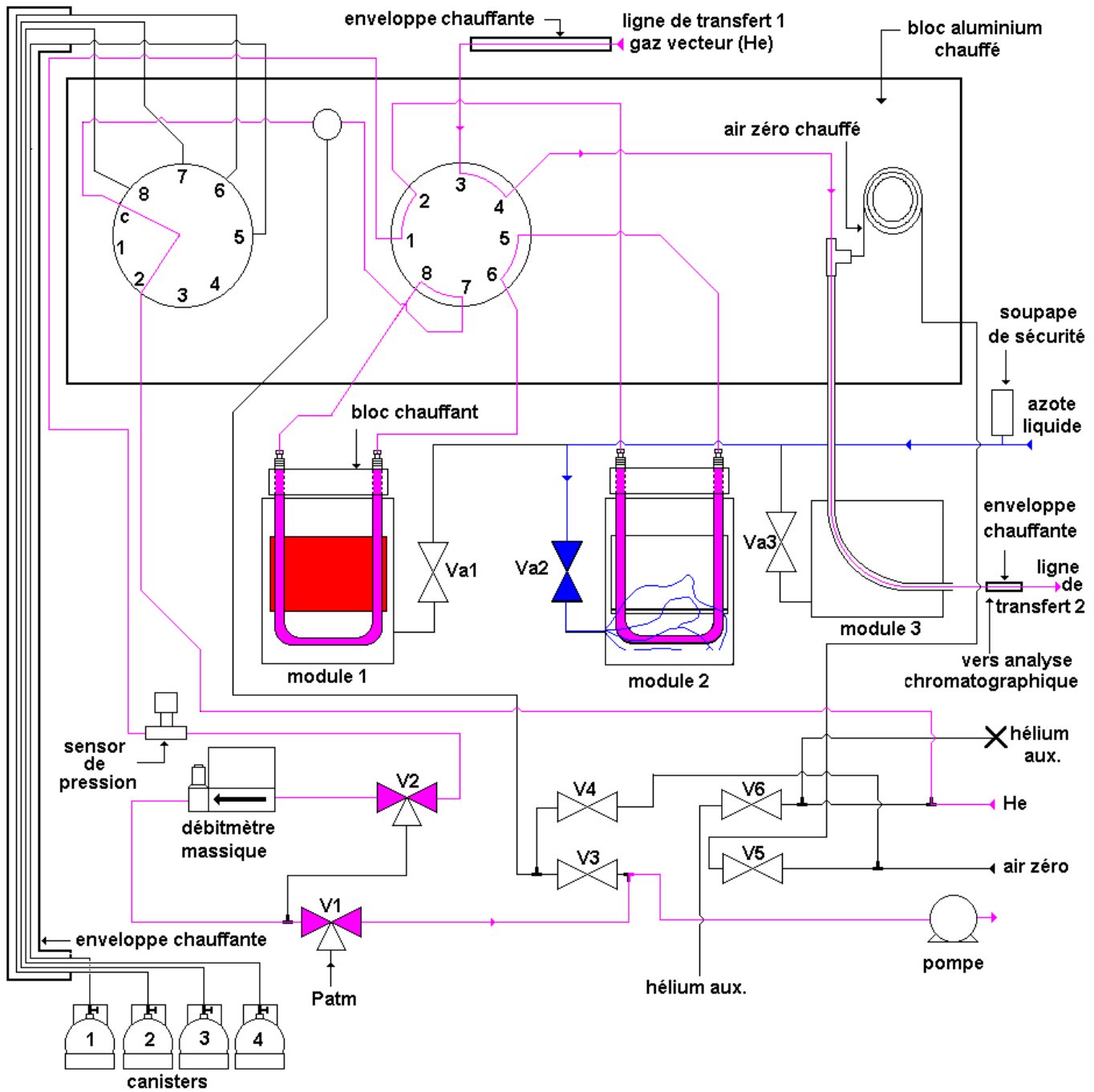


Figure 13 : Transfert du Module 1 vers le Module 2 (étape 13)

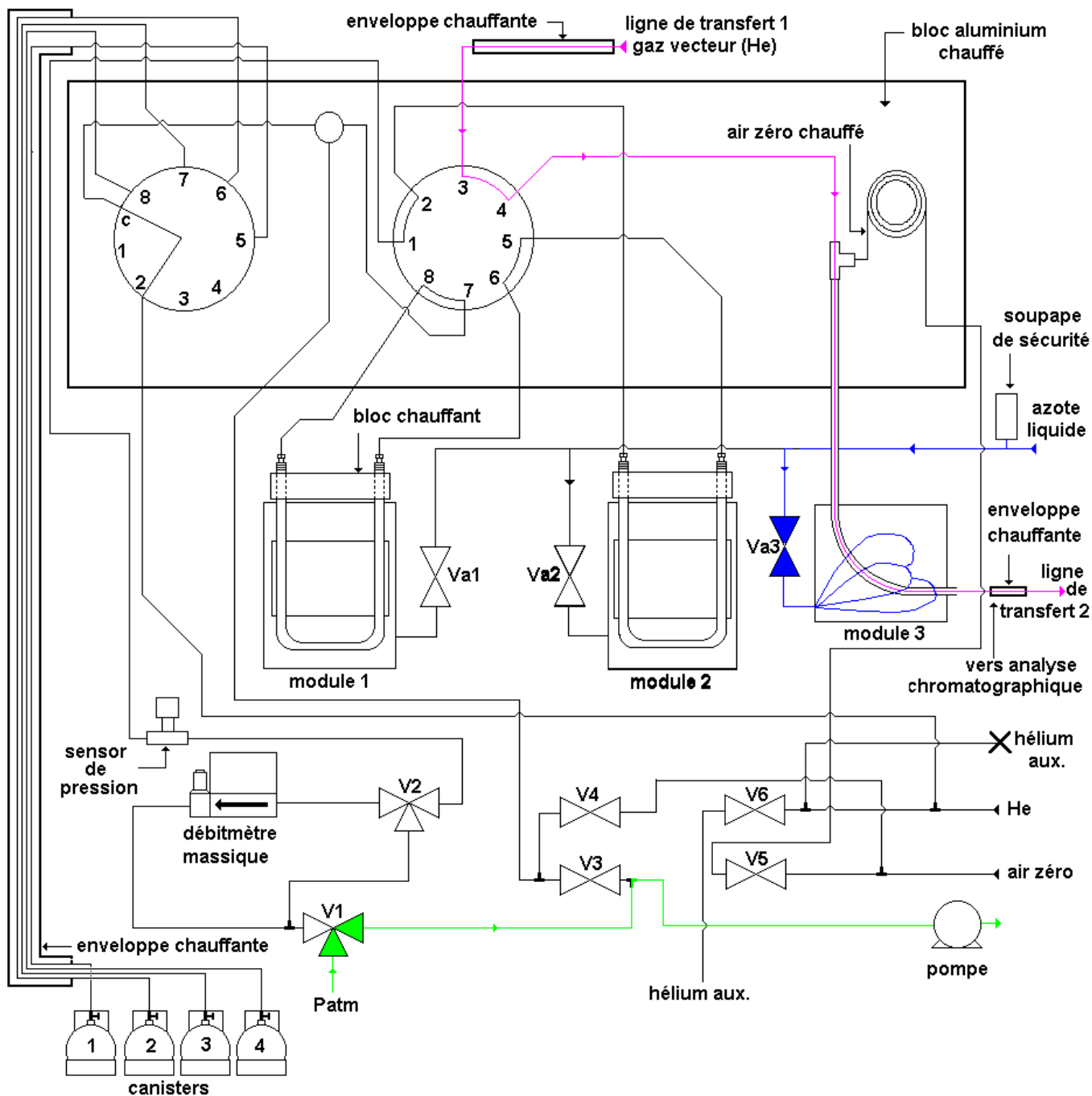


Figure 14 : Refroidissement du Module 3 (étape 15)

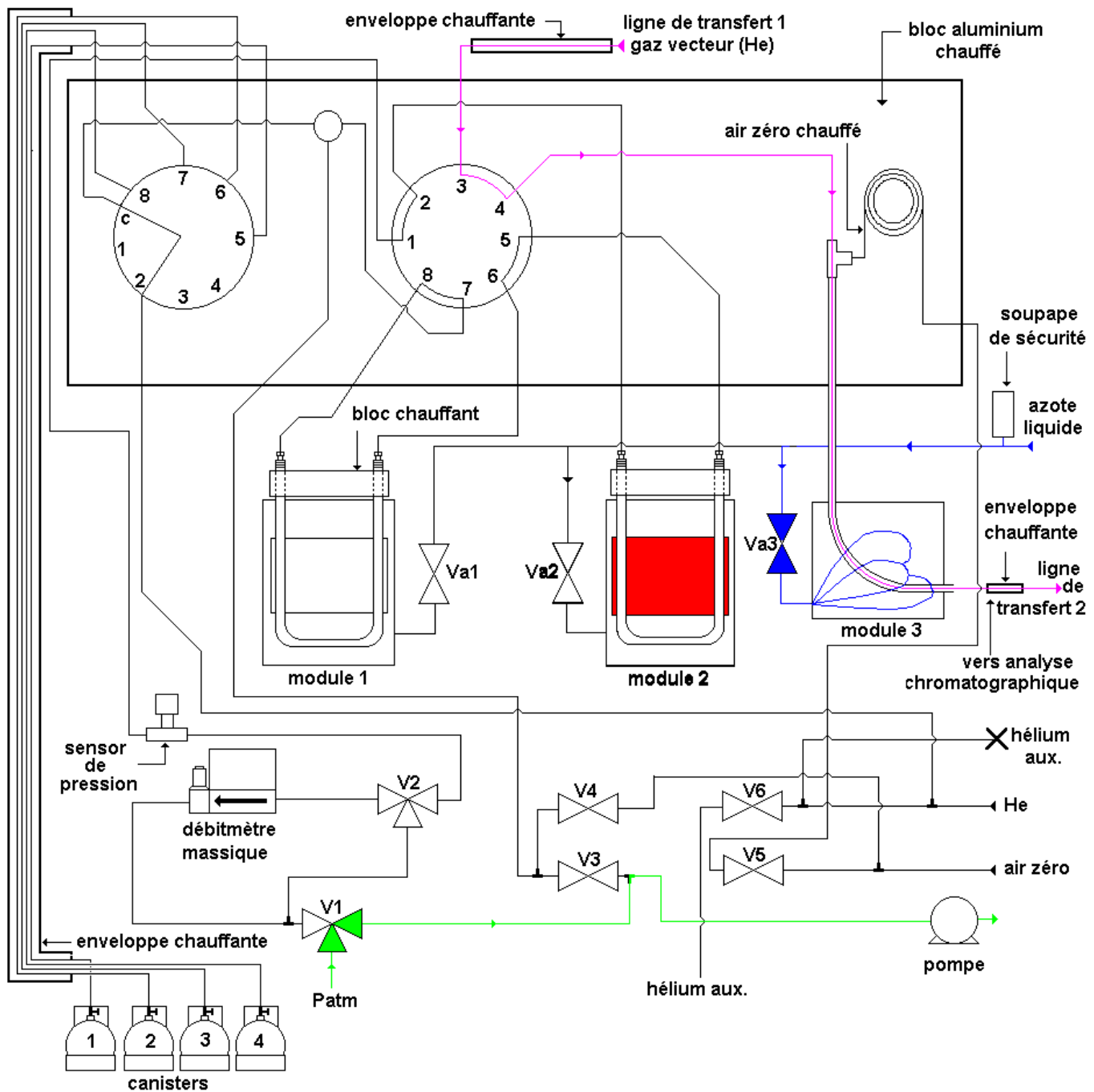


Figure 15 : Pré-réchauffement du Module 2 (étape 16)

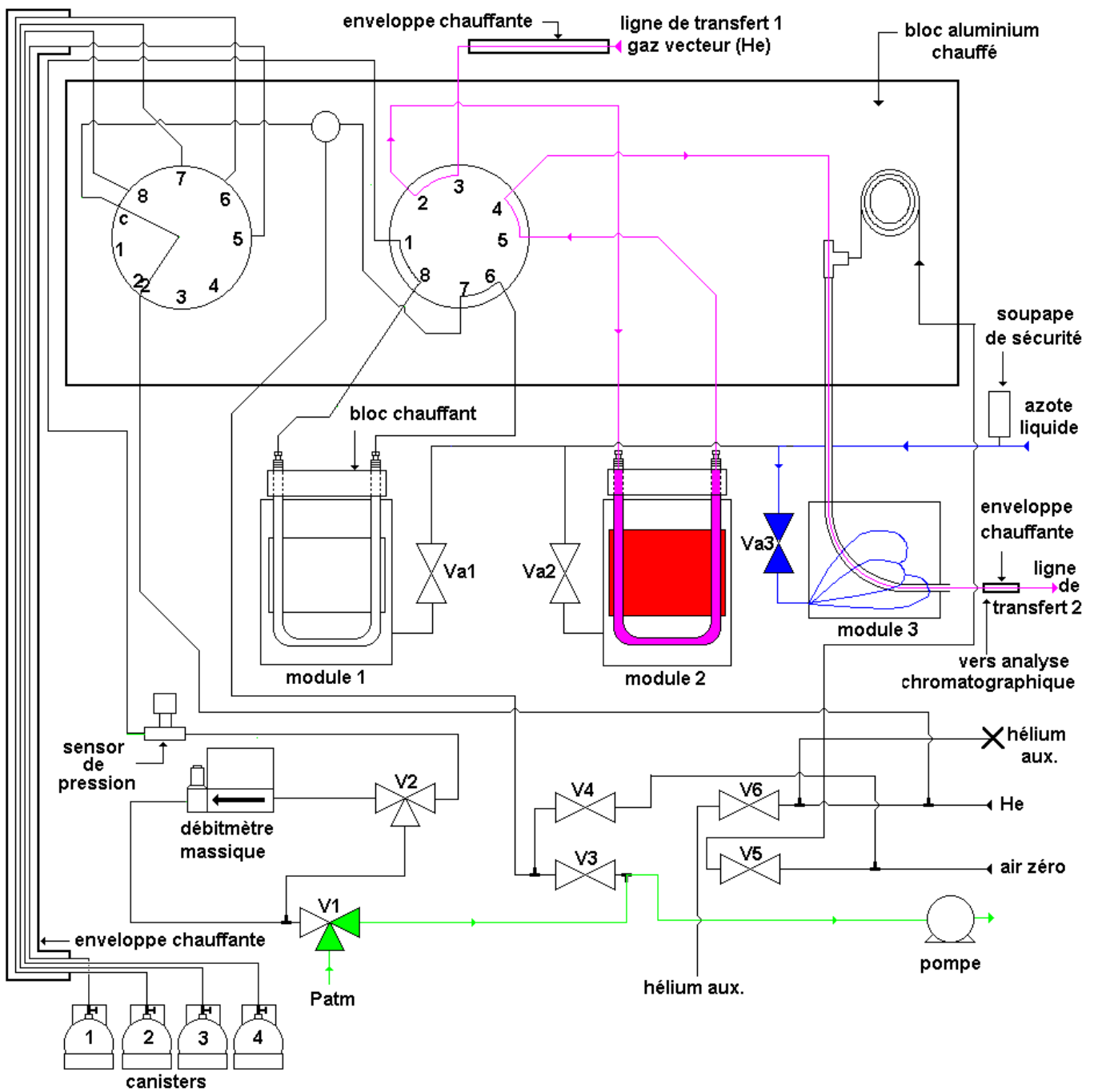


Figure 16 : Transfert du Module 2 vers le Module 3 (étape 17)

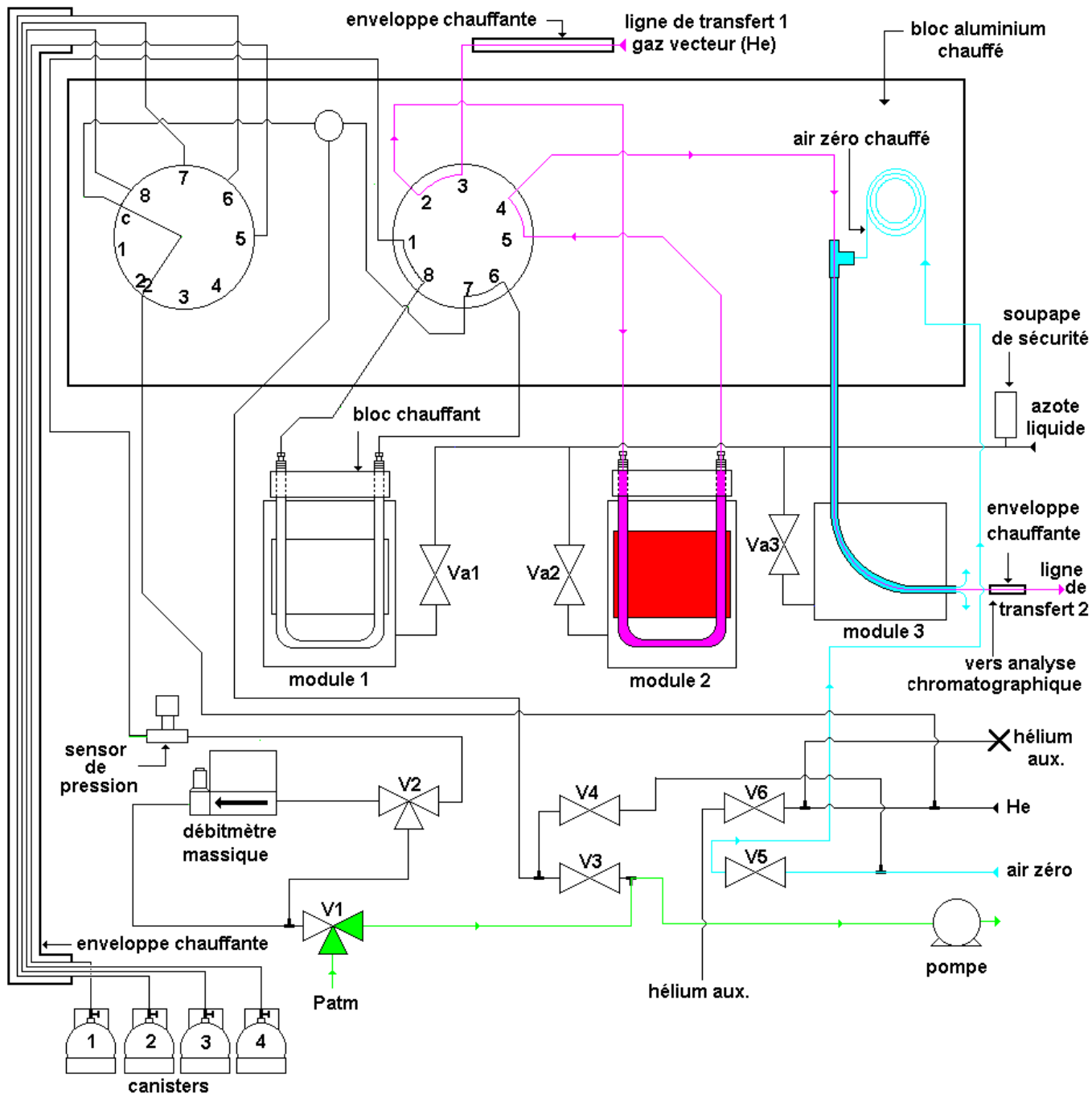


Figure 17 : Injection de l'échantillon et démarrage de l'analyse (étape 18)

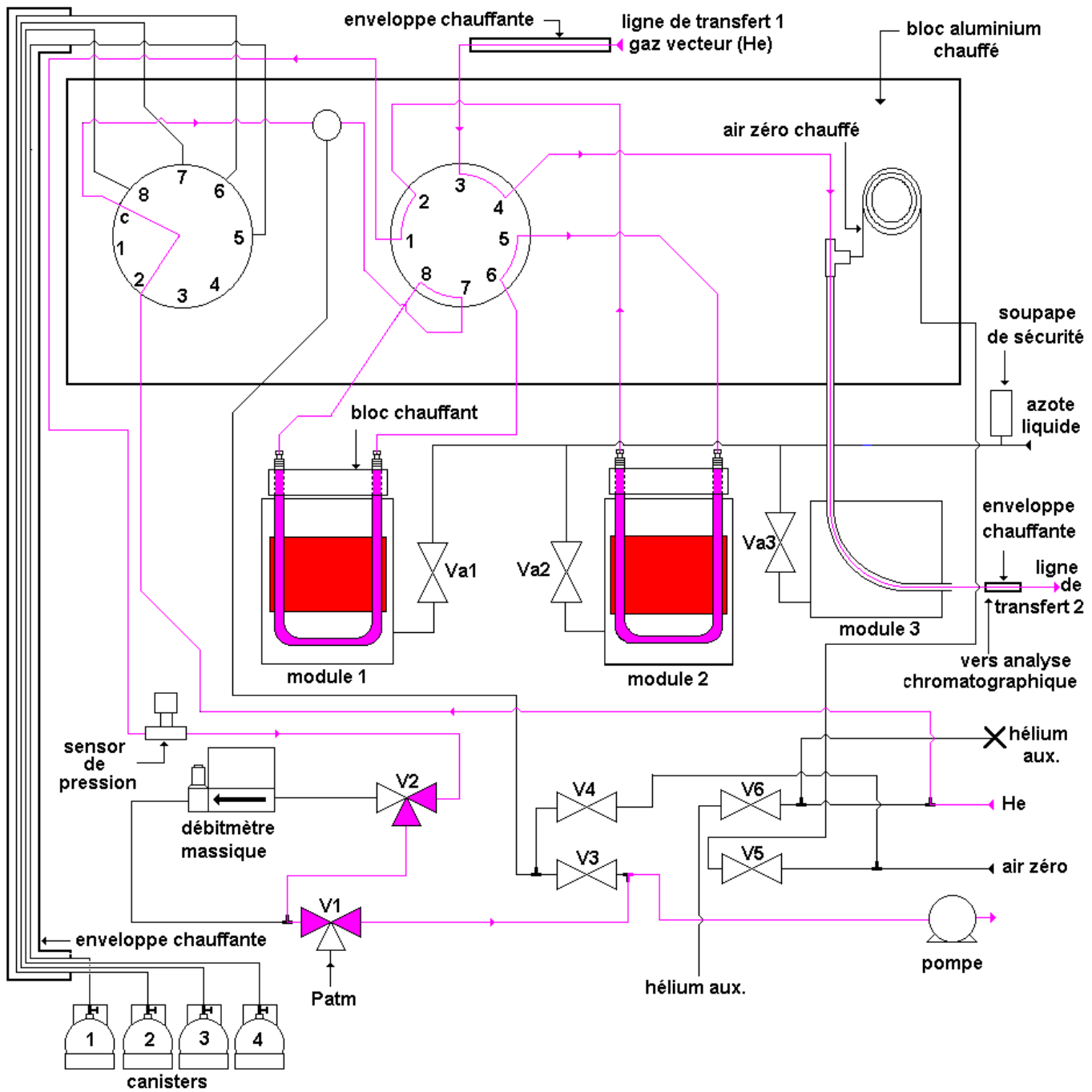


Figure 18 : Nettoyage des Modules 1 et 2 - bakeout (étape 20)

3. –PRECONCENTRATION ET ANALYSE : PRINCIPE DE LA MISE AU POINT

3.1 – Les composés étudiés

Comme cela a été précisé en introduction, la première partie de l'étude a été consacrée à la détermination des conditions de préconcentration et d'analyse adaptées à la mesure des COV hydrocarbonés, ces conditions devant servir de référence pour la suite des opérations.

En fait, sur le plan analytique, nous avons repris la même méthode que celle employée en routine au laboratoire avec les autres analyseurs (VOCAA de Chrompack et ATD 400 de Perkin Elmer). Elle est brièvement décrite par la suite.

Par conséquent, l'essentiel du travail dans cette première partie d'étude, a porté sur le développement et la validation d'une méthode de prélèvement et de préconcentration des COV hydrocarbonés.

Comme il n'existe pas à l'heure actuelle de liste de composés hydrocarbonés faisant l'unanimité parmi les différents acteurs de la réglementation européenne au sujet de la pollution photooxydante, nous avons choisi comme composés à étudier, les 31 COV de la liste établie par un groupe d'expert européen. Ces composés sont regroupés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Liste des composés hydrocarbonés dosés

COV légers		COV lourds	
1	éthane	18	1-hexène
2	éthylène	19	n-hexane
3	propane	20	benzène
4	propène	21	2,2,4-triméthylpentane
5	isobutane	22	n-heptane
6	acétylène	23	toluène
7	n-butane	24	n-octane
8	trans-2-butène	25	éthylbenzène
9	1-butène	26	méta-xylène
10	cis-2-butène	27	para-xylène
11	isopentane	28	ortho-xylène
12	n-pentane	29	1,3,5-triméthylbenzène
13	1,3-butadiène	30	1,2,4-triméthylbenzène
14	trans-2-pentène	31	1,2,3-triméthylbenzène
15	1-pentène		
16	cis-2-pentène		
17	isoprène		

Dans la seconde partie du travail, nous avons cherché à répondre aux objectifs de l'étude : mettre au point sur ce nouvel outil une méthode de préconcentration et d'analyse des composés organiques volatils.

Les composés oxygénés rencontrés dans l'air ambiant appartiennent à diverses familles chimiques. Nous sommes intéressés tout d'abord aux molécules simples présentant une fonction oxygénée et citées dans la littérature pour être couramment mesurées dans l'air ambiant en milieu rural, urbain ou bien industriel ⁽¹⁻²¹⁾.

Tableau 8 : Liste des composés oxygénés étudiés

1		2	
1	formate de méthyle	1	acétone
1	acétate de vinyle	2	cyclohexanone
2	acétate d'éthyle	3	nonanal
3	acétate de propyle	4	méthanol
4	acétate de butyle	5	éthanol
5	éthyl tert-butyl éther (ETBE)	6	propan-1-ol
6	méthyl tert-butyl éther (MTBE)	7	propan-2-ol
7	méthyl tert-amyl éther (TAME)	8	butan-1-ol
9	butan-2-one (methyl ethyl ketone MEK)	9	butan-2-ol
10	3-méthyl butan-2-one (isopropyl methyl ketone)	10	cyclohexanol
11	4-méthyl pentan-2-one (hexone : methyl isobutyl ketone)		
12	hex-5-ène-2-one		
13	hexan-2-one		
14	pentanal		
15	hexanal		
16	heptanal		
17	octanal		

La première liste regroupe les composés pour lesquels une méthode de préconcentration satisfaisante a pu être élaborée tandis que pour les composés de la liste 2, les méthodes de préconcentration développées au laboratoire ne donnent pas des résultats satisfaisants, ou bien il n'a pas été possible de les détecter dans les conditions chromatographiques choisies.

3.2 – Les outils analytiques : description et conditions de fonctionnement

La chaîne analytique se compose donc de deux éléments :

- le préconcentrateur de la société Entech P7100
- le chromatographe de la société Chrompack CP9100

3.3.1 – Chromatographe CP9100 : description et méthodes retenues

Le chromatographe Chrompack CP 9100 a été équipé d'un système de commutation de colonnes capillaires.

Pour rappel, ce système permet de procéder à l'analyse simultanée de COV de volatilités très différentes grâce à un système de commutation de deux colonnes. Les composés très légers, fraction C₂-C₅, sont élués sur la colonne PLOT tandis que la fraction C₆-C₉ est éluée sur la colonne WCOT. Chaque colonne est reliée à un détecteur à ionisation de flamme.

L'intérêt et le principe de la commutation de colonne sont présentés dans le rapport Convention ADEME n°262 0050, rapport n°2 de novembre 1994.

Les méthodes analytiques utilisées sont les suivantes :

Tableau 9 : Méthode chromatographique A

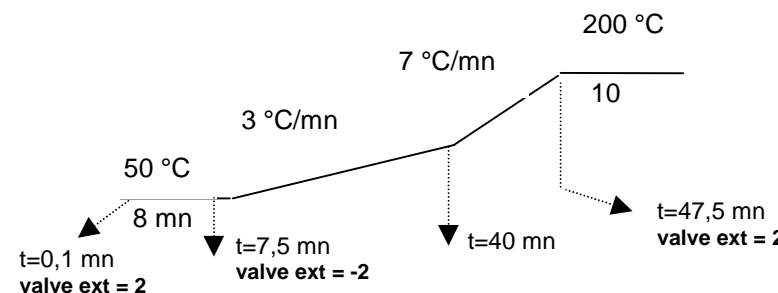
Domaine d'application	Composés Organiques Volatils C ₂ -C ₉ ,												
<p align="center">Séparation chromatographique</p>	<p>Température injecteur = 200 °C</p> <p>Channel A : CP-SIL-5CB 50mx0.32mmx1.2µm débit hélium = 18 ml/min</p> <p>Channel B : PLOT Al₂O₃/KCl 25mx0.32mmx5µm débit hélium = 3 ml/min</p>  <p>P (hélium) = 97,5 – P_{CGA} = 300 – P_{CGB} = 187,5 kPa</p>												
<p align="center">Détection à ionisation de flamme</p>	<p>Température : 250 °C</p> <table border="1" data-bbox="630 1411 1300 1568"> <thead> <tr> <th>ml/min total</th> <th>Channel A</th> <th>Channel B</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>H₂</td> <td>47,3</td> <td>27,5</td> </tr> <tr> <td>Air</td> <td>319</td> <td>312</td> </tr> <tr> <td>N₂</td> <td>50,5</td> <td>33,2</td> </tr> </tbody> </table>	ml/min total	Channel A	Channel B	H ₂	47,3	27,5	Air	319	312	N ₂	50,5	33,2
ml/min total	Channel A	Channel B											
H ₂	47,3	27,5											
Air	319	312											
N ₂	50,5	33,2											

Tableau 10 : Méthode chromatographique B

Domaine d'application	Composés Organiques Volatils C ₂ -C ₉ ,
Séparation chromatographique	<p>Température injecteur = 200 °C</p> <p>Channel A : CP-SIL-5CB 50mx0.32mmx1.2µm débit hélium = 18 ml/min</p> <p>Channel B : PLOT Al₂O₃/KCl 25mx0.32mmx5µm débit hélium = 3 ml/min</p> <p>P (hélium) = 97,5 – P_{CGA} = 300 – P_{CGB} = 187,5 kPa</p>

Tableau 11 : Méthode chromatographique C

Domaine d'application	Composés Organiques Volatils C ₂ -C ₉ ,
Séparation chromatographique	<p>Température injecteur = 200 °C</p> <p>Channel A : CP-SIL-5CB 50mx0.32mmx1.2µm débit hélium = 18 ml/min</p> <p>Channel B : PLOT Al₂O₃/KCl 25mx0.32mmx5µm débit hélium = 3 ml/min</p> <p>P (hélium) = 97,5 – P_{CGA} = 300 – P_{CGB} = 187,5 kPa</p>

3.3.2 – Préconcentrateur P7100 : description et méthodes retenues

La description du préconcentrateur et de son fonctionnement a fait l'objet d'un chapitre spécifique : chapitre 2.

Pour rappel, voici le principe de fonctionnement du préconcentrateur :

1. l'échantillon est prélevé au travers du premier piège " Module 1 ". Ensuite, ce piège peut être chauffé de manière très douce jusqu'à la température désirée : étape de " Preheat " où aucun balayage de gaz vecteur n'a lieu.
2. puis thermodésorption sous balayage qui assure le transfert des composés organiques vers le piège, " Module 2 ". Une étape de " Preheat " peut être envisagée après cette étape.
3. ensuite thermodésorption sous balayage du Module 2 : transfert des composés vers le " Module 3 ", refroidi au préalable à très basse température.
4. enfin injection chromatographique par thermodésorption des composés piégés sur le Module 3.

Les consignes pour ces différentes opérations sont regroupées dans un fichier et définissent une méthode. Les méthodes retenues après les essais de mise au point sont les suivantes :

Tableau 12 : Méthode de préconcentration 1

Etape	Nature de l'opération	Les paramètres
1	Attente avant démarrage préconcentration	Ligne de transfert 1 et 2 = 75 °C Ligne de prélèvement = 80 °C
3/15	Refroidissement piège M1/M3	Piège M1 = - 120 °C piège M3 = - 200 °C
8/19	Préparation du système pour le prélèvement	Durée préflush = 30 sec
9	Prélèvement de l'échantillon	Volume = 360 ml débit = 100 ml/mn
10	Préparation du système pour Sweep Purge	Durée de préflush = 10 sec
11	Sweep Purge et refroidissement M2	Volume = 30 ml débit = 50 ml/mn Piège M2 = -50 °C
12	Pré-réchauffement de M1	T°C de « Preheat » = 10 °C
13	Thermodésorption et transfert vers M2	T°C désorption de M1 = 30 °C Volume = 50 ml débit = 10 ml/mn
17	Thermodésorption et transfert vers M3	T°C désorption de M2 = 200 °C Durée de transfert = 1,5 mn Durée supplémentaire de transfert = 4 mn
18	Injection – thermodésorption M3	T°C « Valve Heater Block » = 120 °C Durée injection = 4 mn
20	Nettoyage – Bake Out	T°C désorption de M1/M2 = 190 °C Durée = 5 mn
21	Attente pour le prochain prélèvement	Durée = 50 mn

Tableau 13 : Méthode de préconcentration 2

Etape	Nature de l'opération	Les paramètres
1	Attente avant démarrage préconcentration	Ligne de transfert 1 et 2 = 75 °C Ligne de prélèvement = 80 °C
3/15	Refroidissement piège M1/M3	Piège M1 = - 120 °C piège M3 = - 200 °C
8/19	Préparation du système pour le prélèvement	Durée préflush = 30 sec
9	Prélèvement de l'échantillon	Volume = 360 ml débit = 100 ml/mn
10	Préparation du système pour Sweep Purge	Durée de préflush = 10 sec
11	Sweep Purge et refroidissement M2	Volume = 30 ml débit = 50 ml/mn Piège M2 = -10 °C
12/16	Pré-réchauffement de M1/M2	T°C de « Preheat » = 10 °C
13	Thermodésorption et transfert vers M2	T°C désorption de M1 = 30 °C Volume = 50 ml débit = 10 ml/mn
17	Thermodésorption et transfert vers M3	T°C désorption de M2 = 200 °C Durée de transfert = 1,5 mn Durée supplémentaire de transfert = 4 mn
18	Injection – thermodésorption M3	T°C « Valve Heater Block » = 120 °C Durée injection = 4 mn
20	Nettoyage – Bake Out	T°C désorption de M1/M2 = 190 °C Durée = 5 mn
21	Attente pour le prochain prélèvement	Durée = 50 mn

3.3 – La démarche de mise au point de la méthode de préconcentration des COV hydrocarbonés

Pour les COV hydrocarbonés l'essentiel du travail a porté sur la mise au point de la méthode de préconcentration avec le préconcentrateur P7100 de Entech. En effet sur le plan analytique, la méthode A qui est utilisée couramment au laboratoire, a été retenue car elle donne des résultats satisfaisants.

Les critères de mise au point et de sélection de la méthode de préconcentration ont été les suivants :

Tableau 14 : Critères de mise au point

Séparation chromatographique	→ voir figures 19, 20, 21
Répétabilité de la réponse analyseur	→ $CV^1_{\max} = \pm 3 \%$ sur 3 essais minimum
Efficacité de restitution des composés	→ analyse d'un échantillon suivie d'un « blanc de préconcentrateur »

Les performances chromatographiques d'une colonne, efficacité et résolution, dépendent bien sûr des propriétés physico-chimiques de cette colonne. Par ailleurs, il faut que la nature chimique de la phase stationnaire de la colonne soit adaptée à celle des composés étudiés.

La méthode chromatographique retenue pour ce travail au niveau des COV hydrocarbonés est la même que celle qui est utilisée dans les autres analyseurs du laboratoire.

Un autre paramètre est susceptible d'avoir un impact sur les performances chromatographiques : il s'agit du mode d'injection. Pour obtenir de bons résultats, l'injection des composés doit être en effet très brève dans le temps.

Dans notre étude, le préconcentrateur sert d'injecteur d'où la nécessité d'obtenir les meilleures conditions de fonctionnement pour cet outil. L'injection a lieu en fait après plusieurs étapes de transfert de l'échantillon entre différents pièges. Le risque encouru par un tel procédé est d'atteindre les limites de perçage du piège final lors de la dernière étape de piégeage.

Par conséquent, le premier critère de sélection parmi les méthodes de prélèvement et de préconcentration, fut l'obtention d'un chromatogramme parfaitement résolu pour l'ensemble des composés étudiés, en prenant comme référence les chromatogrammes obtenus sur l'analyseur Chrompack, appelé également VOCAA (voir figures 19, 20, 21).

Le deuxième critère de mise au point concernait la répétabilité des résultats, exprimée sous forme de coefficient de variation des aires chromatographiques et déterminée sur un minimum de 3 essais. Compte tenu des performances de l'analyseur Chrompack VOCAA, la valeur limite admise dans l'étude présente, a été fixée à $\pm 3\%$.

Le troisième critère de sélection a été la détermination de l'efficacité de restitution des composés. Le but était de s'assurer de l'injection quantitative des composés piégés dans le préconcentrateur.

Pour cela, deux essais successifs sont réalisés. Dans le premier, un étalon est analysé avec une légère modification du protocole de préconcentration dans lequel l'étape 20 de nettoyage est éliminée. Dans le second essai, aucun prélèvement n'est réalisé et le balayage de « Sweep Purge » est omis, cette étape peut être identifiée comme un « blanc de préconcentrateur ».

Enfin, lorsqu'une méthode de préconcentration était considérée comme satisfaisante, nous avons vérifié par des tests comparatifs sur des mélanges en milieu

¹ CV = coefficient de variation

sec et en milieu humide, que l'humidité n'avait pas d'influence sur le piégeage et la restitution des molécules.

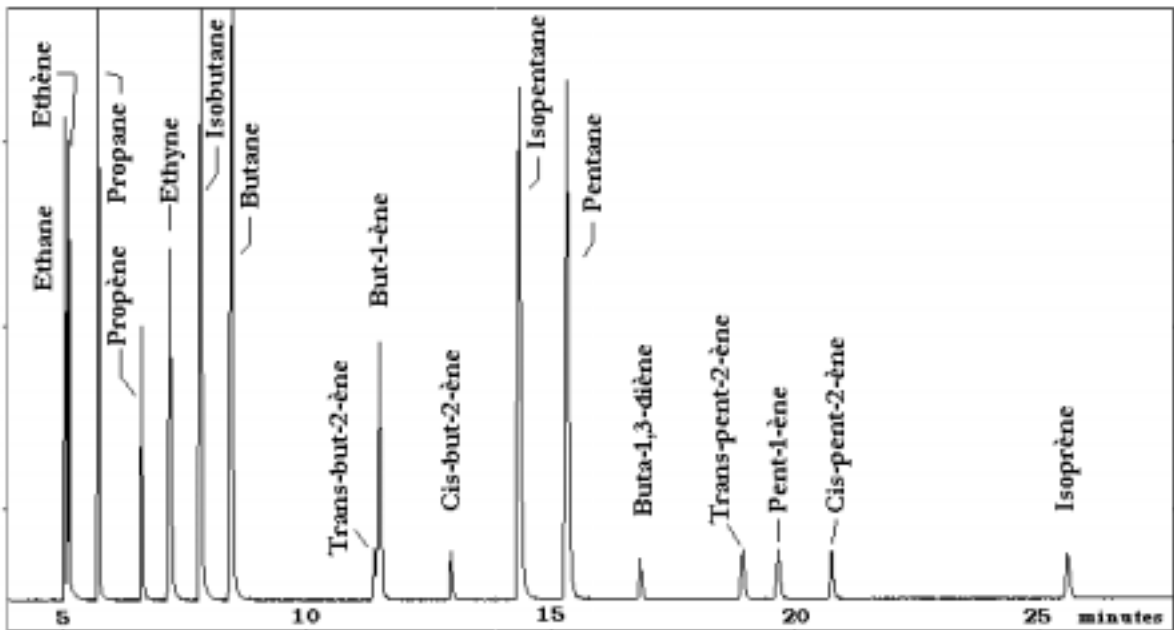


Figure 19 : Séparation des COV légers – chromatogramme de référence

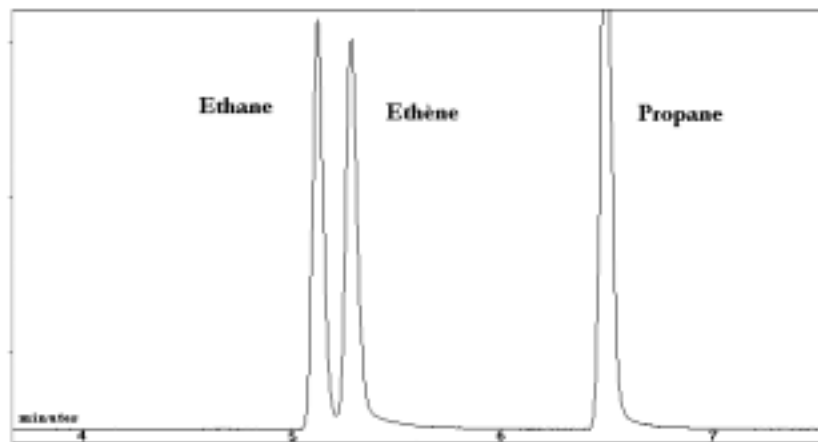


Figure 20 : Cas de l'éthane, de l'éthène et du propane

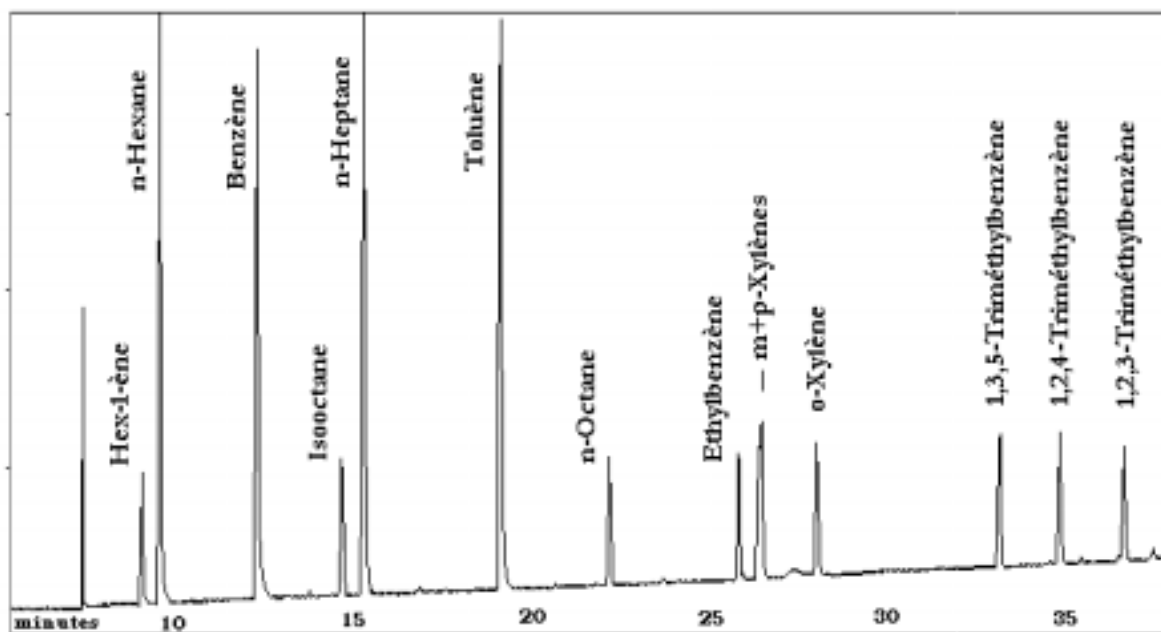


Figure 21 : Séparation des COV lourds - chromatogramme de référence

3.4 – La démarche de mise au point de la méthode de préconcentration des COV oxygénés

Pour les composés oxygénés, deux aspects ont été examinés de manière indépendante : l'analyse chromatographique et la préconcentration.

Sur le plan chromatographique, différentes programmations de température ont été testées dont en premier lieu la programmation utilisée pour les composés hydrocarbonés. L'objectif était de limiter les cas de co-élution entre les composés oxygénés mais également pour obtenir de bonnes séparations entre les molécules hydrocarbonées et oxygénées.

Pour réaliser ces essais, il a été nécessaire d'installer dans le four chromatographique une électrovanne pilotant l'arrivée d'azote liquide et permettant alors d'introduire de faibles températures initiales dans la programmation de température.

La mise au point d'une méthode de préconcentration adaptée à la nature polaire des composés oxygénés, a été réalisée à partir de celle qui avait été mise au point pour les polluants hydrocarbonés.

Les critères de sélection sont donnés dans le tableau suivant et concernent surtout l'allure des pics chromatographiques ainsi que la reproductibilité des mesures.

Tableau 15 : Critères de sélection

Allure des pics chromatographiques	→ obtenir des pics gaussiens
Répétabilité de la réponse analyseur	→ $CV^2_{\max} = \pm 3 \%$ sur 3 essais minimum
Reproductibilité des mesures entre essais en milieu sec et milieu humide	→ $CV_{\max} = \pm 3 \%$ sur 3 essais minimum

4. – MISE AU POINT DE LA METHODE DE PRECONCENTRATION : COV HYDROCARBONES

4.1 – Déroulement des essais

Pour commencer la mise au point de la méthode de prélèvement et de préconcentration des composés hydrocarbonés, nous nous sommes inspirés des méthodes développées et conseillées par la société Entech pour nos applications analytiques.

Trois méthodes ont été mises en application. Elles figurent dans le recueil des méthodes de Entech (p 9.9, p 9.11, p 9.15) et sont présentées en annexe 1.

D'après nos résultats, elles ne conviennent pas pour les composés légers : une mauvaise élution chromatographique est observée pour ces composés. Ceci est dû vraisemblablement à des problèmes de perçages sur les pièges car les températures de piégeage préconisées sont insuffisantes.

Sont donnés à titre d'exemple, les chromatogrammes obtenus pour l'analyse d'étalons contenant 31 COV hydrocarbonés de C₂ à C₉ dans ces cas là (figures 22, 23, 24). En superposition, se trouve le chromatogramme de référence.

Nous observons bien que pour les composés présentant une grande volatilité tels que l'éthane, l'éthène et l'éthyne, les pics sont mal résolus et sont déformés.

En prenant appui sur les méthodes préconisées par Entech, un certain nombre de paramètres ont été alors modifiés pour arriver au résultat attendu. Le résumé du travail effectué ainsi qu'un rappel des conditions retenues de manière définitive sont présentés dans le tableau 16.

² CV = coefficient de variation

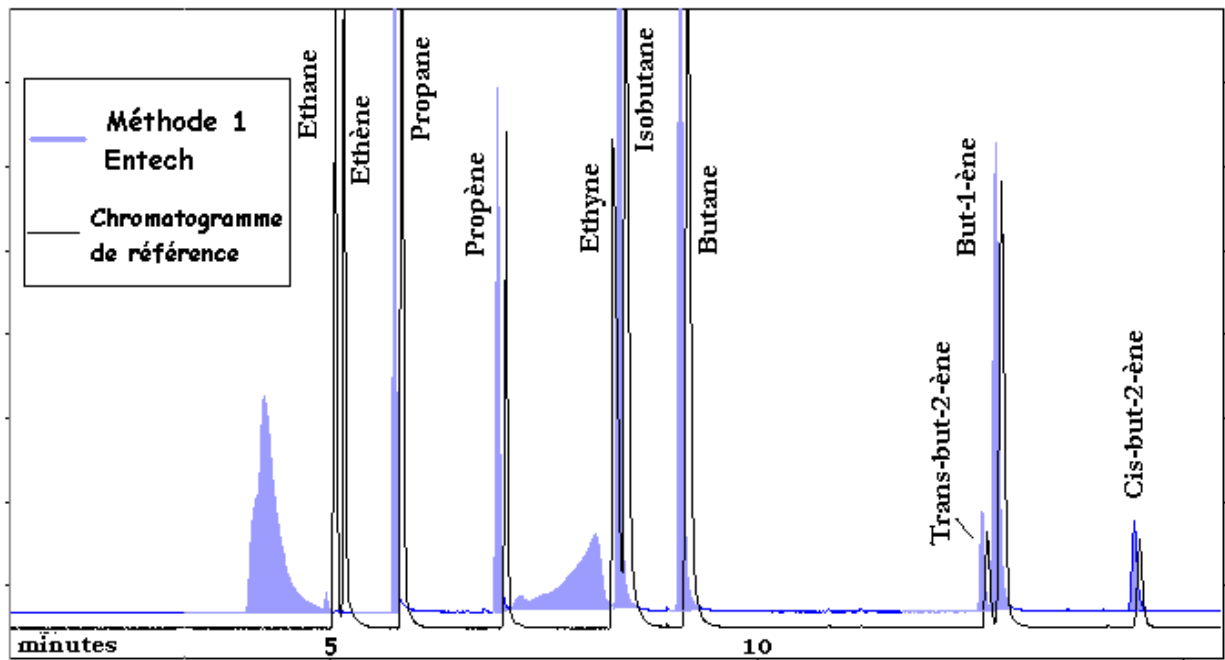


Figure 22 : Chromatogramme obtenu avec la méthode 1 de Entech comparé au chromatogramme de référence

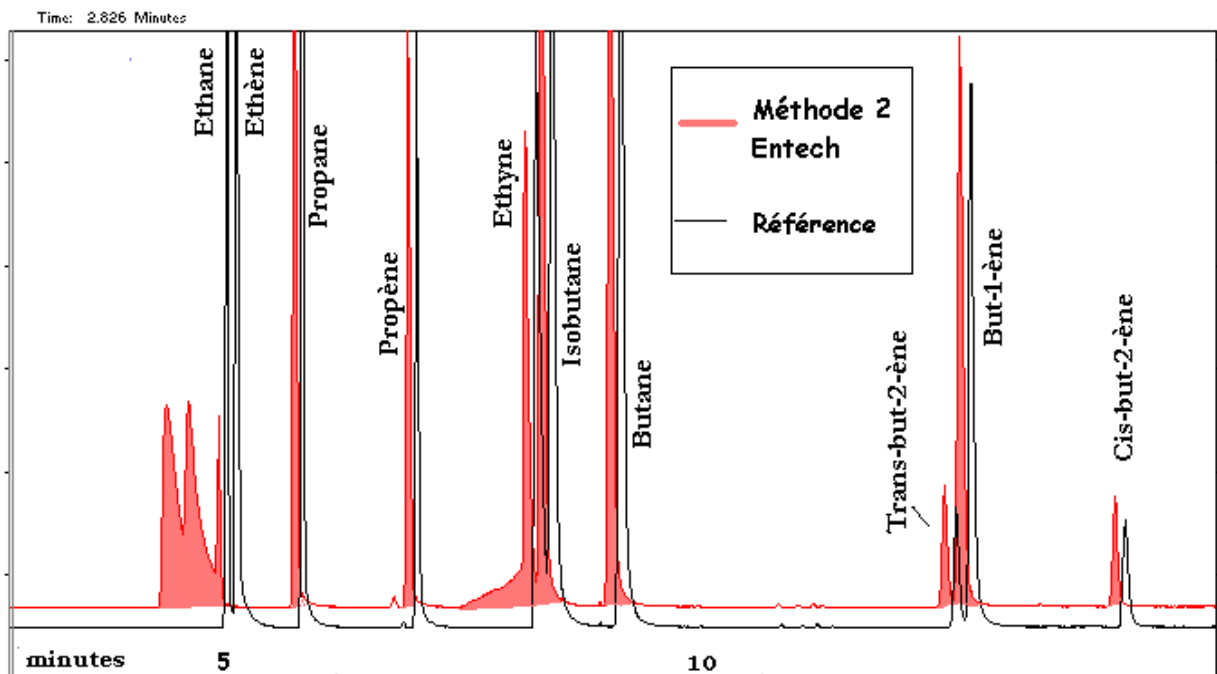


Figure 23 : Chromatogramme obtenu avec la méthode 2 de Entech comparé au chromatogramme de référence

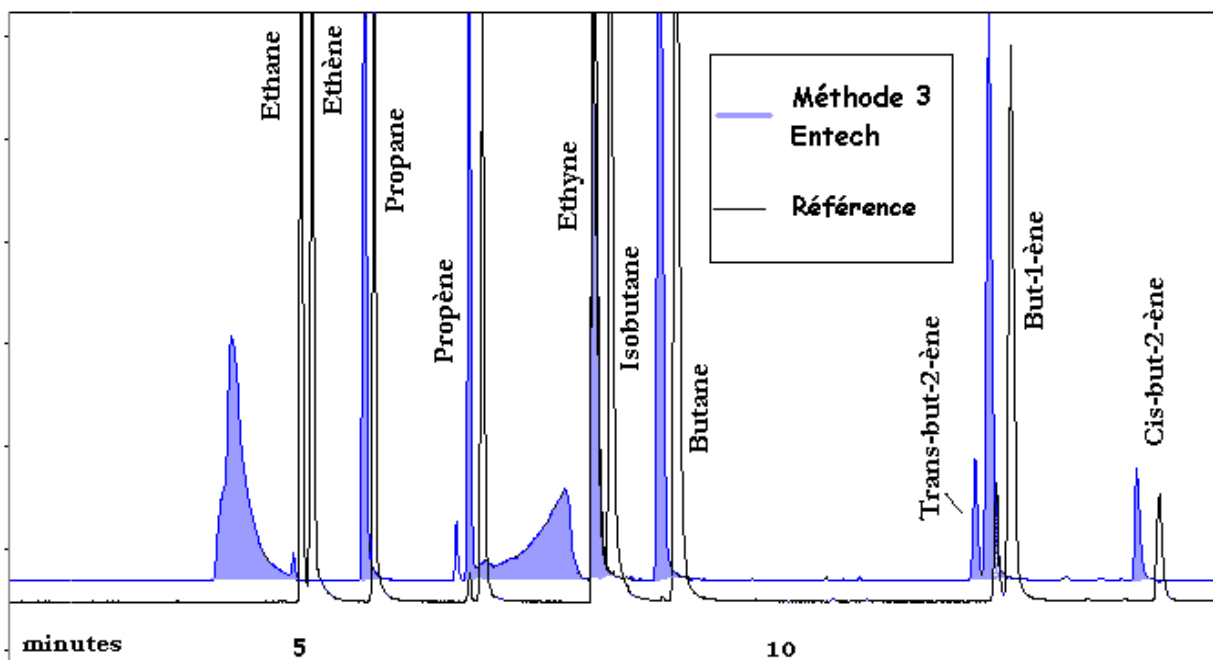


Figure 24 : Chromatogramme obtenu avec la méthode 3 de Entech comparé au chromatogramme de référence

Tableau 16 : Liste des facteurs pris en compte pour la mise au point

Point examiné	Paramètre étudié	Valeur retenue	Facteur d'impact / Influence sur
M1	Température de refroidissement : -190 °C → - 80 °C	- 100 °C	Pression échantillon / répétabilité
M1	Nature du piège : billes de verre → billes de verre + Tenax	Billes de verre + Tenax	Température / piégeage des composés
M2	Température de refroidissement : - 80 °C → - 30 °C	- 50 °C	Co-polluants (CO ₂) / piégeage des composés
M3	Température de refroidissement : - 160 °C → - 200 °C ³	- 200 °C	Injection et élution des composés
M3	Température d'injection : liée à la température du « Heater Valve Block » : 100 °C → 120 °C	120 °C	Injection des composés – dans ces conditions température M3 ↗ 70 °C
Transfert M1-M2	Volume et débit de transfert	50 ml à 10 ml/mn	La rétention des composés sur M2
Transfert M2-M3	Durée : 2,5 mn → 1 mn	1,5 mn	Rétention sur M3 / élution des composés
Etape 11	Volume et débit de balayage He	30 ml à 50 ml/mn	Refroidissement de M2 avant « Preheat » de M1

De cette mise au point, nous soulignerons les faits marquants suivants :

³ Consigne programmée

- ☛ Température de M1 – Nature du piège : ce paramètre conditionne le prélèvement car une température trop forte ne permettrait pas de piéger efficacement les composés les plus volatils et une température trop faible pose des problèmes de reproductibilité au niveau du volume prélevé.

En effet, à faible température, un phénomène de condensation de l'oxygène contenu dans l'air peut se produire et induire alors des variations de volume prélevé.

Ces variations deviennent significatives lorsque la pression de l'échantillon est élevée. Ainsi des fluctuations de la réponse de l'analyseur atteignant des valeurs de l'ordre de 10 à 20 % pour l'ensemble des molécules, ont été observées au cours de séries d'analyses.

A partir du moment où le piège M1 a été modifié au profit d'un piège mixte comprenant des billes de verre et un adsorbant, le Tenax, il a été possible d'augmenter la température de piégeage. Les améliorations suivantes ont eu lieu :

- un effet de la pression plus limité (écarts inférieurs à 5 %)
- un piégeage satisfaisant de l'ensemble des composés et en particulier des molécules les plus volatiles

- ☛ Température de M2 : pour ce paramètre, il a fallu trouver un compromis entre la rétention des composés organiques volatils et l'élimination de co-polluants tels que le dioxyde de carbone ou les oxydes d'azote qui ont été retenus sur le premier piège.

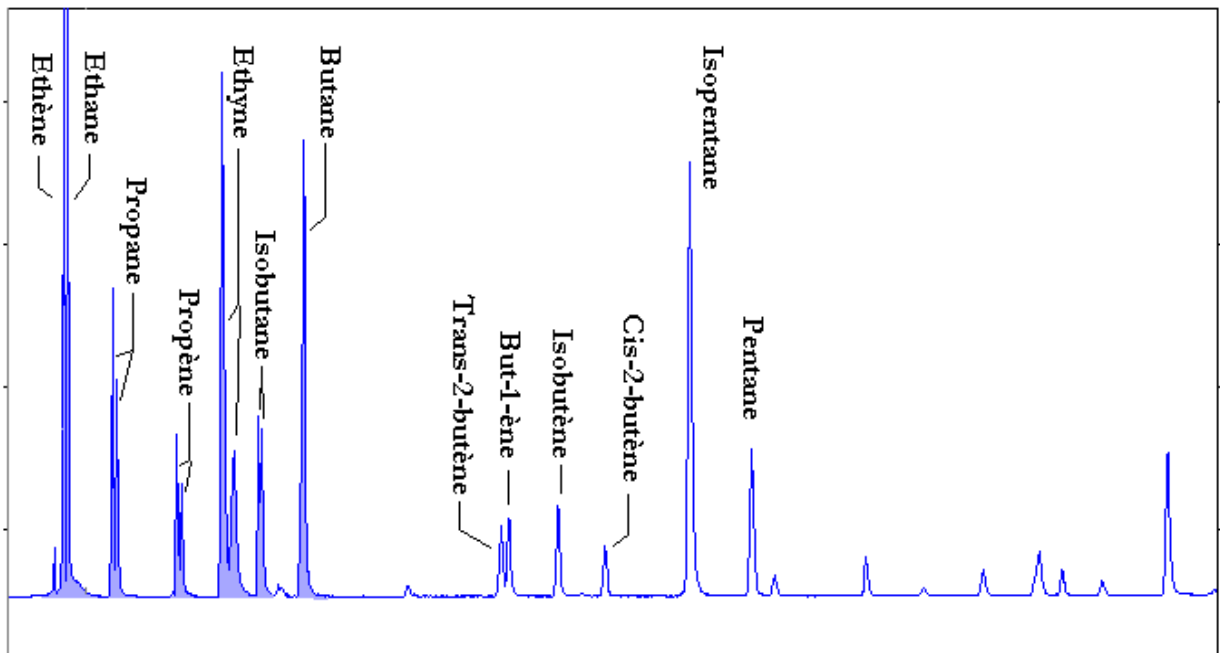
Le piégeage de co-polluants est susceptible d'entraîner des perturbations au niveau de la qualité de l'analyse des composés organiques volatils. Les chromatogrammes obtenus peuvent alors présenter une allure voisine de celui de la figure 25 suivante (analyse d'un prélèvement d'air ambiant effectué à Douai) :

Cette perturbation se traduit par un dédoublement des pics pour les molécules de propane, propène, éthyne, isobutane et de manière moins marquée pour le butane. En ce qui concerne l'éthane et l'éthène une perte de produit est enregistrée ainsi qu'une inversion de l'ordre de sortie de ces deux composés.

Une température de piégeage de - 50 °C pour le module M2 permet de répondre aux deux contraintes citées précédemment. Une température plus importante conduit à une moins bonne rétention des molécules les plus volatiles.

- ☛ Température de M3 : pour une bonne rétention des molécules à l'intérieur de ce piège constitué d'un tube capillaire vide, la température adéquate est celle obtenue dans le système avec la consigne de température maximale.

Il s'avère d'autre part que l'efficacité de piégeage du module est tributaire du système d'alimentation en azote liquide (ranger de 25 l, ranger de 120 l ou plus conséquent). Il faut adapter la consigne en fonction de la puissance de refroidissement que permet le système d'alimentation.



**Figure 25 : Chromatogramme d'un prélèvement ambiant :
problème au niveau du piège M2**

L'écueil à éviter pour les molécules les plus volatils est la remontée en température du piège au cours de la régulation de la température. Lorsque le système se positionne dans la configuration « admission d'azote liquide pour atteindre la température de consigne », pendant un laps de temps, le réfrigérant introduit peut être sous forme gazeuse et à une température plus élevée.

D'ores et déjà nous pouvons indiquer que cet instrument manque de robustesse⁴ sur ce plan.

4.2 – Validation de la méthode : principe

La reconnaissance de la méthode qui vient d'être développée pour la préconcentration des COV hydrocarbonés, passe par une mesure fiable de ses performances. Les outils permettant de répondre au but fixé, relèvent des techniques de métrologie :

- la fidélité de la méthode : répétabilité et reproductibilité, carte de contrôle
- l'efficacité d'extraction de la méthode et la qualité des blancs, volume de perçage
- l'effet de la pression d'échantillon et l'effet de l'humidité sur la fidélité de la réponse
- la linéarité de la réponse en fonction de la concentration
- les limites de détection et de quantification

4.3 – Fidélité de la méthode

La fidélité est l'aptitude d'un instrument à donner des indications très voisines lors du même type de mesure. La répétabilité exprime la fidélité lorsque les mêmes

⁴ Capacité d'une méthode à rendre des résultats exacts en présence de faibles changements de conditions expérimentales susceptibles de se produire dans l'utilisation de cette procédure.

conditions opératoires sont appliquées sur un court laps de temps tandis que la reproductibilité mesure l'étroitesse de l'accord entre les résultats de mesures effectuées dans des conditions variables.

Pour déterminer ces paramètres de répétabilité et de reproductibilité lorsque plusieurs séries d'analyses ont été effectuées, notamment à partir d'analyses d'étalon non dilué, nous avons utilisé comme outil l'analyse de la variance, outil présenté dans divers ouvrages ⁽²²⁻²⁴⁾.

Quand une seule série de mesure est disponible comme c'est le cas des analyses d'étalon dilué, le calcul de la répétabilité est effectué à partir de l'écart type de la distribution des résultats.

Et avant de commencer ces tests, un test de normalité est nécessaire pour s'assurer qu'une série de mesures suit la loi normale ce qui nous autorisera à appliquer certains outils statistiques tels que le calcul de l'intervalle de confiance.

4.3.1 – Test de normalité

En chromatographie il n'est pas possible d'effectuer en une journée plus de 10 – 12 mesures. Par conséquent le test de Shapiro-Wilk est employé pour la recherche de la loi statistique ⁽²⁵⁾.

Deux séries d'analyses ont été sur deux étalons constitués de 31 COV de concentration comprise entre 1 et 10 ppbv. Les résultats suivent une loi normale si la fonction discriminante W , calculée à partir de ces résultats, est comprise dans une fourchette de valeurs W_p donnée par les tables. Le risque d'erreur pris en compte est $\alpha = 2 \%$ (voir annexe 2).

Les résultats sont présentés dans le tableau 17.

A l'exception de l'éthène et du 1,2,3 triméthylbenzène, on constate que les valeurs expérimentales de W sont comprises dans l'intervalle donné par la théorie. Pour 1,2,3 triméthylbenzène, une analyse donne une valeur d'aire surestimée en raison de problème de co-élution avec des composés parasites mal élués. Pour l'éthène, une analyse donne une valeur d'aire plus forte de 3% ce qui est raisonnable et ce qui laisse supposer que la série de résultats est toutefois normale.

Avec une probabilité de 98 %, l'hypothèse de normalité pour les distributions des résultats est retenue.

Il faut savoir que la mesure de nombreux phénomènes physiques et chimiques suit la loi normale.

Tableau 17 : Résultats du test de normalité

	Etalon 15346		Etalon 15280	
	W	Wp	W	Wp
Ethane	0,908	0,73 - 0,988	0,953	0,781 - 0,986
Ethène	0,893		0,586	
Propane	0,918		0,994	
Propène	0,897		0,911	
Ethyne	0,929		0,976	
Isobutane	0,870		0,906	
Butane	0,945		0,831	
T2 Butène	0,946		0,963	
1 Butène	0,956		0,978	
C2 Butène	0,918		0,823	
Isopentane	0,831		0,981	
Pentane	0,860		0,966	
1,3 Butadiène	0,876		0,935	
T2 Pentène	0,929		0,902	
1 Pentène	0,942		0,894	
C2 Pentène	0,877		0,860	
Isoprène	0,882		0,923	
1 Hexène	0,861		0,957	
n Hexane	0,921		0,952	
Benzène	0,922		0,966	
Isooctane	0,907		0,885	
n Heptane	0,960		0,952	
Toluène	0,874		0,911	
Octane	0,985		0,939	
Ethylbenzène	0,931		0,889	
m+p Xylène	0,930		0,939	
O Xylène	0,915		0,926	
3,5 Triméthylbenzène	0,955		0,975	
2,4 Triméthylbenzène	0,719		0,894	
2,3 Triméthylbenzène	0,479		0,919	

4.3.2 – Répétabilité

L'étalon employé pour cette étude de répétabilité est fourni par la société Air Liquide et est composé d'un mélange de 31 COV dont les concentrations sont comprises entre 10 et 1 ppbv. Le détail de ses caractéristiques est donné en annexe 3.

L'analyse de la variance a donc été utilisé lorsque plusieurs séries d'analyses ont été réalisées pour un même niveau de concentration. Ceci a été réalisé lorsque l'étalon est directement connecté au préconcentrateur.

Les résultats sont présentés dans le tableau 18 et pour 4 analyses minimum par série sont calculés (voir annexe 4 : calculs d'analyse de variance) :

- s_r : répétabilité en unité d'aire chromatographique
- CVr : Coefficient de variation en %
- r : limite de répétabilité en unité d'aire chromatographique

Dès lors qu'un étalonnage est réalisé il est possible de convertir les paramètres s_r et r en unité de concentration.

D'autres essais ont été entrepris en diluant l'étalon par mélange avec de l'air pur, afin d'étudier des échantillons faiblement concentrés. Dans ce cas, une seule série

d'analyses a été réalisée à chaque niveau de concentration. La répétabilité, s_r est estimée par l'écart type des résultats.

Tableau 18 : Répétabilité de la méthode – analyse de la variance

Composé	concentration ppb	écart type répétabilité s_r	coeff var répétabilité CV_r %	limite répétabilité
éthane	10,7	731	0,73	2070
éthylène	10,8	817	0,73	2311
propane	10,7	942	0,58	2665
propène	5,3	575	0,78	1629
acétylène	10,8	2606	2,19	7375
isobutane	10,7	2650	1,23	7501
butane	10,7	4124	1,92	11672
trans-2-butène	1,1	388	1,85	1099
1-butène	5,3	2963	2,66	8400
cis-2-butène	1,1	575	2,65	1626
isopentane	10,9	4475	1,67	12665
pentane	10,9	1410	0,53	3990
1,3-butadiène	1,1	479	2,34	1355
trans-2-pentène	1,1	155	0,59	440
1-pentène	1,1	241	0,89	681
cis-2-pentène	1,1	152	0,58	432
isoprène	1,1	177	0,68	500
1-hexène	1,1	224	0,74	635
hexane	5,4	673	0,43	1909
benzène	5,4	623	0,40	1762
isooctane	1,1	198	0,47	560
heptane	5,4	669	0,38	1892
toluène	5,4	1061	0,59	3003
octane	1,1	728	1,77	2060
éthylbenzène	1,1	331	0,85	938
para + méta xylène	2,2	617	0,79	1745
ortho xylène	1,1	364	0,93	1030
1,3,5 triméthyl benzène	1,1	377	0,94	1068
1,2,4 triméthyl benzène	1,1	923	2,29	2612
1,2,3 triméthyl benzène	1	475	1,34	1343

L'ensemble des résultats en fonction de la concentration des composés est donné dans le tableau 19.

Tableau 19 : Répétabilité de la méthode – ensemble des résultats

Composé	teneur	Coefficient de variation %						
		10 ppb	5 ppb	1 ppb	0.500 ppb	0,100 ppb	0,050 ppb	0,010 ppb
éthane		0,73	0,39	0,66	0,51	1,27		
éthylène		0,73	0,52	1,14	1,29	2,43		
propane		0,58	0,30	1,22	0,70	1,78		
propène			0,78	1,02	1,09	1,59 / 2,07		
acétylène		2,18	5,04	1,13	2,36	6,92		
isobutane		1,23	2,99	0,95	0,86	1,78		
butane		1,92	0,33	0,78	0,99	4,51		
trans-2-butène				1,85	1,26	1,70	3,29	5,87
1-butène			2,66	1,60	1,33	1,11 / 1,85		
cis-2-butène				2,65	1,50	1,89	5,27	6,59
isopentane		1,67	0,40	0,79	1,19	1,32		
pentane		0,53	0,47	0,77	0,77	1,88		
1,3-butadiène				2,34	1,11	0,85	4,57	9,36
trans-2-pentène				0,59	0,60	3,07	4,61	5,30
1-pentène				0,89	1,10	3,11	8,46	13,72
cis-2-pentène				0,58	0,89	1,54	3,72	8,33
isoprène				0,68	0,51	2,44	4,46	10,53
1-hexène				0,74	0,51	1,15	1,75	7,16
hexane			0,43	0,47	0,85	0,80 / 1,42		
benzène			0,39	1,00	1,39	3,19 / 2,93		
isooctane				0,47	0,64	1,99	3,07	5,03
heptane			0,38	0,23	1,58	0,92 / 1,16		
toluène			0,59	0,17	2,68	1,21 / 2,73		
octane				1,77	0,37	3,75	4,11	4,39
éthylbenzène				0,85	1,62		4,03	2,14
para + méta xylène				0,79	1,01	2,70		4,68
ortho xylène				0,93	1,13		4,35	7,49
1,3,5 triméthyl benzène				0,94	0,79		2,39	5,97
1,2,4 triméthyl benzène				2,29	0,63		4,88	9,72
1,2,3 triméthyl benzène				1,34	0,48	2,02	3,42	7,36

La répétabilité est satisfaisante dans l'ensemble lorsque la concentration des composés se situe au delà de 0,1 ppbv. Elle peut atteindre des valeurs remarquables inférieures à 0,5 %, sinon elle est de l'ordre de 1 à 2 %. Dans certains cas elle dépasse toutefois la valeur de 2 % jusqu'à 3,2 % et ces résultats peuvent être expliqués de la manière suivante :

- pour l'éthyne et l'isobutane : la séparation entre ces deux composés est parfois incomplète ce qui ne permet pas de bien distinguer ces deux pics au niveau de la ligne de base.
- pour le but-1-ène, le cis-but-2-ène, le 1,3-butadiène et l'octane : la première analyse d'une série présente souvent des valeurs de concentration plus fortes de 3 à 12 % que la moyenne de la série.

Ce phénomène, visible également pour d'autres composés (propane, butane, isopentane ou pentane), est difficile à expliquer et il n'a pas été possible de s'en affranchir sur le plan pratique.

Pour les faibles teneurs, la répétabilité est moins bonne car le bruit de fond influence de manière plus importante la détermination de la ligne de base lors de l'intégration des surfaces des pics.

Globalement, nous observons une répétabilité intéressante jusqu'à 0,1ppb, comparable à ce qu'il est possible d'atteindre avec d'autres analyseurs (VOCAA ou Perkin Elmer).

La limite de répétabilité est calculée à partir de l'écart type de répétabilité et permet de déterminer si deux analyses donnent des résultats répétables. Il s'agit de comparer la différence de concentration entre les deux résultats avec cette limite. Nous constatons que cette limite est liée à la concentration du composé. Bien sûr des valeurs importantes apparaissent pour les composés déjà cités et présentant quelques difficultés d'analyse.

4.3.3 – Reproductibilité

L'étalon employé pour cette étude de reproductibilité est le même que celui utilisé précédemment. La reproductibilité a été établie à partir de plusieurs séries d'analyses de l'étalon non dilué, analyses effectuées sur 6 mois, et par analyse de la variance.

Le tableau 20 regroupe les résultats de 5 séries comprenant au minimum 7 analyses chacune :

- s_R : reproductibilité en unité d'aire chromatographique
- CV_R : coefficient de variation de reproductibilité en %

Dans les cas satisfaisants, les coefficients de variation de reproductibilité varient entre 0,6 et 2 %, et ces valeurs sont proches de ce qu'il est possible d'obtenir dans le cas de la répétabilité.

Tableau 20 : Reproductibilité de la méthode – analyse de la variance

Composé	concentration ppb	écart type reproductibilité S_R	coeff var reproductibilité CV_R %
éthane	10,7	905	0,89
éthylène	10,8	1908	1,70
propane	10,7	1160	0,72
propène	5,3	673	0,91
acétylène	10,8	8741	7,34
isobutane	10,7	4449	2,06
butane	10,7	4325	2,01
trans-2-butène	1,1	510	2,42
1-butène	5,3	2972	2,67
cis-2-butène	1,1	583	2,69
isopentane	10,9	4628	1,73
pentane	10,9	1752	0,66
1,3-butadiène	1,1	506	2,47
trans-2-pentène	1,1	173	0,66
1-pentène	1,1	272	1,01
cis-2-pentène	1,1	188	0,71
isoprène	1,1	297	1,15
1-hexène	1,1	490	1,62
hexane	5,4	1104	0,71
benzène	5,4	1100	0,80
isooctane	1,1	466	1,11
heptane	5,4	1334	0,75
toluène	5,4	1462	0,81
octane	1,1	875	2,13
éthylbenzène	1,1	402	1,03
para + méta xylène	2,2	907	1,16
ortho xylène	1,1	435	1,11
1,3,5 triméthyl benzène	1,1	799	1,99
1,2,4 triméthyl benzène	1,1	1067	2,65
1,2,3 triméthyl benzène	1	878	2,48

Toutefois nous notons des valeurs plus élevées correspondant aux composés déjà cités et présentant des problèmes, notamment au niveau de la première injection d'une série. Le cas de l'éthyne est un peu à part dans la mesure ou la première série d'analyses, analyses effectuées dès la réception de l'étalon, donne une moyenne nettement plus forte que les autres. L'éthyne aurait tendance à évoluer dans la bouteille étalon.

En dépit de quelques cas moins reproductibles, les résultats sont satisfaisants et nous permettent d'affirmer que l'outil analytique et la méthode de préconcentration qui a été mise au point, sont stables. Nous pouvons le confirmer à l'aide de graphe et de carte de contrôle.

4.3.4 – Carte de contrôle

Les cartes de contrôle sont des outils très efficaces pour vérifier la stabilité d'une méthode d'analyse.

Le principe est d'analyser régulièrement un matériau étalon et les résultats sont reportés sur un graphique. Si des variations autour de la valeur attendue apparaissent, et si ces variations ne sont pas dues au hasard, il est possible que le système de mesure est perturbé. Des limites de contrôle sont calculées et permettent de s'assurer si le système est stable.

Dans le cas présent, plusieurs séries d'analyses ont été effectuées sur une durée de plusieurs mois et nous avons vu grâce aux calculs de reproductibilité que la méthode développée pour cet outil d'analyse est stable.

Nous confirmons cet état de fait en présentant les graphes de stabilité pour quelques uns des composés étudiés issus de l'étalon Air Liquide comprenant 31 COV dont les concentrations s'échelonnent de 1 à 10 ppbv (Figures 26 à 33). Les résultats reportés dans les graphes sont en unité d'aire chromatographique.

Nous constatons pour l'éthylène, une baisse régulière des quantités mesurées. Ceci est probablement dû à une mauvaise stabilité de la molécule dans la bouteille au cours du temps.

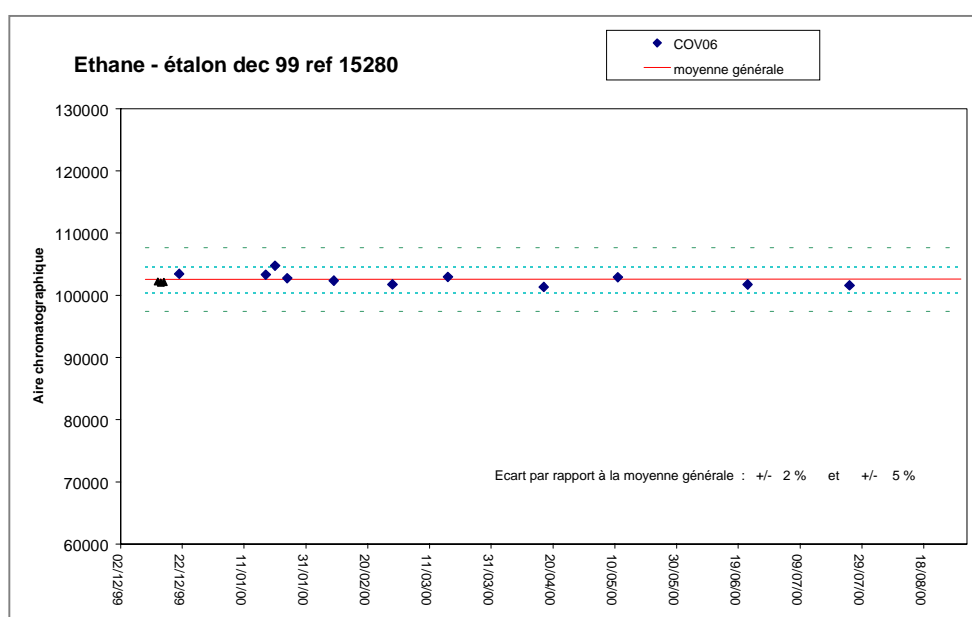


Figure 26 : Graphe de stabilité de l'éthane

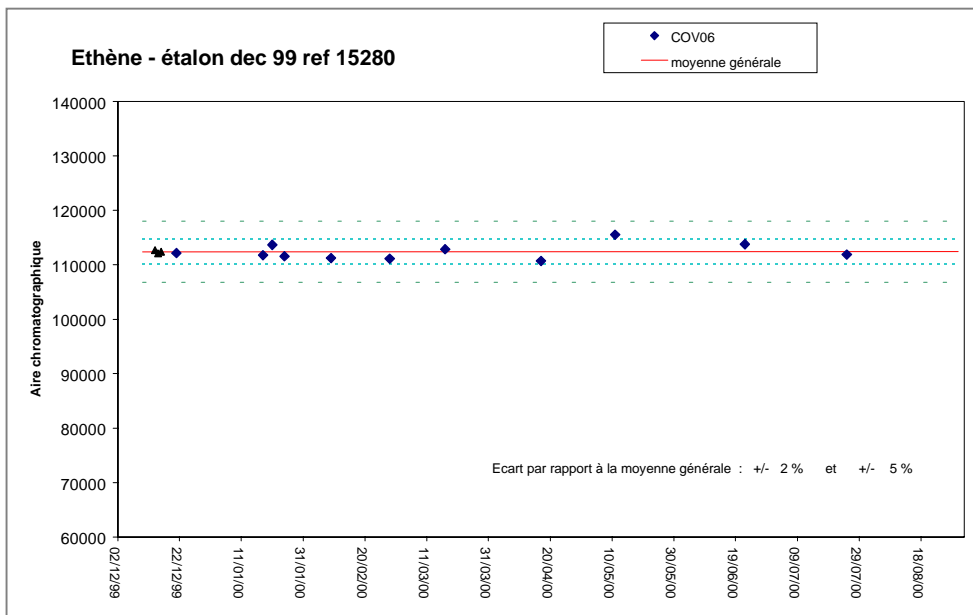


Figure 27 : Graphe de stabilité de l'éthane

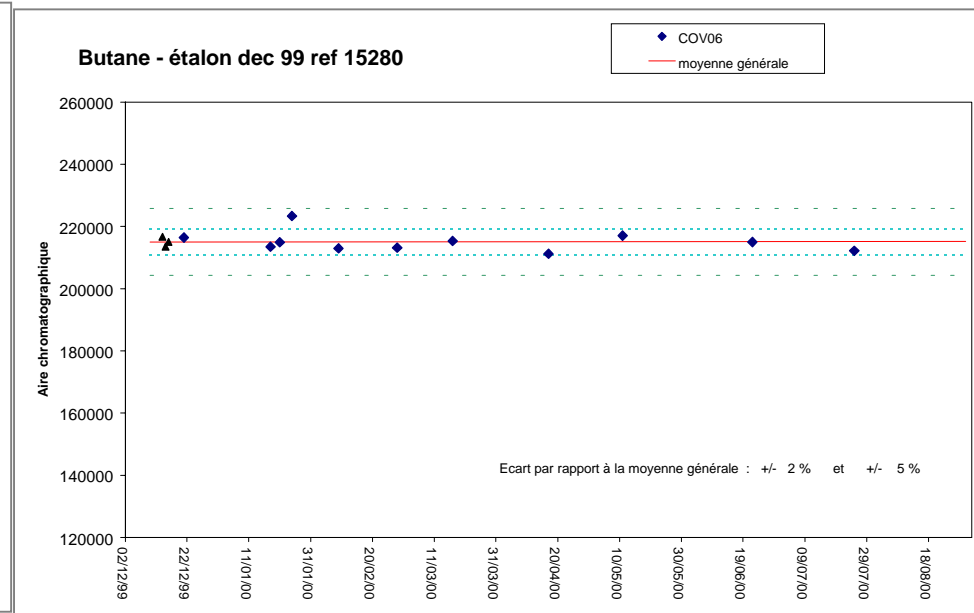


Figure 29 : Graphe de stabilité du butane

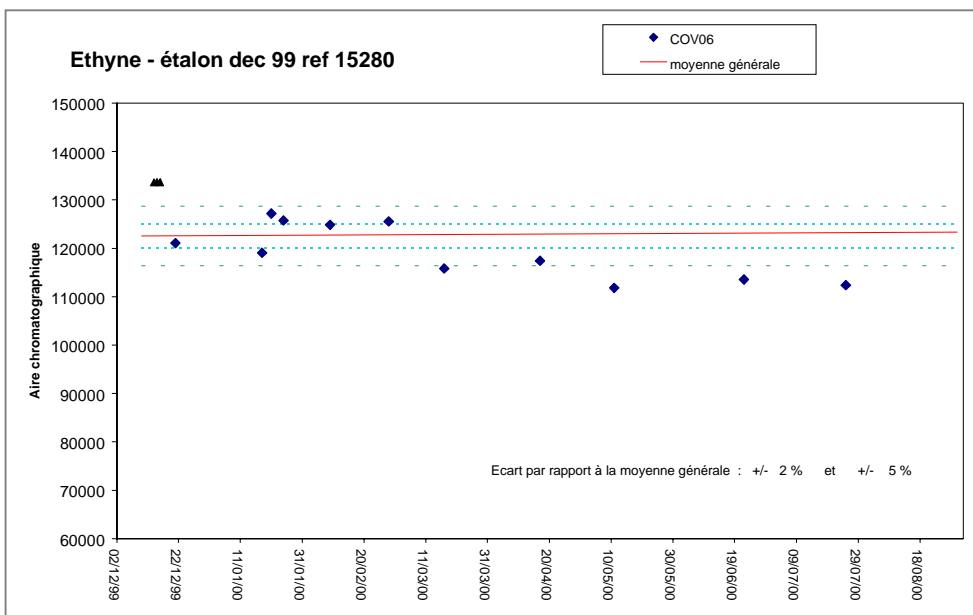


Figure 28 : Graphe de stabilité de l'éthyne

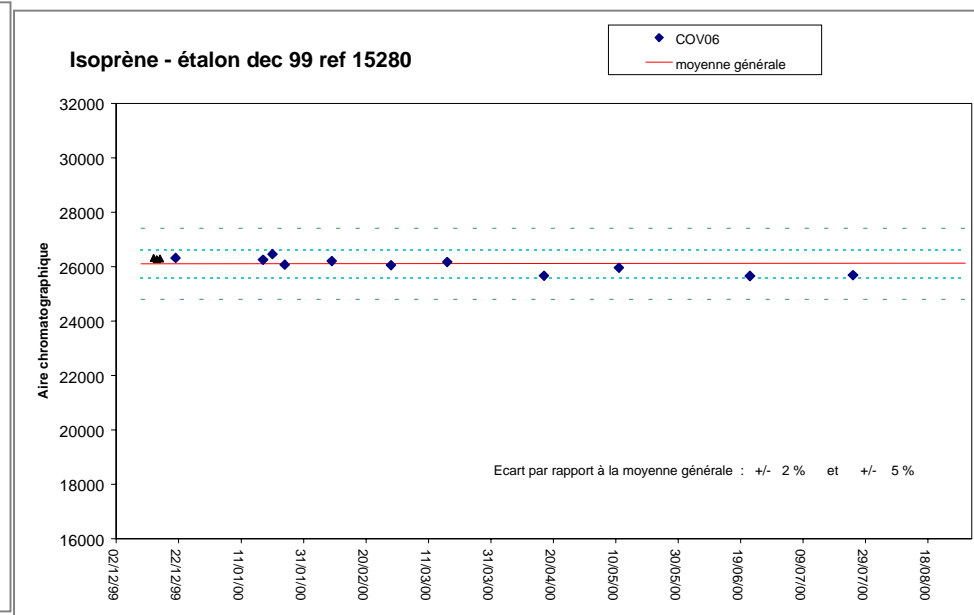
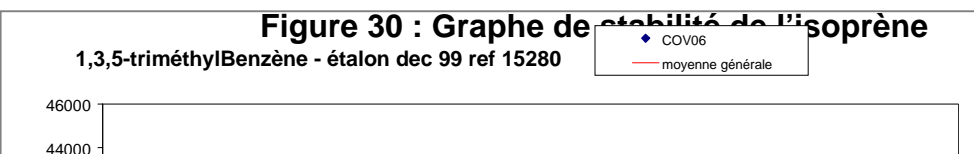


Figure 30 : Graphe de stabilité de l'isoprène



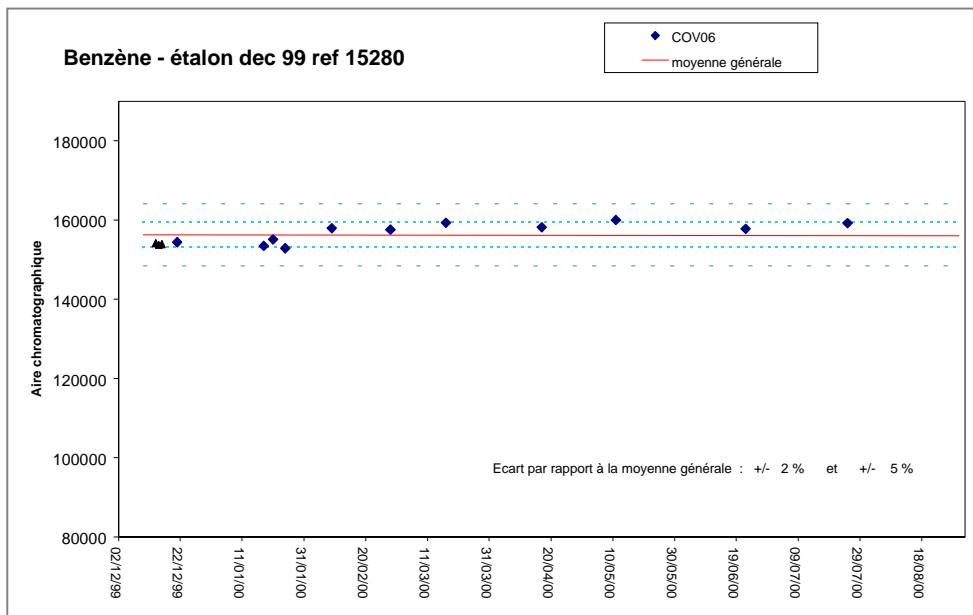


Figure 31 : Graphe de stabilité du benzène

Figure 33 : Graphe de stabilité du 1,3,5-triméthylbenzène

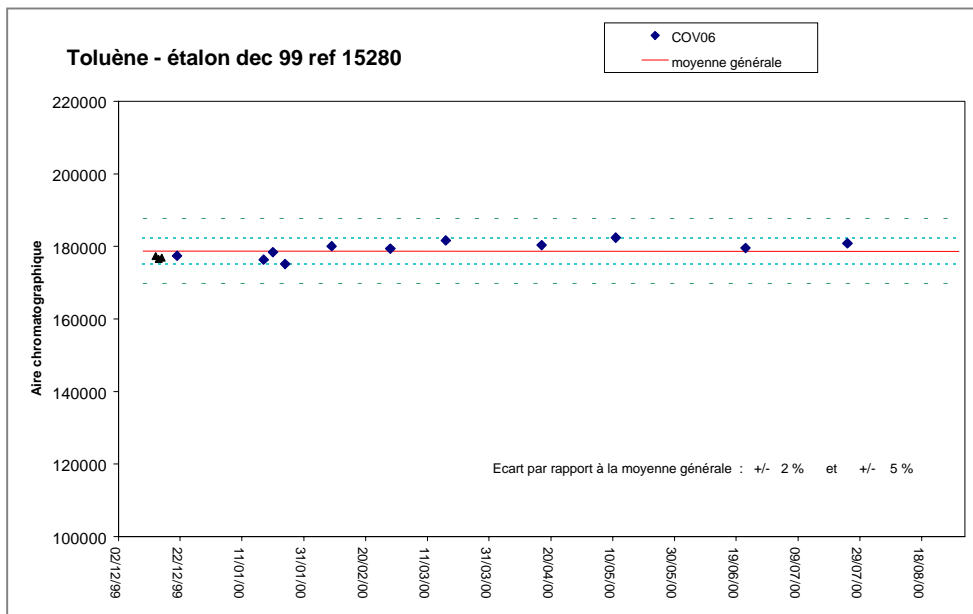


Figure 32 : Graphe de stabilité du toluène

La méthode d'analyse est stable et plus de 30 analyses sont disponibles, il est alors possible de se servir de ces résultats pour bâtir une carte de contrôle pour chaque composé ⁽²⁴⁾, comprenant la valeur cible (égale à la moyenne générale) et les limites de contrôle et d'alarme calculées à partir de l'écart type de reproductibilité déjà calculé (détails des calculs : annexe 5).

Ensuite, les nouveaux résultats de contrôle pourront être intégrés dans cette carte de contrôle afin de s'assurer de la stabilité de la méthode, comme c'est le cas dans les exemples suivants (figures 34 à 38).

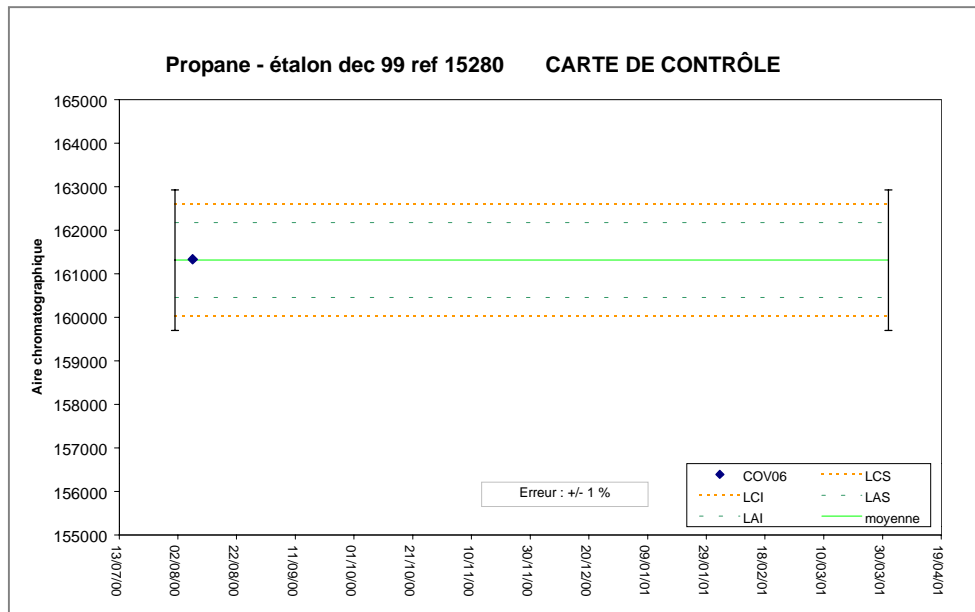


Figure 34 : Carte de contrôle du propane

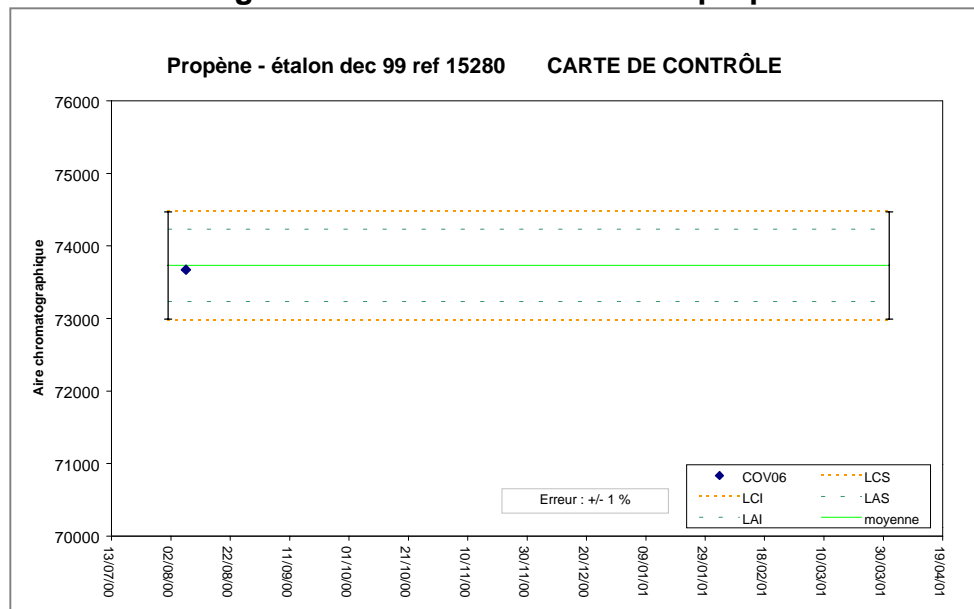


Figure 35 : Carte de contrôle du propène

n.b. : LCS et LCI = limites de contrôle supérieure et inférieure,
LAS et LAI = limites d'alarme supérieure et inférieure

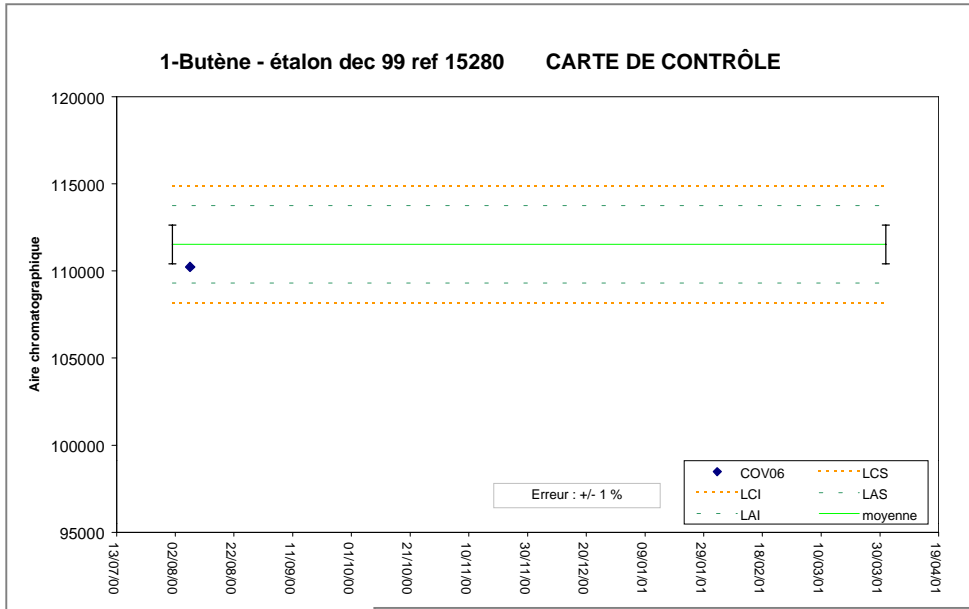


Figure 36 : Carte de contrôle du but-1-ène

Figure 37 : Carte de contrôle de l'isooctane

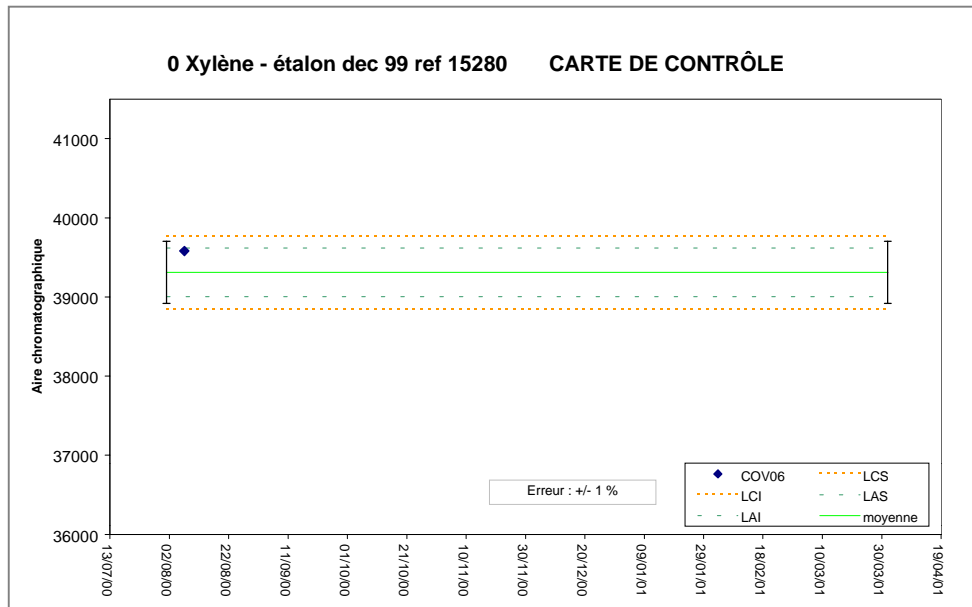
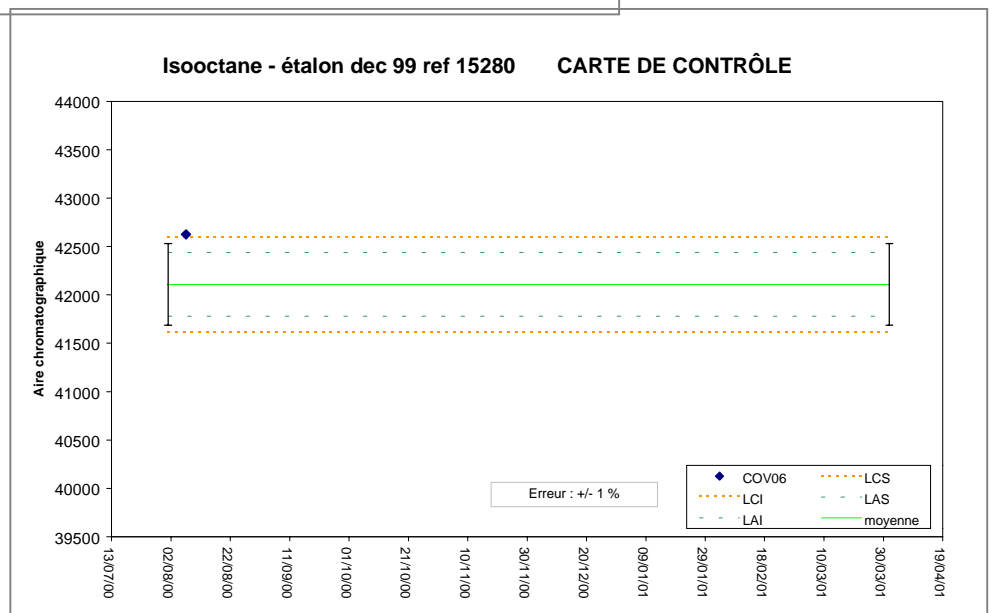


Figure 38 : Carte de contrôle de l'o-xylène

4.4 – Efficacité d'extraction de la méthode et blanc analytique – Volume de perçage

Le but des manipulations ici est de vérifier, après s'être assuré de la qualité des blancs analytiques, que l'intégralité des composés prélevés par le préconcentrateur est effectivement injectée dans le chromatographe.

4.4.1 – Contrôle du blanc analytique

La qualité du blanc est vérifiée par l'analyse d'échantillon d'air zéro produit par un générateur d'air zéro.

Les sources de pollution de l'analyseur peuvent être :

- une contamination de l'air zéro
- une contamination du gaz vecteur
- des fuites au niveau des connexions

Deux sortes de manipulations sont effectuées :

- analyse chromatographique sans prélèvement = blanc système :
faire fonctionner le préconcentrateur selon la procédure normale mais sans effectuer de prélèvement et procéder à l'analyse de ce qui est injecté dans le chromatographe, permet de s'assurer de la propreté des différents pièges et des circuits internes
- analyse d'air propre = blanc air zéro :
un échantillon d'air zéro est prélevé selon la méthode en vigueur, ceci permet de vérifier la propreté de l'ensemble de l'installation : ligne de prélèvement + pièges + circuits internes.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 21 et sont basés sur l'exploitation d'une vingtaine d'analyses effectuées soit après un bref conditionnement de l'appareil (cela est nécessaire surtout quand celui ci n'a pas fonctionné pendant plusieurs jours sinon une pollution en pentane, isopentane et autres pics non identifiés peut apparaître), soit en début de journée sans conditionnement particulier (si l'appareil a fonctionné la veille).

Le système nous permet donc d'obtenir des blancs de système et d'air zéro de bonne qualité, les deux principaux composés parasites étant l'éthane et l'éthène. Toutefois la présence de ces composés dans les blancs n'est pas trop gênante dans la mesure où ils sont présents dans l'air ambiant à des concentrations 5 à 10 fois supérieures.

Par conséquent le préconcentrateur est tout à fait adapté à l'analyse de molécules organiques volatiles présentes dans l'atmosphère à l'état de traces, c'est à dire à des concentrations inférieures à la ppbv.

Tableau 21 : Qualité des blancs analytiques

	COV légers	COV lourds
Blanc système	Éthane (0,1 ppbv) – Ethène (0,3 ppbv) Propène << Id (pic inconnu près du propène) (pics après isoprène <<Id ou ≈ Id)	RAS
Blanc Air zéro	Éthane (0,1-0,2 ppbv) Ethène (0,4-0,5 ppbv) Propane << Id Propène ≈ Id - ? 1-butène ≈ Id (? trans-2-pentène << Id) (pics après isoprène <<Id ou ≈ Id)	RAS

Id : limite de détection – composés en () n'apparaissent pas systématiquement

4.4.2 – Thermodésorption des composés

Pour vérifier que les composés sont quantitativement injectés dans l'analyseur chromatographique, il faut procéder à une deuxième thermodésorption chromatographique selon le protocole suivant :

- ☛ analyse de l'étalon 31 COV de référence : méthode modifiée par l'élimination de l'étape finale de « bake out » sur les pièges M1 et M2.
- ☛ à la suite de la précédente opération = 2ème thermodésorption : ici aucun prélèvement n'est effectué, utilisation de la fonction « skip » ou attribution de la valeur 0 ml au volume prélevé, le reste de la procédure est effectué normalement

Quatre essais ont été réalisés et donnent les résultats présentés dans le tableau 22. Les figures 39 et 40 permettent également d'illustrer ces résultats.

Tableau 22 : Extraction des composés

	COV légers	COV lourds
Analyse de la 2 ^{ème} thermodésorption	Éthane (0,1 ppbv) – Ethène (0,3 ppbv) Propane << Id Propène ≈ Id Ethyne et isobutane << Id Quelques pics << Id vers 15 à 30 mn	RAS

Id : limite de détection

Les résultats sont similaires à ceux obtenus en prélevant de l'air pur.

Par conséquent la méthode développée pour la préconcentration des échantillons prélevés assure une injection intégrale des composés dans l'analyseur chromatographique.

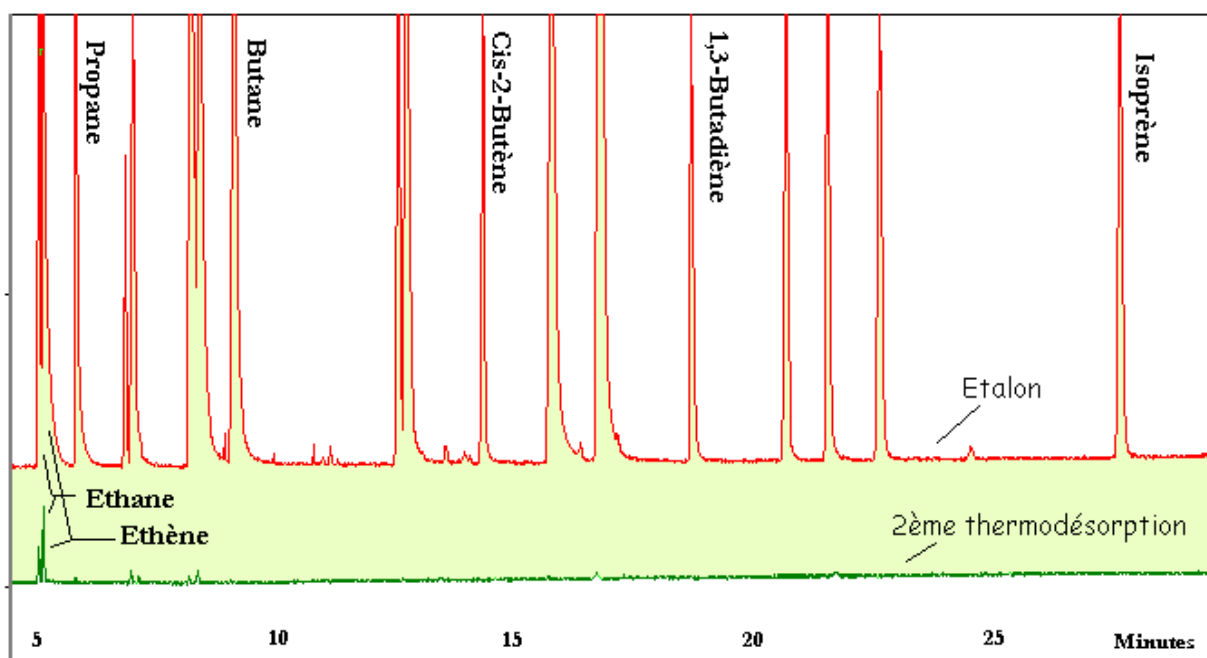


Figure 39 : Efficacité d'extraction des composés analysés sur colonne PLOT

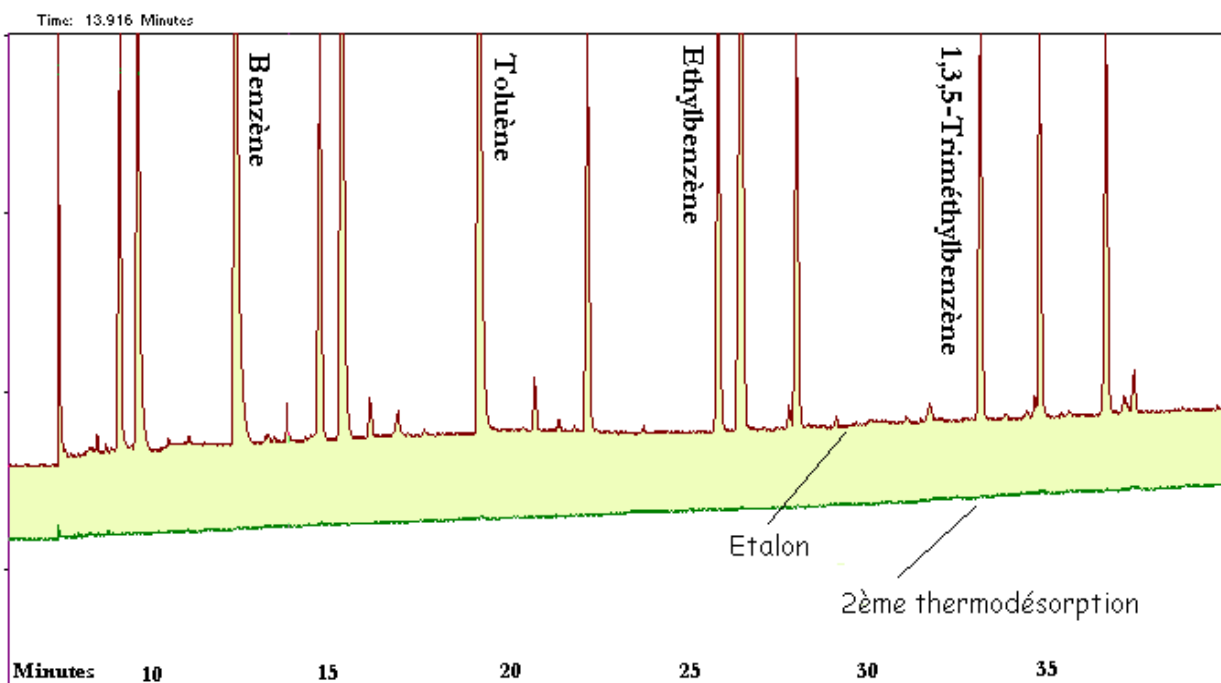


Figure 40 : Efficacité d'extraction des composés analysés sur colonne CP-Sil-5CB

4.4.3 – Volume de perçage

Le volume de perçage est le volume au delà duquel certains composés de l'échantillon ne sont plus piégés quantitativement. Dans ce cas au cours du prélèvement, ces molécules migrent au travers du piège comme dans une colonne chromatographique puis sont éluées hors du piège. Il y a donc une perte de masse. Il s'agit donc de choisir les conditions de prélèvement d'échantillon (volume et débit) en vue de sa préconcentration, de telle sorte que ce phénomène de perçage ne se produise pas.

Nous avons pris le parti d'appliquer celles qui sont adaptées aux autres analyseurs du laboratoire. En effet, dans ces conditions, le volume de prélèvement est bien inférieur au volume de perçage de ces analyseurs.

L'objet de cette partie est de vérifier que le volume et le débit de prélèvement choisis restent tout à fait adaptés à la préconcentration des composés sur l'appareil Entech.

Pour vérifier si le volume de perçage n'est pas atteint dans nos conditions expérimentales, plusieurs échantillons de volume prélevé croissant ont été analysés et l'évolution des réponses chromatographiques en fonction du volume prélevé a été étudiée pour les molécules les plus volatiles.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- ☛ étalon : toujours celui fourni par la société Air Liquide dans lequel les concentrations des composés s'échelonnent entre 1 ppbv et 10 ppbv
- ☛ débit de prélèvement : 100 ml/min
- ☛ volume prélevé : 360 à 1300 ml

Les résultats sont présentés dans les graphes 41 et 42.

Nous observons que le volume prélevé est proportionnel à la quantité détectée, les résultats pour chaque composé sont donc bien répartis selon une droite et les coefficients de régression sont très proches de l'unité.

Par conséquent les conditions de prélèvement retenues pour effectuer le prélèvement et l'analyse des COV hydrocarbonés nous permettent d'être largement en deçà du volume de perçage de l'instrument.

Cependant à l'avenir, il sera possible d'augmenter les volumes prélevés pour rendre la technique plus sensible.

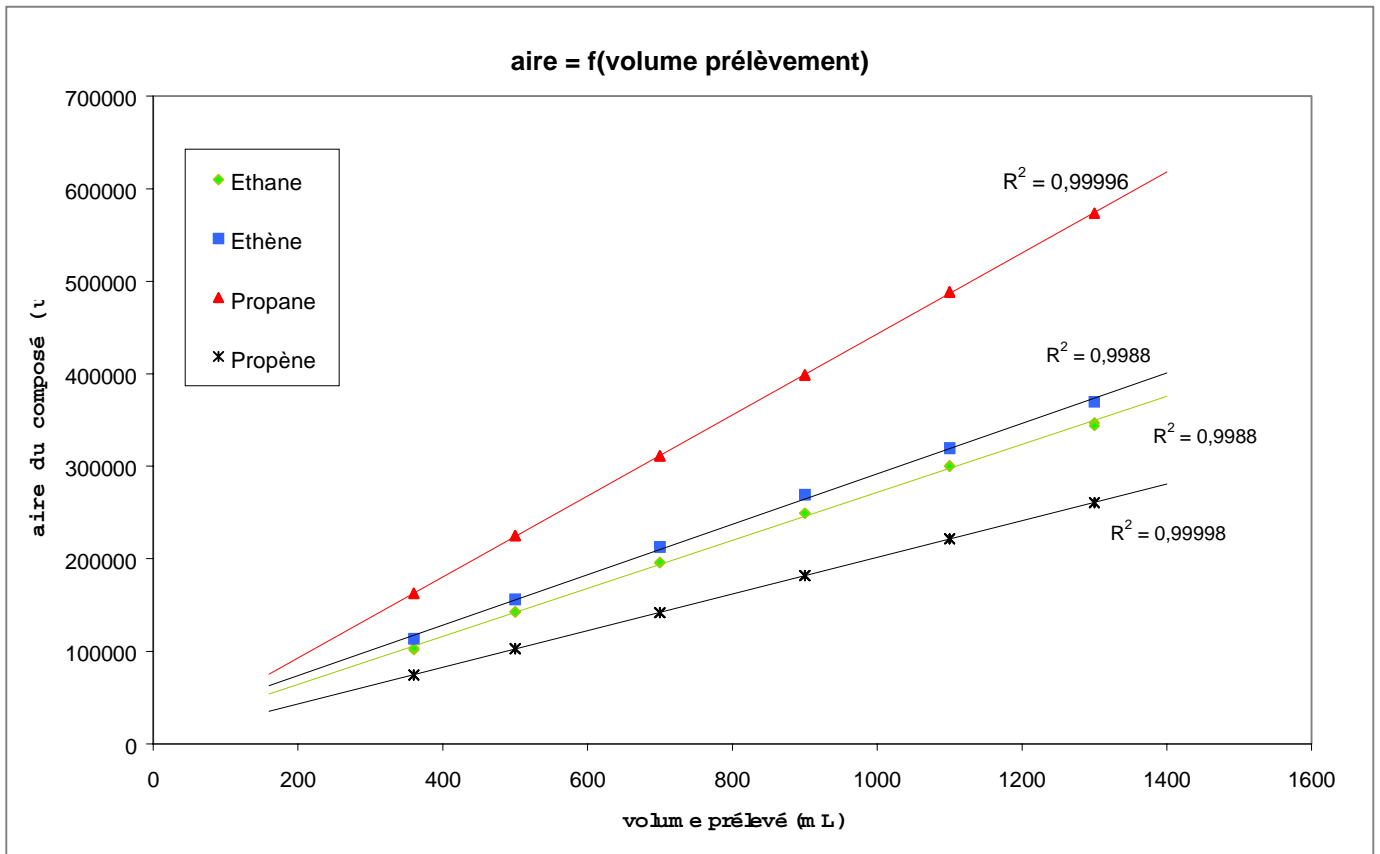


Figure 41 : Volume de prélèvement – perçage pour les composé de C₂ à C₃

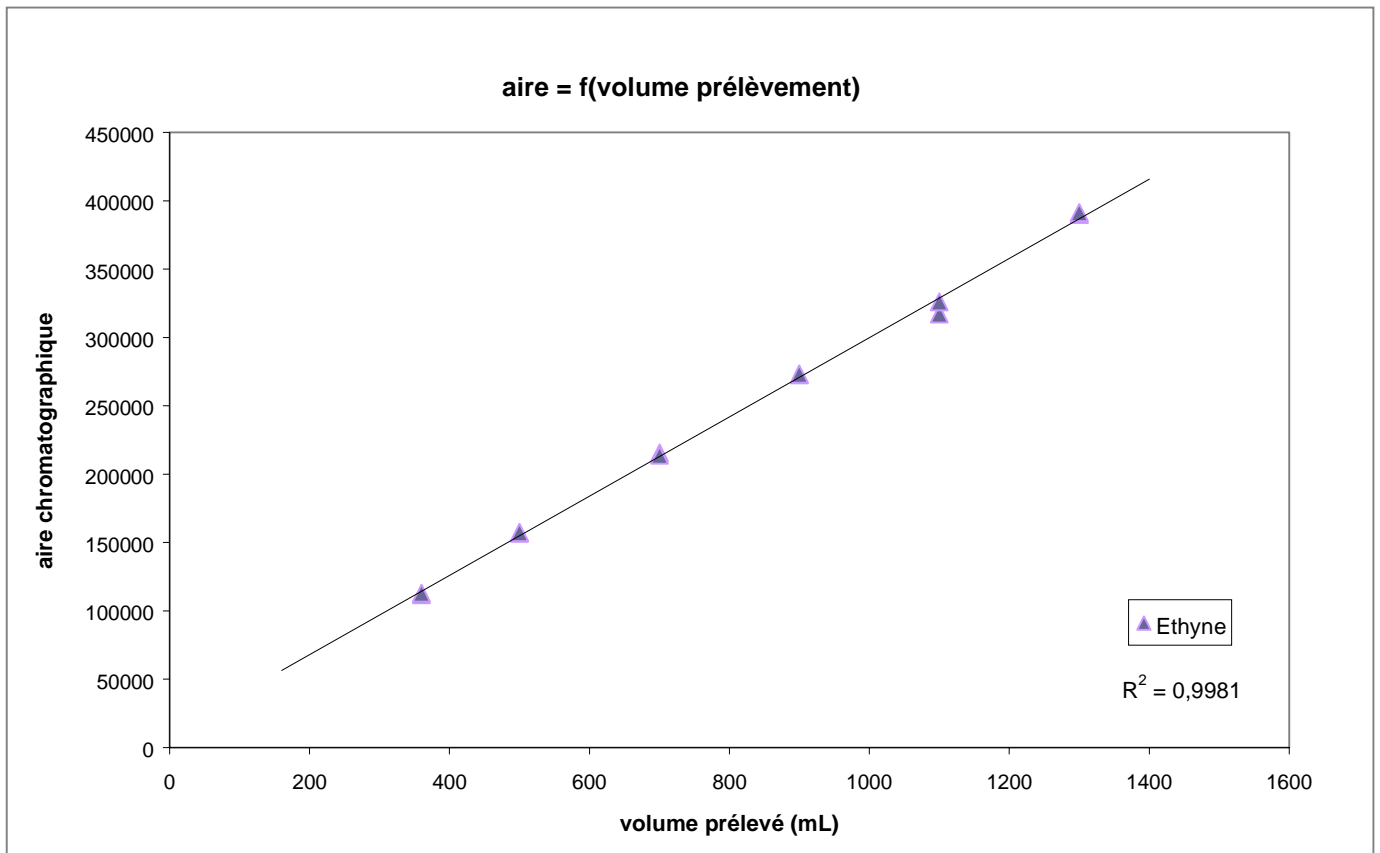


Figure 42 : Volume de prélèvement – perçage pour l'acétylène

4.5 – Effet de la pression et effet de l'humidité

Les expériences de mise au point de la méthode de préconcentration ont montré que la pression de l'échantillon est un paramètre susceptible d'influencer les résultats. Au cours de la mise au point, ce paramètre a donc été pris en compte afin d'en limiter les effets. En effet les échantillons prélevés dans des canisters peuvent présenter des pression variables, évoluant jusqu'à 25-30 psia.

Il est important maintenant de chiffrer l'importance de cet impact.

De la même manière, nous allons examiner l'effet de l'humidité de l'échantillon sur la reproductibilité des analyses.

4.5.1 – Etude de l'effet de la pression

Le principe des essais consiste à effectuer plusieurs analyses d'un gaz étalon en modifiant la pression en sortie de bouteille.

L'étalon de référence est le même que celui employé lors des précédentes expériences : étalon de la société Air Liquide comprenant 31 composés de concentrations variant entre 1 et 10 ppbv.

Le déroulement des essais est le suivant :

- 3 analyses de l'étalon à 15 psia de pression suivies de 4 analyses du même étalon à 30 psia de pression
- 4 analyses de l'étalon à 15 psia de pression suivies 4 analyses à 20 psia puis de 3 analyses à 25 psia.

Les résultats sont donnés dans les tableaux 23 et 24 : sont calculés les écarts observés entre les moyennes d'aire chromatographique obtenues pendant les essais à pression atmosphérique et les essais à plus forte pression⁵. De plus, les écarts type relatifs de chaque série sont indiqués ainsi que les coefficients de variation de reproductibilité déjà calculés à partir des essais de fidélité.

Il s'agit de bien distinguer l'effet de la pression de la variabilité des résultats relatifs à la fidélité de la méthode de préconcentration et d'analyse.

L'observation des écarts montre que ceux-ci augmentent pour chaque composé lorsque la pression d'étalon croît. Mais il convient de préciser l'importance des valeurs observées :

- P = 20 psia : l'éthane et les dérivés diméthyl benzéniques présentent un écart très légèrement supérieur aux coefficients de variation expérimentaux et de reproductibilité ; cet écart est plus significatif pour le propane, le propène et le 1,2,3-triméthylbenzène. Pour les autres composés : pas d'influence de la pression.

⁵ Ecart = $100 \times (\text{moyenne à P} - \text{moyenne à 15 psia}) / (\text{moyenne à 15 psia})$

Tableau 23 : Analyses d'étalon à pressions différentes

	Reproductibilité	COV06.MPT P = 15 psia		COV06.MPT P = 20 psia		Ecart	COV06.MPT P = 25 psia		Ecart
	CV %	u.a.	CV %	u.a.	CV%	%	u.a.	CV%	%
Ethane	0,9	101626	1,2	103295	1,3	1,6	104447	1,7	2,8
Ethène	1,7	114433	1,2	115006	1,2	0,5	115355	2,0	0,8
Propane	0,7	160442	0,8	164531	0,7	2,5	165377	1,2	3,1
Propène	0,9	74059	1,0	75572	0,6	2,0	75704	0,9	2,2
Ethyne	7,3	112973	1,2	113143	1,2	0,2	114107	1,7	1,0
Isobutane	2,1	212408	0,6	216106	0,9	1,7	220382	0,9	3,8
Butane	2,0	215013	0,9	217655	1,2	1,2	222282	2,2	3,4
Trans-2- Butène	2,4			21280	0,5		21626	0,7	
1 Butène	2,7			113146	1,6		115802	2,6	
Cis-2- Butène	2,7	21533	1,4	21849	1,4	1,5	22334	1,9	3,7
Isopentane	1,7	270979	2,3	272507	0,7	0,6	276098	0,6	1,9
Pentane	0,7	273244	3,4	269947	1,3	-1,2	271977	1,4	-0,5
1,3 Butadiène	2,5	20571	1,7	20764	0,7	0,9	21164	2,1	2,9
Trans-2- Pentène	0,7	26961	3,8	26653	1,7	-1,1	26810	1,6	-0,6
1 Pentène	1,0	27399	3,3	27226	1,9	-0,6	27473	1,6	0,3
Cis-2- Pentène	0,7	27205	3,6	26862	1,7	-1,3	27012	1,8	-0,7
Isoprène	1,2	26376	3,1	26179	0,8	-0,7	26145	1,7	-0,9
1 Hexène	1,6	30879	0,6	31200	1,0	1,0	31350	1,7	1,5
n Hexane	0,7	158999	0,3	159951	1,5	0,6	161155	1,9	1,4
Benzène	0,8	160335	0,6	162161	1,3	1,1	162940	2,0	1,6
Isooctane	1,1	43057	0,8	43309	1,6	0,6	43695	1,4	1,5
n Heptane	0,8	180379	0,5	181993	1,4	0,9	183477	1,8	1,7
Toluène	0,8	182497	0,7	184813	1,5	1,3	185932	2,0	1,9
Octane	2,1	41119	0,5	41581	1,4	1,1	41852	1,6	1,8
Ethylbenzène	1,0	39588	0,5	40313	1,6	1,8	40479	2,2	2,3
m+p Xylène	1,2	79047	0,8	80245	1,2	1,5	80455	2,0	1,8
O Xylène	1,1	39615	0,7	40380	1,5	1,9	40467	2,4	2,2
1,3,5 Triméthylbenzène	2,0	40526	0,6	41383	1,3	2,1	41378	1,8	2,1
1,2,4 Triméthylbenzène	2,7	40571	0,4	41442	1,2	2,1	41315	2,4	1,8
1,2,3 Triméthylbenzène	2,5	35537	1,4	36655	1,5	3,1	36452	2,9	2,6

Tableau 24 : Analyses d'étalon à pressions différentes

	Reproductibilité CV %	COV06.MPT P = 15 psia		COV06.MPT P = 30 psia		Ecart %
		u.a.	CV %	u.a.	CV%	
Ethane	0,9	102353	0,3	106441	0,3	4,0
Ethène	1,7	111512	0,5	115826	0,3	3,9
Propane	0,7	161162	0,1	167670	0,4	4,0
Propène	0,9	73444	0,2	76567	0,4	4,3
Ethyne	7,3	115953	6,9	119921	1,0	3,4
Isobutane	2,1	216428	4,9	229678	0,8	6,1
Butane	2,0	213185	0,1	221693	0,4	4,0
Trans-2- Butène	2,4	20911	1,1	21831	0,2	4,4
1 Butène	2,7	110730	0,7	115047	0,3	3,9
Cis-2- Butène	2,7	21355	0,7	22455	0,6	5,2
Isopentane	1,7	265941	0,2	277484	0,5	4,3
Pentane	0,7	265305	0,3	276155	0,5	4,1
1,3 Butadiène	2,5	20337	0,1	21278	0,5	4,6
Trans-2- Pentène	0,7	26183	0,2	27416	0,6	4,7
1 Pentène	1,0	26889	0,4	27888	0,8	3,7
Cis-2- Pentène	0,7	26434	0,3	27663	0,3	4,6
Isoprène	1,2	26101	0,2	27235	0,1	4,3
1 Hexène	1,6	30136	0,6	31469	0,4	4,4
n Hexane	0,7	156786	0,2	163104	0,3	4,0
Benzène	0,8	158333	0,2	165016	0,2	4,2
Isooctane	1,1	42012	0,4	43672	0,3	4,0
n Heptane	0,8	178461	0,1	185833	0,3	4,1
Toluène	0,8	180098	0,1	187720	0,3	4,2
Octane	2,1	40817	0,7	42289	0,4	3,6
Ethylbenzène	1,0	38975	0,3	40618	0,5	4,2
m+p Xylène	1,2	77688	0,2	80268	1,9	3,3
O Xylène	1,1	38937	0,7	40828	0,2	4,9
1,3,5 Triméthylbenzène	2,0	39883	0,5	41839	0,4	4,9
1,2,4 Triméthylbenzène	2,7	40609	2,4	41639	0,5	2,5
1,2,3 Triméthylbenzène	2,5	35094	1,2	37114	0,3	5,8

- P = 25 psia : la répétabilité des mesures est moins bonne que dans les deux autres séries. L'effet de la pression est confirmé pour l'éthane, le propane et le propène

mais pas pour les molécules dérivées de benzène citées dans les essais à 20 psia. L'influence de la pression apparaît pour le butane, l'isobutane, et le cis-2-butène. Pour les autres composés : pas d'influence.

- P = 30 psia : pour tous les composés, les écarts sont significativement différents des coefficients de variation avec des valeurs allant de 3% à 6%, indiquant ainsi un effet notable de la pression sur la réponse. Il faudra en tenir compte lors de l'analyse des canisters.

Pour les observations effectuées à 15, 20 et 25 psia, un test de comparaison de moyennes selon la norme NF X 06-059 ⁽²⁶⁾, permet de préciser l'impact de la pression dans les cas où une influence légère a été observée (voir annexe 6 pour les calculs).

Les résultats sont reportés dans le tableau 25 dans lequel il faut comparer le paramètre D avec la valeur absolue de la différence des deux moyennes. Ce travail a été réalisé pour les pressions 20 et 25 psia.

Tableau 25 : Comparaison de moyennes pour l'analyse d'étalon à pressions différentes

	COV06.MPT P = 15 et 20 psia		COV06.MPT P = 15 et 25 psia		Effet de la pression
	D	X ₁ - X ₂	D	X ₁ - X ₂	
Ethane	3316	1669	4414	2821	pas d'effet
Propane	3169	4089	4745	4935	influence à 20 et 25 psia
Propène	1579	1513	2154	1646	pas d'effet
Isobutane	4192	3698	4829	7974	Influence à 25 psia
Butane	6121	2642	10330	7269	pas d'effet
Cis-2- Butène	793	316	1083	801	pas d'effet
Isopentane	11995	1529	15153	5119	pas d'effet
1,3 Butadiène	704	193	1199	593	pas d'effet
Octane	1173	462	1406	733	pas d'effet
Ethylbenzène	1248	726	1828	891	pas d'effet
m+p Xylènes	2168	1199	3475	1409	pas d'effet
o Xylène	1223	765	1973	853	pas d'effet
1,2,3 triméthylbenzène	1406	1118	2401	915	pas d'effet

En conclusion, l'effet de la pression à 20 et 25 psia est insignifiant pour tous les composés à l'exception du propane et de l'isobutane. Par contre, une influence notable de la pression quand celle ci atteint des valeurs de 30 psia, vient d'être démontrée mais elle reste limitée puisque les écarts avec les mesures effectuées à 15 psia ne dépassent pas 6 %. Il s'agira dans la mesure du possible de limiter à l'avenir la pression dans les canisters.

A titre de vérification, deux essais de répétabilité d'analyses ont été entrepris sur des d'échantillons prélevés par canisters. Sur chaque canister 8 analyses successives de l'échantillon ont été effectués. La pression de l'échantillon diminuant

pendant les tests (de 20 à 9 psia), elle est relevée à chaque analyse et la dispersion des résultats est estimée par le coefficient de variation.

Les données sont regroupées dans le tableau 26 : les coefficients de variation sont répartis en fonction de la concentration des composés.

Tableau 26 : Répétabilité des analyses effectuées sur des canisters

Composé	teneur	Coefficient de variation %					
		5 ppb	1 ppb	0.500 ppb	0,100 ppb	0,050 ppb	0,010 ppb
éthane		0,80	0,70				
éthylène		1,50	1,20				
propane		1,20	0,90				
propène		1,10	0,95				
acétylène		0,99	1,20				
isobutane			1,30	2,30			
butane		2,80	1,06				
trans-2-butène						1,80	1,20
1-butène						1,40	1,40
cis-2-butène				2,30	2,00		
isopentane		1,60	0,80				
pentane			1,10	0,80			
1,3-butadiène				2,60	2,40		
trans-2-pentène					1,20	4,60	
1-pentène			1,40	2,00			
cis-2-pentène					1,00		6,50
isoprène						1,80	8,00
1-hexène							14,70
hexane						4,00	
benzène			1,30	1,40			
isooctane					1,00	1,90	
heptane					1,80	1,60	
toluène		0,60	0,90				
octane					1,70	2,60	
éthylbenzène				0,90	1,70		
para + méta xylène			0,90	1,20			
ortho xylène				1,30	1,02		
1,3,5 triméthyl benzène					1,00	1,80	
1,2,4 triméthyl benzène					1,20		
1,2,3 triméthyl benzène			1,90				

L'analyse de ces données suppose de tenir compte des résultats de répétabilité obtenus lors de précédents essais (voir tableau 19).

Nous remarquons alors que les coefficients de variation calculés pour les mesures effectuées à partir de canisters sont très proches de ceux du tableau 19, à l'exception de quelques cas où la dispersion des résultats est plus prononcée (éthène, propane, butane, isopentane). Mais dans ces cas les coefficients de variation restent inférieurs à 3%.

Nous pouvons conclure que l'effet de la pression de l'échantillon sur la répétabilité de plusieurs analyses successives demeure négligeable pour la plupart des composés. Pour les molécules telles que l'isobutane, le butane le 1,3-butadiène et le pent-1-ène, une croissance de l'aire chromatographique en fonction de la pression peut être relevée mais elle demeure limitée.

4.5.2 – Etude de l'effet de l'humidité

Trois séries de tests ont été effectuées de la manière suivante :

- 3 à 5 analyses de l'étalon constitué de 31 COV, dilué avec de l'air sec – mesure du rapport de dilution
- 3 à 5 analyses du même étalon dilué avec de l'air humide – humidité relative du mélange variant entre 37 et 68 % - mesure du rapport de dilution

Comme précédemment les moyennes chromatographiques associées aux écarts types relatifs sont regroupés dans les tableaux 27, 28 et 29 ainsi que les écarts entre les séries air sec – air humide et le coefficient de variation de reproductibilité. Pour effectuer les comparaisons, les valeurs chromatographiques reportées sur les tableaux sont calculées à partir des réponses de l'analyseur et du facteur de dilution.

A la lecture des tableaux 27 et 28, nous constatons qu'il n'y a pas de différence significative pour la plupart des composés, entre les essais en air sec et ceux en air humide à 65 et 68% d'humidité relative. Pour certains polluants la question reste posée et le test de comparaison de deux moyennes selon la norme NF X 06-059, peut apporter une réponse définitive (voir annexe 6). D'un autre côté, les résultats des essais à 37 % (tableau 29) semblent indiquer une légère influence de l'humidité. Là aussi le test de comparaison des moyennes peut lever l'indétermination.

Les résultats du test de comparaison de moyennes sont présentés dans le tableau 30. Ce test a permis de relever les cas où une influence de l'humidité est significative : le 1,2,4-triméthylbenzène et le 1,2,3-triméthylbenzène. Pour les autres composés examinés, l'effet est inexistant ou bien léger avec des résultats non homogènes entre les essais à 65% et ceux à 68%. Ce manque de cohérence peut être expliqué par un accroissement de la variabilité des analyses en raison des opérations de dilution et de mesure de débits.

En conclusion, l'effet de l'humidité sur la reproductibilité des analyses entre des mesures d'étalon sec et des mesures d'étalon humide, est limité à deux composés : le 1,2,4-triméthylbenzène et le 1,2,3-triméthylbenzène. Pour les 29 autres molécules l'influence de l'humidité est négligeable et peut être considérée comme nulle.

Tableau 27 : Comparaison air sec – air humide à 65 %

	Reproductibilité CV %	COV06.MPT Air sec		COV06.MPT Air humide		Ecart %
		u.a.	CV %	u.a.	CV%	
Ethane	0,9	103852	0,8	104425	0,6	0,6
Ethène	1,7	115636	1,7	115258	0,7	-0,3
Propane	0,7	159330	0,8	160690	0,6	0,9
Propène	0,9	71969	0,9	72177	0,5	0,3
Ethyne	7,3	126961	3,1	128057	1,5	0,9
Isobutane	2,1	211063	0,9	211140	0,7	0,0
Butane	2,0	208796	0,3	213294	0,6	2,2
Trans-2- Butène	2,4	20814	0,6	20701	2,2	-0,5
1 Butène	2,7	108721	0,7	108693	0,8	0,0
Cis-2- Butène	2,7	21356	1,5	21461	2,3	0,5
Isopentane	1,7	262945	0,8	264613	0,5	0,6
Pentane	0,7	262658	1,2	263695	0,3	0,4
1,3 Butadiène	2,5	20165	1,3	20403	0,3	1,2
Trans-2- Pentène	0,7	26308	0,5	26321	1,7	0,1
1 Pentène	1,0	27519	4,0	27205	1,0	-1,1
Cis-2- Pentène	0,7	26593	0,4	26680	1,0	0,3
Isoprène	1,2	25842	2,8	26575	1,4	2,8
1 Hexène	1,6	27107	2,1	27343	0,7	0,9
n Hexane	0,7	147570	0,8	148343	0,6	0,5
Benzène	0,8	150856	0,6	151574	0,6	0,5
Isooctane	1,1	39536	1,9	40245	1,2	1,8
n Heptane	0,8	168940	0,3	169968	0,7	0,6
Toluène	0,8	207254	3,4	196893	1,2	-5,0
Octane	2,1	38330	1,6	38283	0,8	-0,1
Ethylbenzène	1,0	48812	4,8	45411	0,9	-7,0
m+p Xylène	1,2	117594	6,0	105725	2,8	-10,1
O Xylène	1,1	51951	6,3	48259	2,0	-7,1
1,3,5 Triméthylbenzène	2,0	38463	0,2	39107	2,2	1,7
1,2,4 Triméthylbenzène	2,7	38264	0,9	38948	0,6	1,8
1,2,3 Triméthylbenzène	2,5	32897	0,3	35875	1,0	9,1

Tableau 28 : Comparaison air sec – air humide à 68 %

	Reproductibilité CV %	COV06.MPT Air sec		COV06.MPT Air humide		Ecart %
		u.a.	CV %	u.a.	CV%	
Ethane	0,9	104164	0,8	103139	0,8	-1,0
Ethène	1,7	115699	0,8	113701	0,6	-1,7
Propane	0,7	162309	0,6	160320	0,5	-1,2
Propène	0,9	73178	0,3	72364	0,5	-1,1
Ethyne	7,3	126324	1,6	124048	1,5	-1,8
Isobutane	2,1	213272	1,5	211479	1,8	-0,8
Butane	2,0	213395	0,9	211171	0,3	-1,0
Trans-2- Butène	2,4	20825	2,3	20669	4,9	-0,8
1 Butène	2,7	111057	0,5	110306	1,1	-0,7
Cis-2- Butène	2,7	21830	1,3	21579	0,2	-1,2
Isopentane	1,7	267840	0,6	264718	0,3	-1,2
Pentane	0,7	267253	0,4	264062	0,5	-1,2
1,3 Butadiène	2,5	20486	0,6	20449	1,3	-0,2
Trans-2- Pentène	0,7	26525	1,7	26120	1,0	-1,5
1 Pentène	1,0	27041	1,9	26892	0,8	-0,5
Cis-2- Pentène	0,7	26822	1,4	26231	1,3	-2,2
Isoprène	1,2	26061	0,6	25876	1,2	-0,7
1 Hexène	1,6	29160	0,8	29000	1,3	-0,5
n Hexane	0,7	157193	0,4	155013	0,4	-1,4
Benzène	0,8	157632	0,1	156618	0,6	-0,6
Isooctane	1,1	42047	0,9	41548	0,7	-1,2
n Heptane	0,8	179089	0,6	177520	0,4	-0,9
Toluène	0,8	410282	0,5	416371	1,7	1,5
Octane	2,1	39483	0,1	40556	0,7	2,7
Ethylbenzène	1,0	38632	0,8	39070	0,9	1,1
m+p Xylène	1,2	77868	0,3	78878	0,6	1,3
O Xylène	1,1	38632	0,6	39216	1,9	0,9
1,3,5 Triméthylbenzène	2,0	38740	0,7	39279	1,1	1,4
1,2,4 Triméthylbenzène	2,7	38171	1,3	39697	0,8	4,0
1,2,3 Triméthylbenzène	2,5	31502	1,0	37861	7,8	20,2

Tableau 29 : Comparaison air sec – air humide à 37 %

	Reproductibilité CV %	COV06.MPT Air sec		COV06.MPT Air humide		Ecart %
		u.a.	CV %	u.a.	CV%	
Ethane	0,9	104113	0,4	101323	1,6	-2,7
Ethène	1,7	114679	0,9	110682	1,2	-3,5
Propane	0,7	162933	0,8	157901	1,4	-3,1
Propène	0,9	73506	0,7	71239	1,4	-3,1
Ethyne	7,3	126890	2,7	122447	2,2	-3,5
Isobutane	2,1	214813	0,9	208771	1,9	-2,8
Butane	2,0	214565	0,7	208870	1,7	-2,7
Trans-2- Butène	2,4	21089	1,3	20690	1,4	-1,9
1 Butène	2,7	111971	0,9	108093	1,3	-3,5
Cis-2- Butène	2,7	21866	0,7	21001	1,6	-4,0
Isopentane	1,7	269536	0,6	261394	1,7	-3,0
Pentane	0,7	268858	0,6	260070	1,7	-3,3
1,3 Butadiène	2,5	20586	0,1	20016	1,4	-2,8
Trans-2- Pentène	0,7	26667	0,1	25967	1,9	-2,6
1 Pentène	1,0	27168	1,4	26347	1,4	-3,0
Cis-2- Pentène	0,7	26818	1,1	26077	1,2	-2,8
Isoprène	1,2	26463	0,9	25660	2,1	-3,0
1 Hexène	1,6	29823	0,7	28915	2,1	-3,0
n Hexane	0,7	158617	0,9	154378	1,4	-2,7
Benzène	0,8	159705	0,5	154934	1,1	-3,0
Isooctane	1,1	42220	0,5	41013	1,6	-2,9
n Heptane	0,8	181175	0,8	179825	2,0	-0,7
Toluène	0,8					
Octane	2,1	40763	0,9	41537	8,3	1,9
Ethylbenzène	1,0	40550	2,7	38897	1,4	-4,1
m+p Xylène	1,2	83719	4,2	79242	1,1	-5,3
O Xylène	1,1	41704	3,6	39873	2,3	-4,4
1,3,5 Triméthylbenzène	2,0	42671	4,7	40223	1,9	-5,7
1,2,4 Triméthylbenzène	2,7	43128	6,0	40589	1,0	-5,9
1,2,3 Triméthylbenzène	2,5	32444	0,4	36588	8,2	12,8

**Tableau 30 : Comparaison de moyennes
pour la comparaison Air sec – Air humide**

	COV06.MPT RH :65 %		COV06.MPT RH :68 %		COV06.MPT RH : 37 %		Effet de la pression
	D	X ₁ – X ₂	D	X ₁ – X ₂	D	X ₁ – X ₂	
Ethane			2611	1025	4539	2791	pas d'effet
Ethène			2462	1999	4548	3997	pas d'effet
Propane	3235	-1360	1585	1989	6843	5031	léger effet à 68%
Propène			934	814	2964	2267	pas d'effet
Isobutane					11759	6042	pas d'effet
Butane	3182	-4497	2219	2224	10467	5695	effet significatif à >65%
1-butène					4679	3879	pas d'effet
Cis-2-butène					1008	864	pas d'effet
Isopentane					12658	8143	pas d'effet
Pentane			3764	3191	12745	8788	pas d'effet
Trans-2-pentène					1340	699	pas d'effet
Pent-1-ène					1424	821	pas d'effet
Cis-2-pentène			1092	591	1111	741	pas d'effet
Isoprène	1652	-733	436	185	1584	803	pas d'effet
Hex-1-ène					1710	907	pas d'effet
Hexane			2103	2179	6793	4239	très léger effet à 68%
Benzène					5054	4771	pas d'effet
Isooctane					1778	1207	pas d'effet
Heptane			2653	1568			pas d'effet
Toluène	14869	10361					pas d'effet
Octane			715	-1073			léger effet à 68%
Ethylbenzène	4631	3401	553	-437	3235	1653	pas d'effet
m+p Xylènes	15459	11869	716	-1010	9523	4477	léger effet à 68%
o Xylène	6773	3692			4721	1831	pas d'effet
1,3,5 triméthylbenzène					5694	2448	pas d'effet
1,2,4 triméthylbenzène	907	-684	667	-1526	6919	2538	effet significatif à 68%
1,2,3 triméthylbenzène	857	-2978	3850	-6359	7961	-4143	effet significatif à >65%

4.6 – Linéarité de la méthode

La linéarité de la méthode est un paramètre important de validation car de lui dépend les calculs de sensibilité ou de coefficient de réponse nécessaire pour la détermination des teneurs d'un échantillon inconnu.

Dans ce rapport, nous nous limitons à l'étude de la linéarité car la détermination de la sensibilité implique de disposer au laboratoire d'un étalon reconnu. Ceci sera l'objet de travaux ultérieurs au laboratoire, travaux comprenant l'étude comparative de la teneur nominale des différents matériaux de référence disponibles.

Pour notre étude, l'étalon employé est toujours celui qui a servi pour les expériences précédentes, à savoir l'étalon air Liquide (voir Annexe 3).

Sa gamme de concentration nominale varie entre 1 et 10 ppbv selon les composés ce qui nous permet de travailler avec des concentrations fortes pour certains d'entre eux et d'obtenir une gamme d'étalonnage assez étendue en regard des concentrations qui peuvent être mesurées sur le terrain.

Plusieurs étalons de concentrations plus faibles sont obtenus à partir de la dilution de l'étalon primaire. Comme aucun effet de l'humidité n'a été démontré dans la partie précédente, de l'air sec a été utilisé pour réaliser ces dilutions.

La gamme d'étalonnage est en général établie avec 5 concentrations minimum régulièrement réparties. Dans notre cas, la gamme comprend l'étalon primaire (100%) et les étalons dilués à environ 75, 50, 40, 20 et 2,5 %. La teneur nominale de l'étalon primaire est prise comme valeur de référence.

Ensuite deux moyens sont disponibles pour vérifier si les résultats expérimentaux sont proportionnels à la concentration :

- détermination du coefficient de corrélation tiré de la droite des moindres carrés
- test de linéarité par analyse de variance où un facteur calculé à partir des données expérimentales, F_I , doit être comparé avec une valeur tirée des tables de Snedecor-Fisher, et avec un autre facteur F_{nI} . La linéarité est assurée si F_I est très grand devant la valeur de la table et devant F_{nI} (voir annexe 7).

D'après les figures 43 à 51, retraçant quelques exemples d'étalonnage pour certains composés, nous constatons que la linéarité est bonne, les coefficients de corrélation étant supérieurs à 0,999.

Dans le tableau 31, sont regroupés les valeurs des coefficients de corrélation pour l'ensemble des molécules étudiées ainsi que les résultats des tests de linéarité.

En conclusion, nous pouvons affirmer que la méthode de préconcentration permet d'obtenir des résultats proportionnels à la quantité de matière injectée, la linéarité des courbes d'étalonnage étant tout à fait satisfaisante.

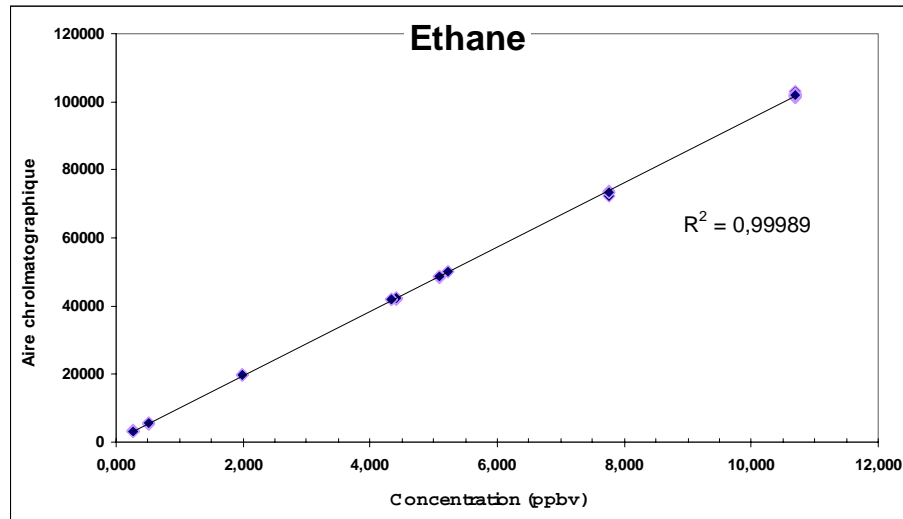


Figure 43 : Linéarité pour l'éthane

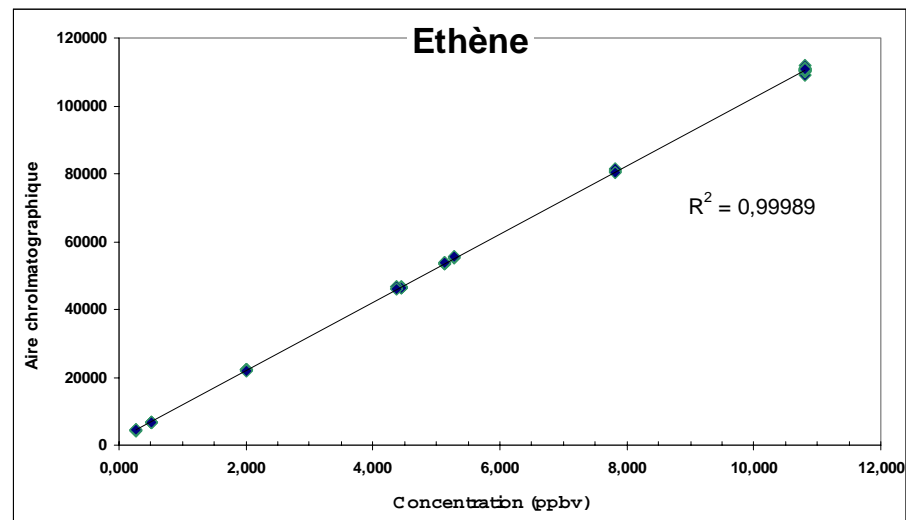


Figure 44 : Linéarité pour l'éthène

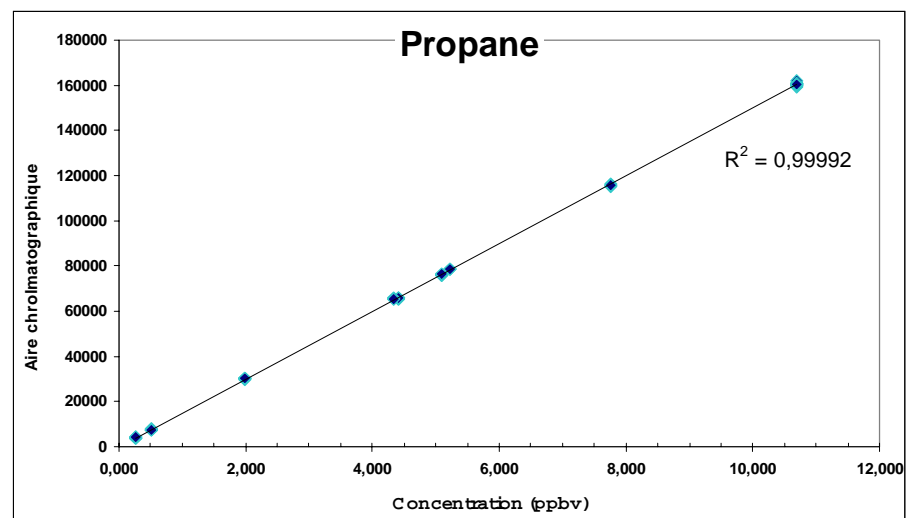


Figure 45 : Linéarité pour le propane

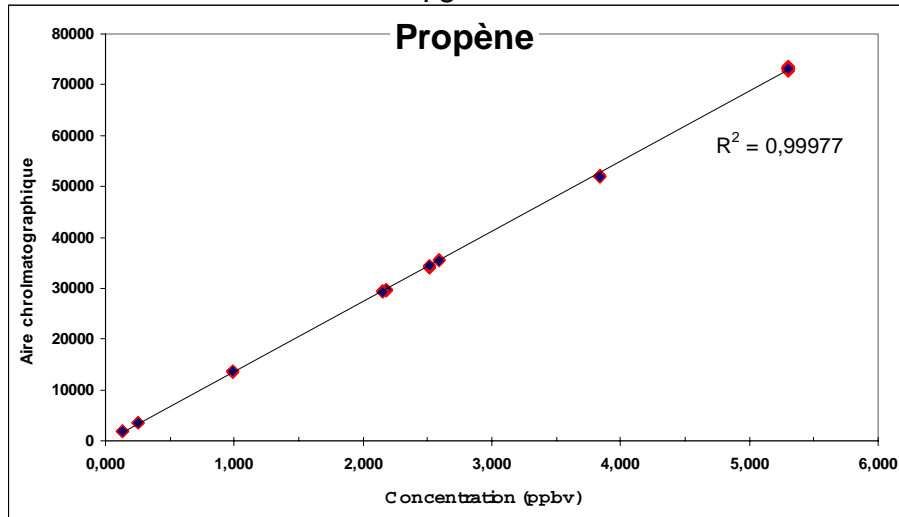


Figure 46 : Linéarité pour le propène

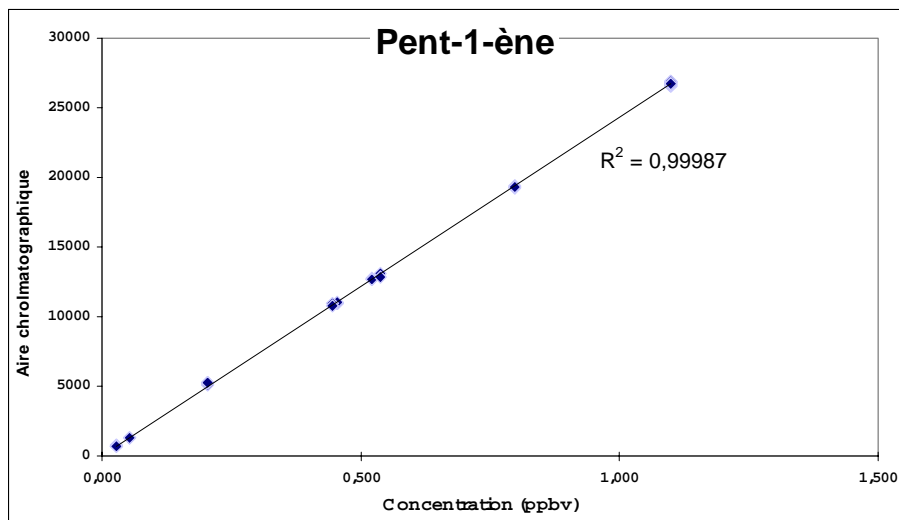


Figure 47 : Linéarité pour le pent-1-ène

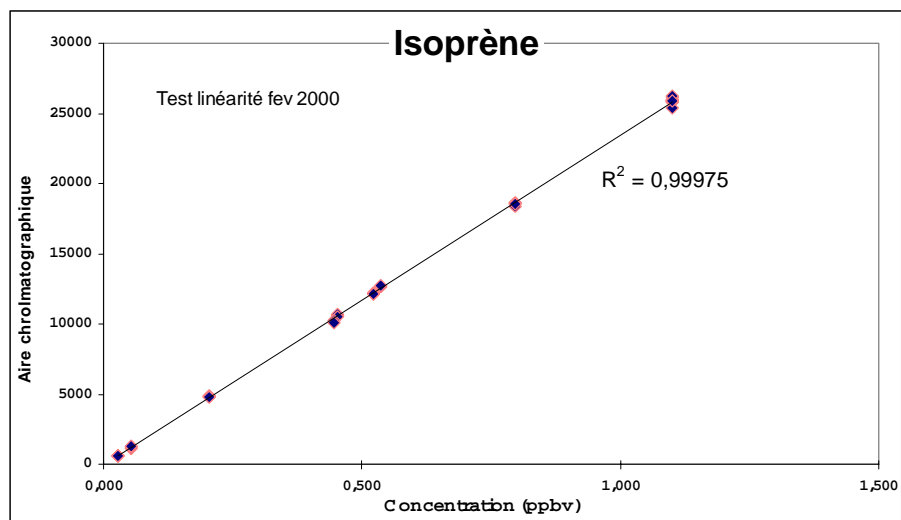


Figure 48 : Linéarité pour l'isoprène

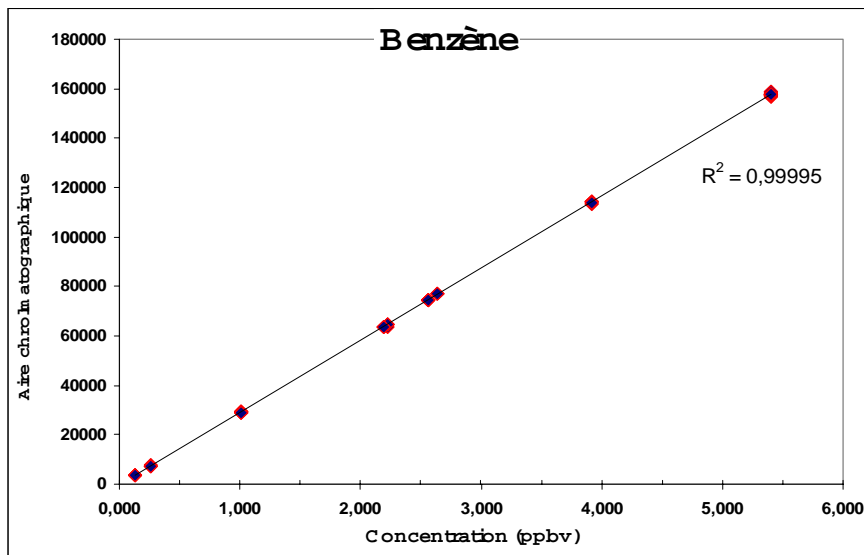


Figure 49 : Linéarité pour le benzène

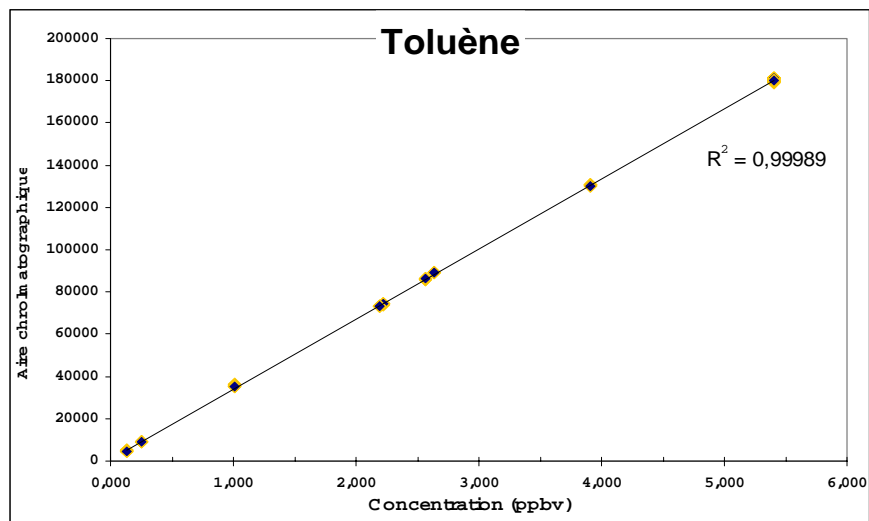


Figure 50 : Linéarité pour le toluène

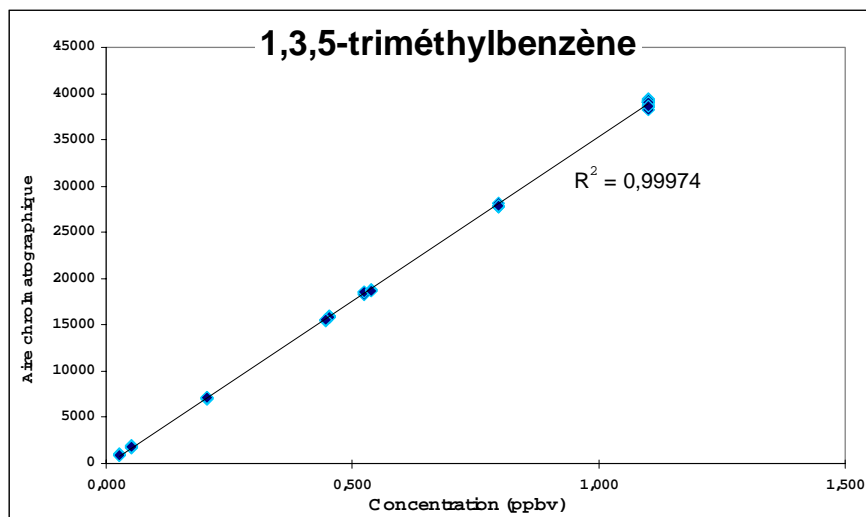


Figure 51 : Linéarité pour le 1,2,3-triméthylbenzène

Tableau 31 : Linéarité de la méthode

	Coefficient de corrélation	Test de Linéarité		
		Fl	Fnl	V (table)
Ethane	0,99990	888568	284	7,56
Ethène	0,99990	598588	190	7,56
Propane	0,99992	889886	281	7,56
Propène	0,99977	1127280	374	7,56
Ethyne	0,99878	122287	50	7,56
Isobutane	0,99926	103856	37	7,56
Butane	0,99977	266678	86	7,56
Trans-2- Butène	0,99988	545775	174	7,56
1 Butène	0,99993	895673	282	7,56
Cis-2- Butène	0,99977	222960	71	7,56
Isopentane	0,99994	762510	1285	7,56
Pentane	0,99994	1682881	531	7,56
1,3 Butadiène	0,99982	205660	64	7,56
Trans-2- Pentène	0,99990	370317	116	7,56
1 Pentène	0,99987	379628	121	7,56
Cis-2- Pentène	0,99991	475858	150	7,56
Isoprène	0,99975	280825	92	7,56
1 Hexène	0,99974	282707	93	7,56
n Hexane	0,99996	1534006	481	7,56
Benzène	0,99995	2062479	650	7,56
Isooctane	0,99992	950886	301	7,56
n Heptane	0,99997	1990730	624	7,56
Toluène	0,99989	674015	215	7,56
Octane	0,99971	396107	132	7,56
Ethylbenzène	0,99957	162808	55	7,56
m+p Xylène	0,99894	84747	33	7,56
O Xylène	0,99928	110745	40	7,56
1,3,5 Triméthylbenzène	0,99974	379622	125	7,56
1,2,4 Triméthylbenzène	0,99853	31556	13	7,56
1,2,3 Triméthylbenzène	0,99815	64302	27	7,56

4.7 – Limites de détection et de quantification

Pour finir l'examen des performances du préconcentrateur associé au chromatographe en phase gazeuse, il convient de déterminer les limites de détection et de quantification.

Pour cela, plusieurs méthodes sont disponibles et nous en avons retenu deux :

- méthode graphique avec la mesure du bruit de fond et de la hauteur du pic chromatographique, la limite de détection étant la concentration du soluté pour lequel la hauteur du pic atteint trois fois celle du bruit de fond, méthode appliquée pour un certain nombre de composés
- méthode à partir de la courbe d'étalonnage où la limite de détection et la limite de quantification sont calculées à partir des résultats obtenus sur l'étalon le plus faiblement concentré (voir annexe 8 pour le détail des calculs).

Le tableau 32 résume l'ensemble des résultats obtenus tandis que dans le tableau 33 figurent les limites adoptées définitivement après avoir comparé les deux types de méthodes, ces limites sont exprimées en pptv.

Nous constatons que les résultats obtenus par la méthode graphique sont proches de ceux obtenus par calculs. Les différences observées s'expliquent essentiellement par l'imprécision de la méthode graphique. Par ailleurs, ces résultats sont satisfaisants dans la mesure où ils sont comparables aux performances des autres analyseurs du laboratoire, VOCAA et ATD 400.

Pour tenir compte de l'incertitude liée à la détermination des faibles valeurs de concentrations et pour intégrer également l'incertitude liée à la valeur nominale de la concentration de l'étalon qui a servi à réaliser l'étalonnage, nous avons décidé de fixer la limite de détection minimale à 20 pptv, et la limite de quantification minimale à 30 pptv. Les résultats sont regroupés dans le tableau 33.

Tableau 32 : Limites de détection et de quantification (pptv)

	Graphique LD	Calculs	
		LD	LQ
Ethane		21	43
Ethène		41	82
Propane		28	56
Propène		14	29
Ethyne		17	33
Isobutane		13	26
Butane		4	7
Trans-2- Butène	20	4	8
1 Butène	10	26	51
Cis-2- Butène	10	9	18
Isopentane		12	24
Pentane		13	26
1,3 Butadiène	10	7	13
Trans-2- Pentène		5	9
1 Pentène		8	17
Cis-2- Pentène		3	6
Isoprène	20	4	8
1 Hexène	10	6	12
n Hexane		11	21
Benzène		4	8
Isooctane	10	6	12
n Heptane		4	8
Toluène		22	43
Octane	10	4	8
Ethylbenzène	10	6	11
m+p Xylène	10	12	24
O Xylène	10	7	14
1,3,5 Triméthylbenzène	10	8	16
1,2,4 Triméthylbenzène	10	5	11
1,2,3 Triméthylbenzène	10	6	12

LD : limite de détection LQ : limite de quantification

Tableau 33 : Limites de détection et de quantification (pptv)

	Limites adoptées	
	LD	LQ
Ethane	20	40
Ethène	40	80
Propane	30	60
Propène	20	30
Ethyne	20	30
Isobutane	20	30
Butane	20	30
Trans-2- Butène	20	30
1 Butène	30	50
Cis-2- Butène	20	30
Isopentane	20	30
Pentane	20	30
1,3 Butadiène	20	30
Trans-2- Pentène	20	30
1 Pentène	20	30
Cis-2- Pentène	20	30
Isoprène	20	30
1 Hexène	20	30
n Hexane	20	30
Benzène	20	30
Isooctane	20	30
n Heptane	20	30
Toluène	20	40
Octane	20	30
Ethylbenzène	20	30
m+p Xylène	20	30
O Xylène	20	30
1,3,5 Triméthylbenzène	20	30
1,2,4 Triméthylbenzène	20	30
1,2,3 Triméthylbenzène	20	30

LD : limite de détection LQ : limite de quantification

5. – MISE AU POINT DE LA METHODE DE PRECONCENTRATION ET D'ANALYSE : COV OXYGENES

5.1 – Déroulement des essais

La mise au point de la méthode de préconcentration a débuté par des tests visant à vérifier si la méthode développée pour les composés hydrocarbonés est adaptée pour les composés oxygénés.

Les premiers résultats obtenus nous ont conduits à modifier la méthode de préconcentration afin de permettre un bon piégeage et une bonne restitution des composés oxygénés.

Les paramètres modifiés concernent le piège M2 :

- ◇ introduction d'une étape de « Preheat » : températures testées 10 °C et 20 °C
- ◇ modification de la température de piégeage : -10 °C et 0 °C

Sur le plan chromatographique, la méthode utilisée jusqu'alors a été modifiée pour assurer une meilleure séparation des composés oxygénés entre eux, et également une meilleure séparation de ces molécules et des polluants hydrocarbonés déjà étudié.

Compte tenu du fait que le système chromatographique est constitué de deux colonnes alimentées par deux circuits différents de gaz vecteur, la programmation de température de l'analyseur a été changée et il a fallu également adapter le temps de commutation à la nouvelle configuration.

Ce temps de commutation a pour fonction de définir le moment où se produit la commutation des circuits de gaz vecteur dans les deux colonnes. Avant la commutation, les deux colonnes sont en séries, alimentées par le gaz vecteur issu du préconcentrateur. Les produits injectés sont d'abord élués sur la première colonne, colonne adaptée aux COV « lourds » (colonne CP-Sil) ; les COV légers sont alors rapidement élués hors de cette colonne et pénètrent dans la deuxième colonne adaptée à leur analyse (colonne PLOT). A l'instant de commutation un changement dans la répartition des circuits des gaz vecteur intervient, les deux colonnes ne sont alors plus en série. La première colonne est toujours alimentée par le même gaz vecteur et les composés encore présents continuent leur progression, tandis que la deuxième colonne est alimentée par un nouveau gaz vecteur et l'éluion des composés légers se poursuit. Chaque colonne est alors reliée à un détecteur différent.

Dans la méthode chromatographique A, utilisée précédemment pour les composés hydrocarbonés (voir tableau 9, p36), le temps de commutation est fixé de telle sorte que les composés légers jusqu'à l'isoprène sont élués sur la colonne PLOT. A partir du Hex-1-ène compris, les molécules sont éluées sur la colonne CP-Sil. Ces conditions assurent une bonne séparation des composés légers.

Dans le cadre de la mise au point de la méthode chromatographique pour les molécules oxygénées, nous avons pris le parti de garder la même répartition des composés légers et lourds. Pour cela, le temps de commutation est adapté aux nouvelles conditions de programmation de température.

Ce choix est motivé par le souci premier de permettre en une analyse la meilleure séparation possible de l'ensemble des composés oxygénés et hydrocarbonés, composés susceptibles d'être mesurés simultanément sur site.

L'autre option, qui peut être intéressante dans certains cas particuliers et qui n'a pas été développée dans l'étude présente, est de faire en sorte que tous les composés soient élués sur la même colonne CP-Sil en attribuant un temps proche de zéro au temps de commutation. L'avantage de cette méthode est de permettre l'analyse de composés oxygénés très volatils tels que l'éthanol ou l'acétone. Ces molécules sont en effet difficilement éluées dans la colonne PLOT. L'inconvénient si leur concentration est de l'ordre de grandeur de celle des composés tels que l'éthane, l'éthène ou le propane, est de ne pas arriver à les séparer suffisamment pour effectuer une analyse quantitative.

5.2 – Mise au point de la méthode de préconcentration

Nous avons commencé l'étude par des essais réalisés avec la méthode de préconcentration développée dans le cadre de l'analyse des COV hydrocarbonés, pour ensuite effectuer des tests supplémentaires avec de nouvelles méthodes élaborées à partir de la première.

5.2.1 – Génération de mélanges

Une précision s'impose. Ne disposant pas au laboratoire de mélange étalon gazeux pour les composés oxygénés, la génération de mélange est réalisée à partir de la vaporisation des composés liquides dans un ballon en verre.

Les composés choisis sont introduits par seringue dans ce ballon qui est placé au préalable sous vide afin de faciliter la vaporisation des produits. Puis la pression du mélange est ramenée à la pression atmosphérique sous débit d'azote ultra pur. Enfin le mélange gazeux est prélevé par seringue étanche aux gaz, et est injecté via un injecteur en verre dans le préconcenteur P7100 sous balayage d'air ultra pur.

La figure 52 présente le schéma du montage d'injection.

Plusieurs modes d'injection de composés sont possibles :

- voie 1 avec l'injecteur 1 : injection sous balayage d'air zéro à humidité contrôlée
- voie 2 avec l'injecteur 2 : injection au moment du prélèvement de l'étalon – permet d'analyser en même temps les molécules oxygénées et les composés contenus dans une bouteille étalon
- voie 1 avec l'injecteur 1 : injection dans un flux d'étalon dilué. La dilution est obtenue en connectant la bouteille d'étalon à une entrée du diluteur tandis que l'autre entrée est réservée à l'air de dilution

Compte tenu des propriétés physiques des composés oxygénés et des dimensions du ballon, il est ainsi difficile de garantir la teneur d'un mélange (rapport surface sur volume important et possible rétention de certaines molécules sur les parois). Par conséquent, l'étude sera limitée à des comparaisons semi-quantitatives.

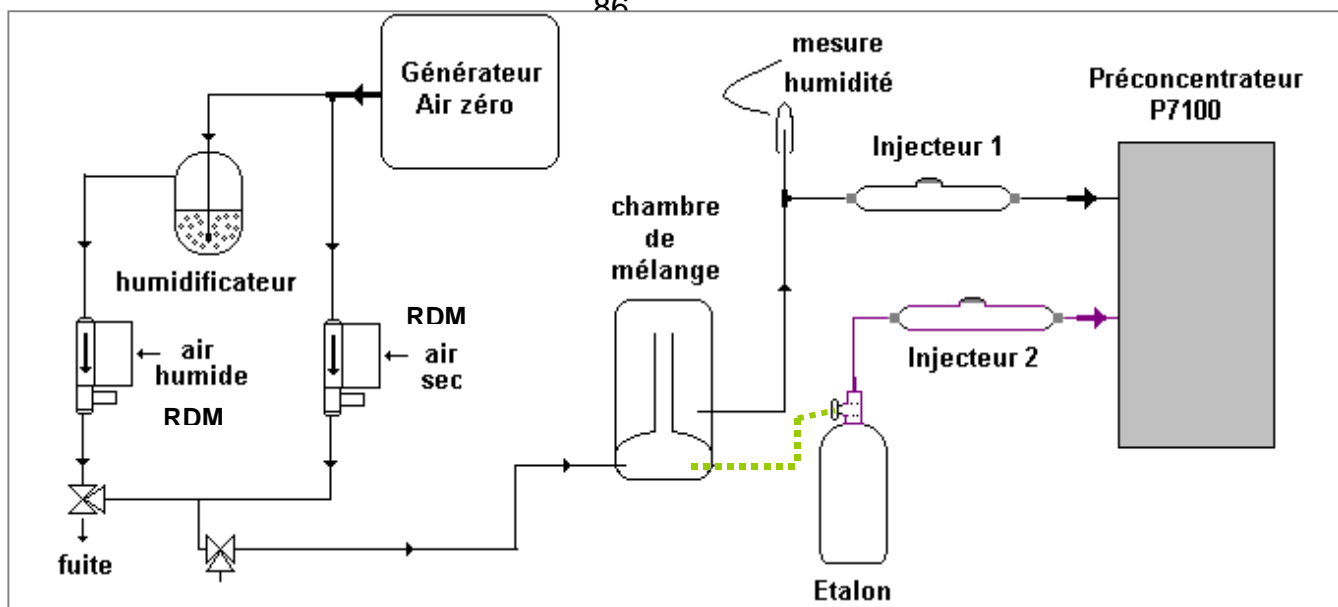


Figure 52 : Montage pour la génération de mélanges

5.2.2 – Préconcentration selon la méthode adaptée pour les COV hydrocarbonés

5.2.2.1 – Tests sur étalon

Les expériences ont été menées en appliquant la méthode de préconcentration 1 et la méthode analytique A (p36-37), à l'exception de l'analyse des alcools où la méthode chromatographique a été modifiée ponctuellement pour permettre l'étude du cas de l'éthanol.

Le principe de l'essai est de comparer les analyses du mélange obtenu par injection des composés sous balayage d'air sec et celles du mélange similaire et obtenu sous balayage d'air zéro humide.

Les résultats sont présentés dans les tableaux 34 et 35. Il faut préciser que le toluène est injecté dans les mélanges d'acétates, il sert de référence car aucun effet de l'humidité sur son analyse n'a été démontré. Les résultats précisent l'évolution en fonction de l'humidité du mélange, du rapport entre le toluène et le composé étudié, rapport permettant de s'affranchir des erreurs de répétabilité au niveau de l'injection.

Pour les molécules testées telles que les éthers et l'acétate de vinyle, la méthode de préconcentration 1 semble être adaptée à leur analyse en milieu humide, les écarts entre les mesures en milieu sec et celles en milieu humide n'étant pas significatifs.

Par contre, les analyses des autres acétates et de la butan-2-one (MEK) présentent des écarts plus importants entre les deux catégories d'expériences.

Tableau 34 : Evolution des éthers en fonction de l'humidité

	Air sec		Air humide 37%		Ecart %
	u.a.	CV %	u.a.	CV%	
MTBE	47483	0,6	45997	3,5	-3,1
ETBE	50848	1,0	50545	2,3	-0,6
TAME	54228	1,0	54084	2,2	-0,3
	Air sec		Air humide 68%		Ecart %
	u.a.	CV %	u.a.	CV%	
MTBE	37471	1,3	37480	1,2	0,02
ETBE	40508	1,1	42621	1,5	5,2
TAME	43374	1,7	44652	1,9	2,9

Tableau 35 : Evolution des COV oxygénés en fonction de l'humidité

	Air sec		Air humide 70%		Ecart %
	rapport.	CV %	rapport.	CV%	
Acétate de vinyle	7,268	0,9	7,280	0,5	0,2
MEK	3,760	0,5	3,693	0,2	-1,8
Acétate d'éthyle	5,117	0,6	5,028	0,3	-1,7
Acétate de propyle	3,373	0,9	3,224	1,2	-4,4
Acétate de butyle	2,739	1,3	2,539	0,6	-7,3
	Air sec		Air humide 58%		Ecart %
	rapport.	CV %	rapport.	CV%	
Acétate de vinyle	7,0584	0,4	6,995	0,5	-0,9
MEK	3,6629	1,5	3,604	0,2	-1,6
Acétate d'éthyle	4,9463	1,3	4,808	0,3	-2,8
Acétate de propyle	3,3824	1,1	3,281	1,2	-3,0
Acétate de butyle	2,8605	1,8	2,731	0,6	-4,5

Ces écarts tendraient à montrer qu'en milieu humide une meilleure restitution des molécules oxygénées ait lieu.

Nous pouvons également observer l'allure des pics chromatographiques pour compléter les résultats précédents.

En ce qui concerne la famille des éthers en milieu humide, la figure 53 ne montre aucune particularité.

Pour d'autres composés cela peut être différent. En examinant la figure 54, comprenant une analyse du mélange en milieu sec et une analyse en milieu humide, nous voyons que le pic de la MEK (butan-2-one) s'élargit à la base dans le deuxième cas.

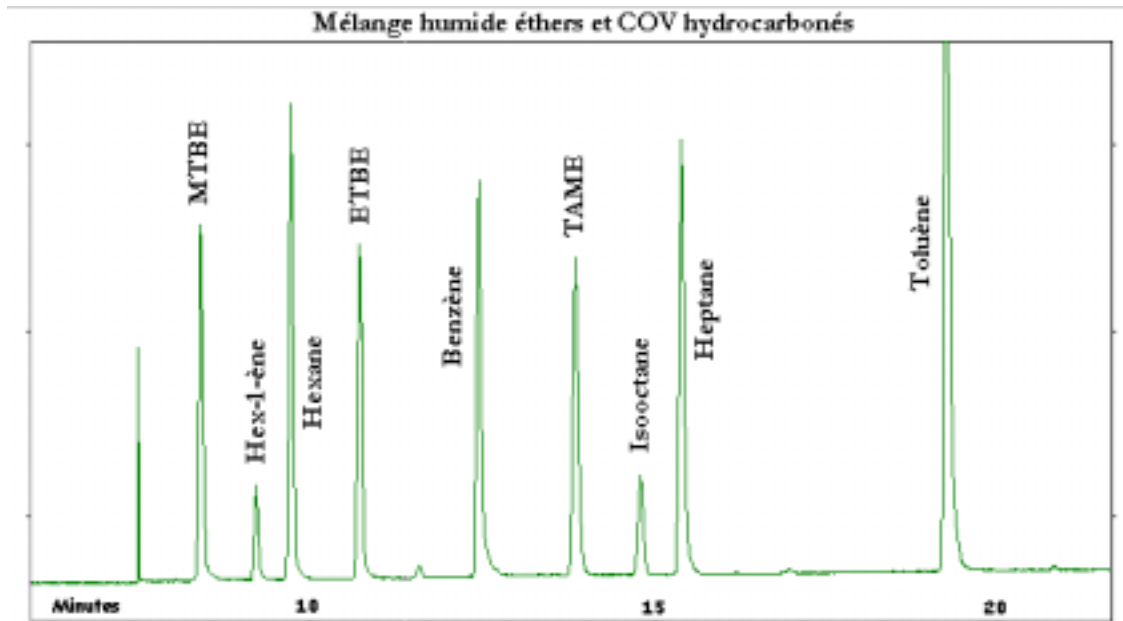


Figure 53 : Analyse d'éthers en milieu humide

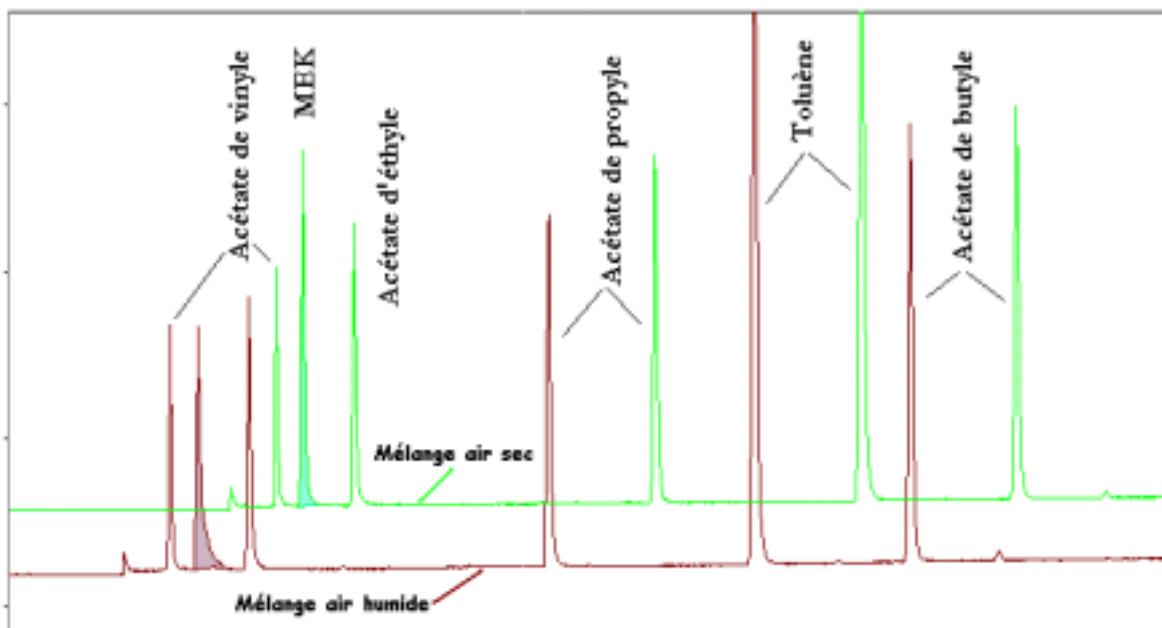


Figure 54 : Analyses d'un mélange d'acétates et de butan-2-one (MEK) dilué avec de l'air sec et dilué avec de l'air humide

Dans le cas des alcools qui ont été étudiés ensuite avec cette méthode 1, le phénomène est particulièrement prononcé comme le montre la figure 55. Nous observons donc des pics très mal définis et une diminution considérable des pics est visible lorsque le milieu est humide en comparaison d'un milieu sec.

L'élargissement des pics est probablement dû à une compétition d'adsorption entre l'eau et les molécules polaires sur les différents pièges, une migration des ces molécules dans les lits d'adsorbant entraîne alors une injection non ponctuelle. La perte de matière peut s'expliquer par la miscibilité des composés hydrophiles dans l'eau,

pour le
l'eau ai

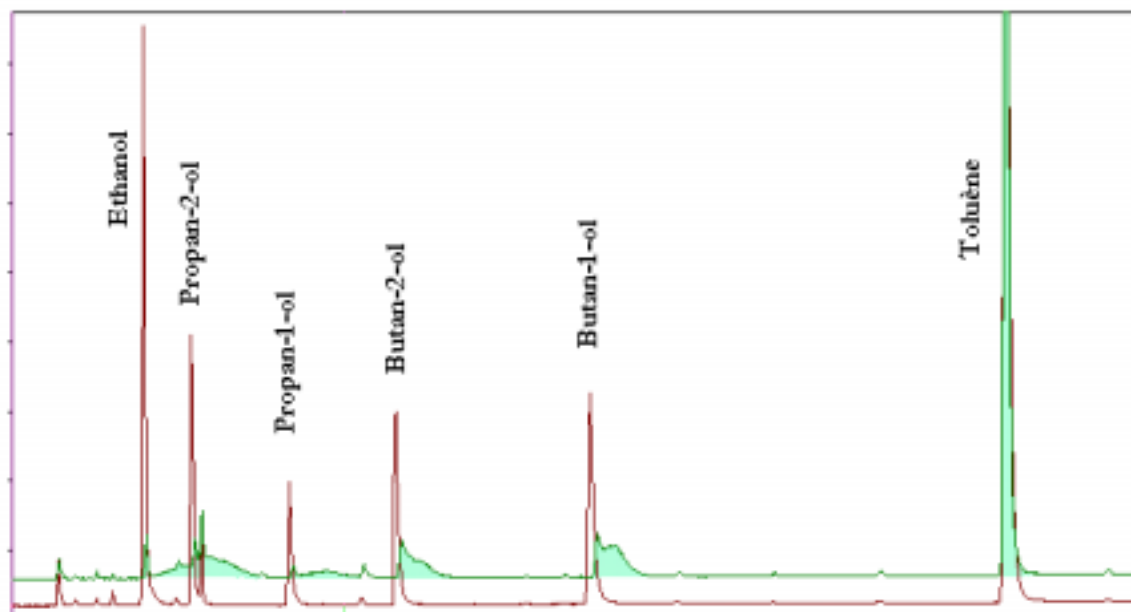


Figure 55 : Analyse des alcools en milieu sec et en milieu humide

Le préconcentrateur Entech permet donc l'analyse de composés oxygénés polaires en milieu humide. Les résultats sont satisfaisants pour les éthers et même une meilleure restitution des molécules telles que les acétates a lieu en milieu humide. Pour les alcools, la préconcentration s'avère très délicate en milieu humide.

5.2.2.2 – Comparaison avec l'analyseur VOCAA

Par ailleurs d'autres essais ont été conduits dans le cadre de cette étude, afin de bien préciser l'intérêt que peut présenter un tel outil de préconcentration pour l'analyse des COV oxygénés.

L'idée était de comparer les résultats d'analyses entre le préconcentrateur P7100-CPG et l'analyseur VOCAA du laboratoire. Rappelons que dans ce dernier, l'élimination de l'eau contenue dans les échantillons est réalisée au moyen d'une membrane Nafion.

Tout d'abord il s'agit de comparer sur les deux analyseurs, les analyses d'un même échantillon prélevé à proximité d'un site industriel. Comme le montrent les figures 56 et 57, apparaît une différence très importante au niveau du profil chromatographique : absence totale de butan-2-one et d'acétate d'éthyle sur les chromatogrammes obtenus sur le VOCAA.

Ces molécules sont en effet totalement retenues par le système desséchant de l'analyseur VOCAA tandis que sur le préconcentrateur P7100, elles sont mesurées à des teneurs appréciables. Selon une estimation, la teneur de la butan-2-one serait de l'ordre de 30 à 50 ppbv. La méthode de préconcentration 1 semble donc assurer l'élimination de l'eau tout en favorisant l'injection de ces molécules polaires.

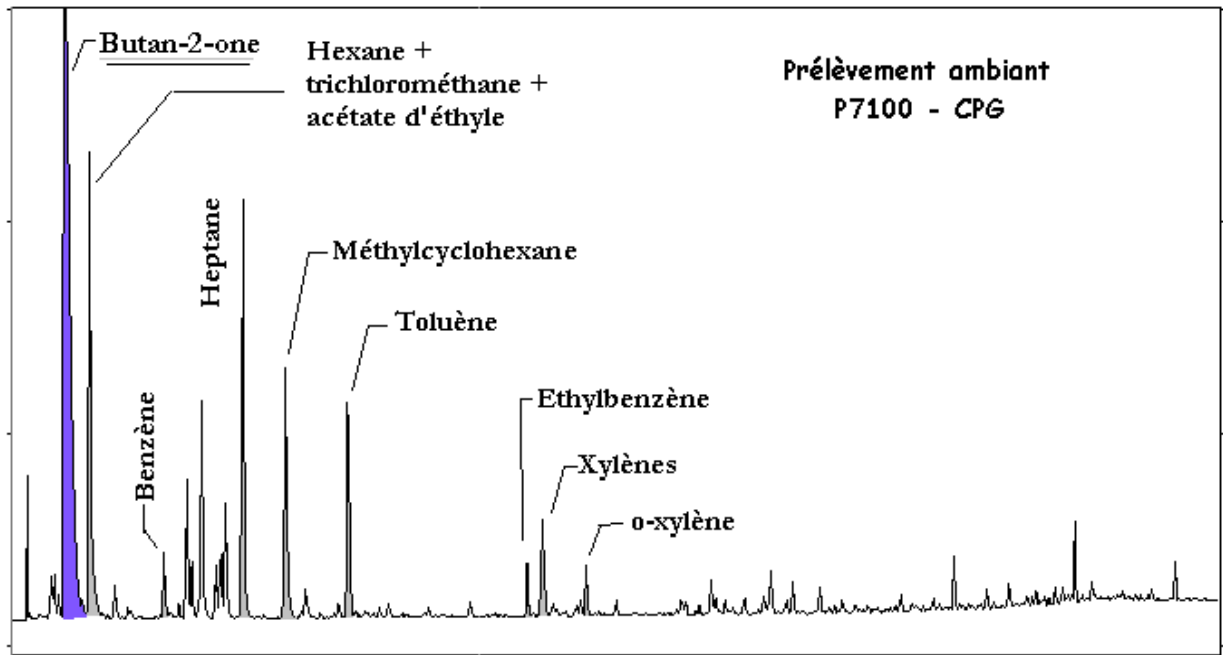


Figure 56 : Air ambiant analysé par le Préconcentrateur P7100 - CPG

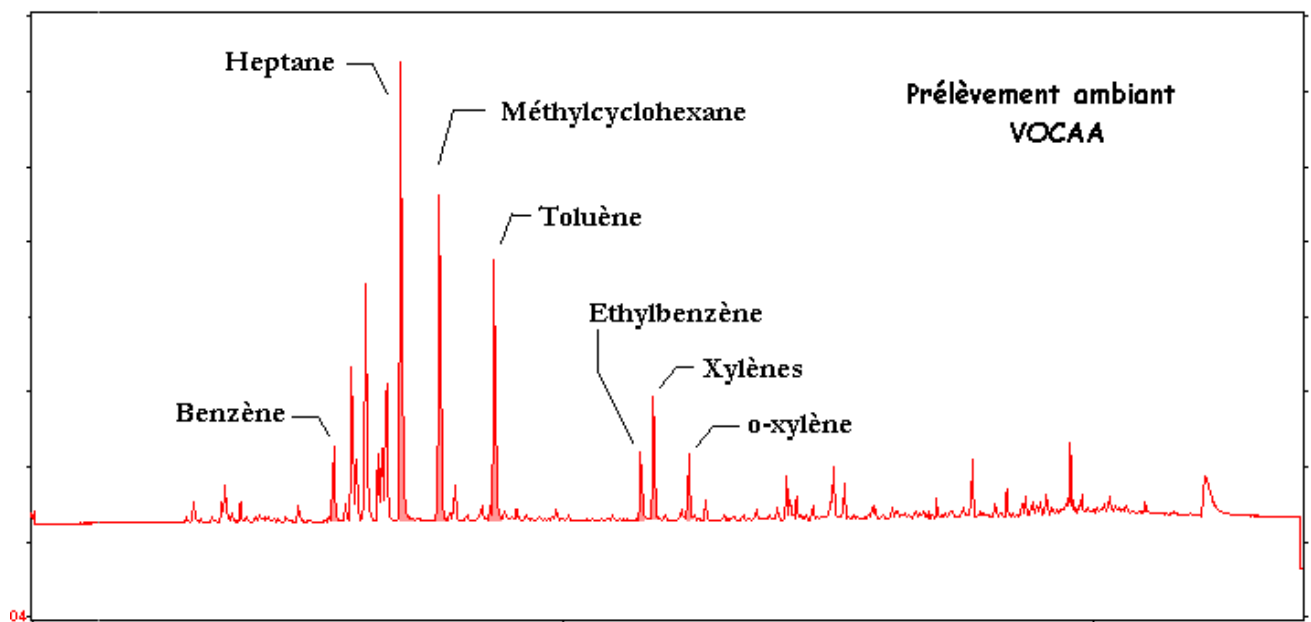


Figure 57 : Air ambiant analyse par le VOCAA

Finalement, même si la méthode de préconcentration utilisée jusqu'alors est satisfaisante pour certaines espèces chimiques, il est toutefois nécessaire de l'améliorer afin d'être capable d'analyser l'ensemble des composés oxygénés.

5.2.3 – Développement d'une nouvelle méthode de préconcentration

Les expériences précédentes montrent bien que la séparation eau - composés oxygénés est incomplète et entraîne des perturbations au niveau de l'analyse à la fois sur le plan qualitatif et le plan quantitatif, particulièrement pour alcools.

Comme nous l'avons souligné dans la présentation de l'instrument, l'élimination de l'eau se produit essentiellement au niveau du piège quand celui ci est réchauffé doucement (étape de Preheat), puis lorsqu'il est balayé par un faible débit d'hélium. Nous pouvons penser que l'étape de Preheat sur le module 1 est insuffisante.

Cependant au lieu de diminuer la durée de balayage du module 1 après l'étape de Preheat, paramètre sensible pour la désorption quantitative des COV, le choix a porté sur l'introduction d'une seconde étape de Preheat au niveau du module 2. En complément, la température de piégeage de ce module 2 a été augmentée afin de limiter l'adsorption de l'eau pendant le transfert de l'échantillon entre les pièges M1 et M2.

Trois méthodes présentant les caractéristiques suivantes, ont été testées :

- ✱ méthode 2 : équivalente à la méthode 1 sauf pour le module M2 (piégeage à -10 °C / Preheat à 10 °C / désorption à 200 °C)
- ✱ méthode 2a : modification de la méthode 2 au niveau du module M2 (piégeage à 0 °C)
- ✱ méthode 2b : modification de la méthode 2 au niveau du module M2 (Preheat à 20 °C)

Plusieurs séries de composés ont été étudiés et les résultats sont regroupés dans le tableau 36. Le toluène, injecté dans chacun des mélanges, sert de référence comme précédemment. Les résultats retracent l'évolution en fonction de l'humidité du mélange, du rapport : toluène / composé étudié.

Les essais ont débuté par des analyses sur un même mélange constitué de composés oxygénés appartenant à des familles chimiques différentes. Ces analyses sont effectuées en milieu sec et en milieu humide en utilisant les trois méthodes de préconcentration suivantes : méthode 1, méthode 2 et méthode 2a.

D'après ce tableau, nous confirmons le fait qu'en milieu humide une meilleure restitution des molécules se produit. Le phénomène est très marqué pour les essais effectués avec la méthode 2. En ce qui concerne la méthode 2a, le phénomène est moins évident en raison de la faible répétabilité des mesures. La méthode 2 présente d'autre part un écart faible avec la méthode 1.

L'examen des chromatogrammes regroupés dans les figures 58 et 59, montre que pour les molécules étudiées aucune perturbation chromatographique n'apparaît, notamment au niveau de la butan-2-one (MEK), lorsque la préconcentration est menée selon les méthodes 2 et 2a.

L'ensemble des commentaires ci-dessus nous conduisent à retenir la méthode 2 pour effectuer la préconcentration des composés oxygénés tels que : MEK, isopropyl méthyl cétone, pentanal, acétate de propyle, hexone et hexanal.

Tableau 36 : Evolution des COV oxygénés en fonction de l'humidité

	Méthode 2 Air sec		Méthode 2 Air humide 70%		$\frac{\text{Ecar}}{t}$ %
	rapport.	CV %	rapport.	CV%	
MEK	2,109	3,2	1,630	2,9	-22,7
Isopropyl méthyl cétone	1,622	2,6	1,447	1,4	-10,8
Pentanal	1,524	3,1	1,323	0,4	-13,2
Acétate de propyle	1,986	3,6	1,510	1,0	-24,0
Hexone	1,383	3,4	1,136	0,4	-17,9
Hexanal	2,382	4,8	1,792	1,3	-24,8
	Méthode 2 Air sec		Méthode 1 Air sec		$\frac{\text{Ecar}}{t}$
MEK	2,109	3,2	2,034	2,1	
Isopropyl méthyl cétone	1,622	2,6	1,619	1,5	-0,2
Pentanal	1,524	3,1	1,488	0,6	-2,4
Acétate de propyle	1,986	3,6	1,832	0,5	-7,7
Hexone	1,383	3,4	1,312	1,5	-5,1
Hexanal	2,382	4,8	2,169	2,4	-8,9
	Méthode 2a Air sec		Méthode 2a Air humide 10%		$\frac{\text{Ecar}}{t}$
MEK	2,377	28,6	1,733	3,9	
Isopropyl méthyl cétone	1,797	18,8	1,501	1,7	-16,5
Pentanal	1,640	20,5	1,341	1,0	-18,2
Acétate de propyle	2,269	38,0	1,526	0,3	-32,7
Hexone	1,655	35,6	1,174	0,2	-29,0
Hexanal	2,856	38,5	1,873	1,1	-34,4
	Méthode 2a Air sec		Méthode 2a Air humide 70%		$\frac{\text{Ecar}}{t}$
MEK	6,242	12,9	5,167	3,2	
Isopropyl méthyl cétone	1,993	8,9	1,804	1,4	-9,5
Pentanal	2,501	9,2	2,249	1,6	-10,1
Acétate de propyle	2,151	15,9	1,717	1,8	-20,2
Hexone	1,617	14,9	1,330	1,3	-17,8
Hexanal	2,663	16,3	2,225	7,2	-16,5
	Méthode 2a Air sec		Méthode 1 Air sec		$\frac{\text{Ecar}}{t}$
MEK	2,377	28,6	2,122	7,4	
Isopropyl méthyl cétone	1,797	18,8	1,669	5,0	-7,7
Pentanal	1,640	20,5	1,498	4,7	-9,5
Acétate de propyle	2,269	38,0	1,925	11,0	-7,9
Hexone	1,655	35,6	1,407	9,6	-17,6
Hexanal	2,856	38,5	2,399	10,6	-9,1

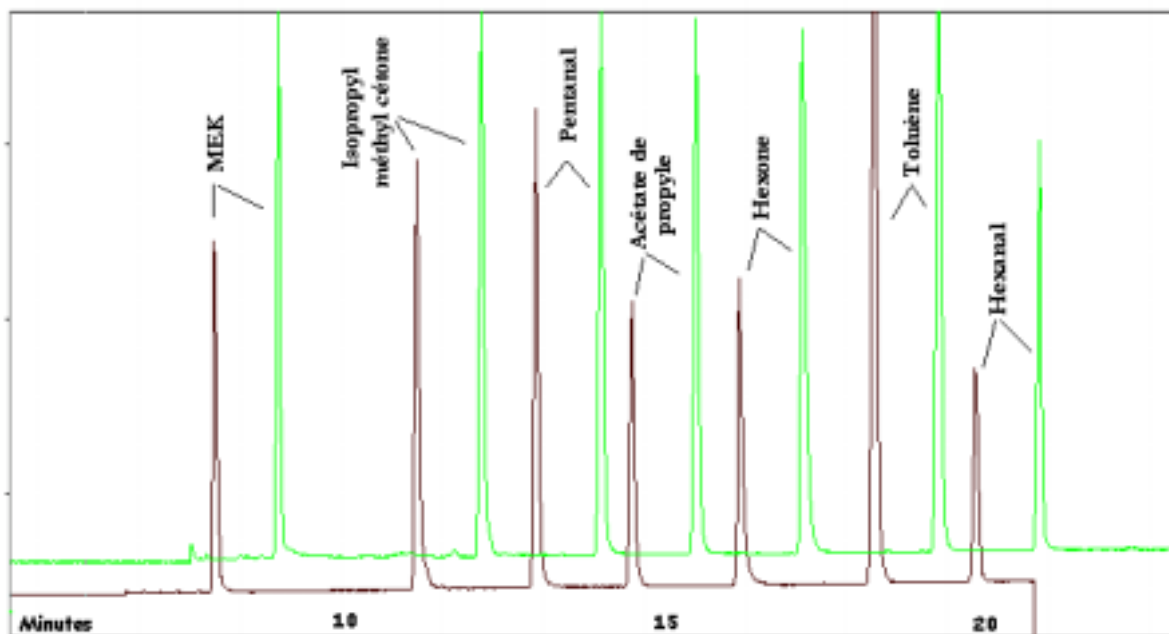


Figure 58 : Analyse de mélange oxygéné après préconcentration selon la méthode 2a

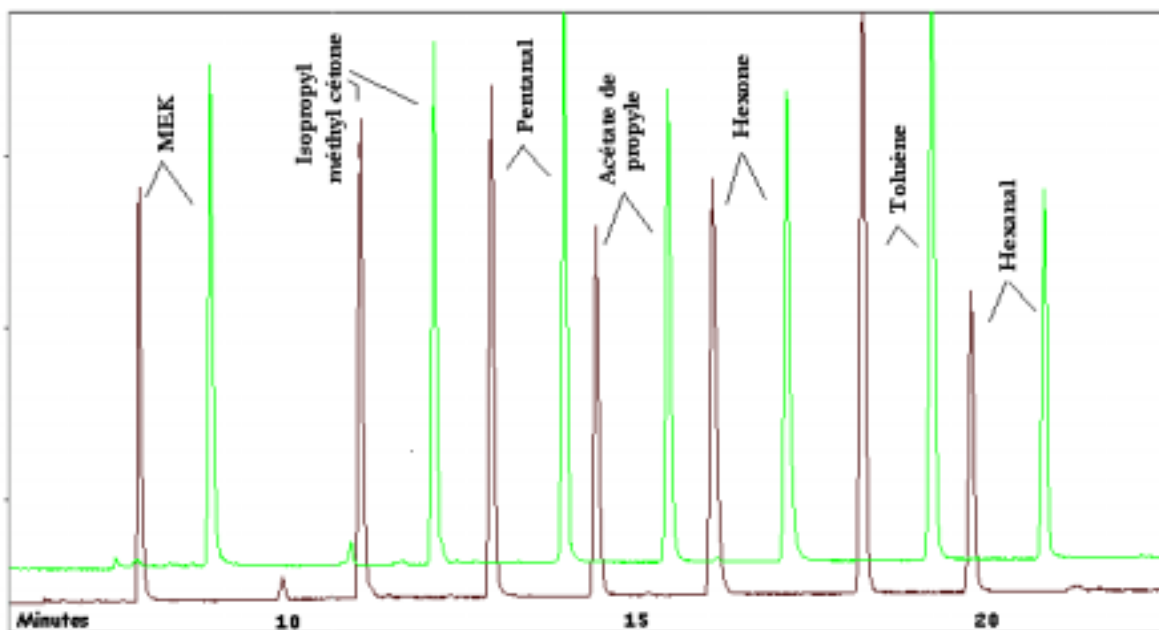


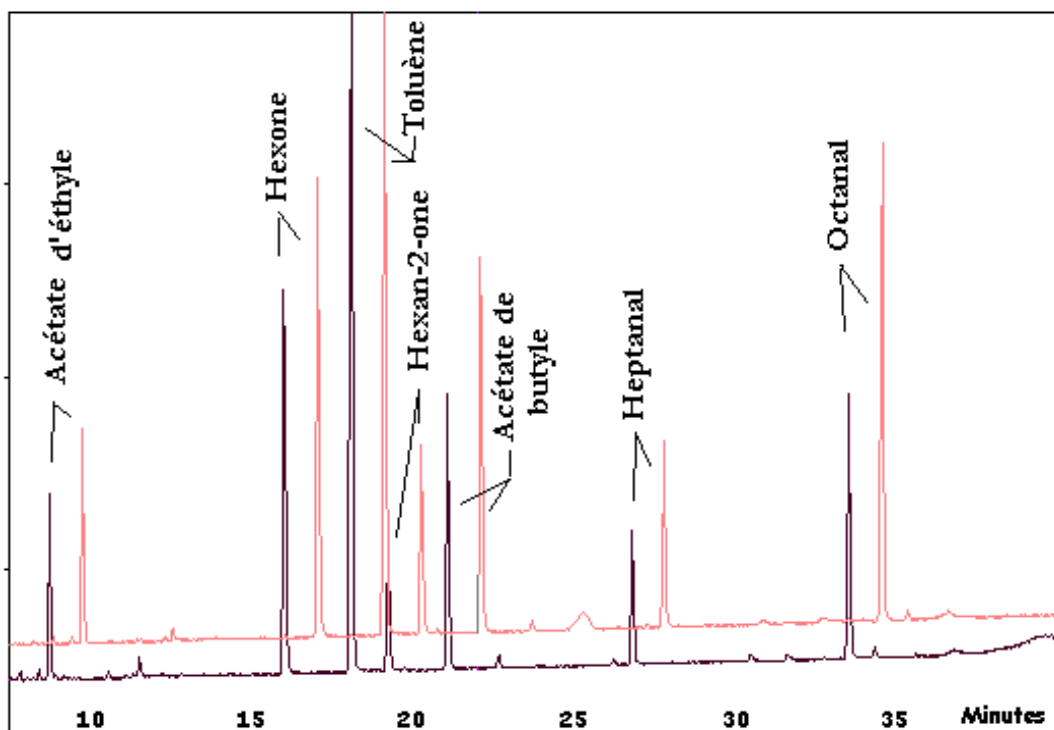
Figure 59 : Analyse de mélange oxygéné après préconcentration selon la méthode 2

D'autres essais ont été réalisés sur les molécules suivantes : acétate d'éthyle, hexan-2-one, acétate de butyle, heptanal et octanal (voir tableau 37 et figure 60). Ils confirment les résultats obtenus précédemment.

La méthode 2 est appropriée à la préconcentration des molécules de la famille des esters, des cétones et des aldéhydes.

Tableau 37 : Evolution des COV oxygénés en fonction de l'humidité

	Méthode 2 Air sec		Méthode 2 Air humide 70%		Ecart t %
	rapport.	CV %	rapport.	CV%	
Acétate d'éthyle	8,239	0,1	7,593	1,0	-7,8
Hexone	2,800	4,2	2,545	0,4	-9,1
Hexan-2-one	7,324	3,9	5,918	2,7	-19,2
Acétate de butyle	4,164	4,6	3,375	1,0	-19,0
Heptanal	8,320	6,4	6,332	5,7	-23,9
Octanal	4,380	1,2	2,451	4,4	-44,0

**Figure 60 : Analyse d'un mélange de composés oxygénés après préconcentration selon la méthode 2**

Enfin la préconcentration des alcools a été réalisée avec la même méthode 2. L'analyse chromatographique du mélange dilué avec de l'air sec comparée avec celle du mélange dilué avec de l'air humide est particulièrement parlante (figure 61).

Nous retrouvons le même phénomène que celui constaté avec la méthode 1 (figure 55, p89), à savoir une déformation importante des pics chromatographiques et une grande perte de matière, d'autant plus marquée que la molécule contient peu de carbone (éthanol, les propanols).

De nouvelles tentatives ont été ensuite menées avec une autre méthode, la méthode 2b, dérivée de la méthode 2a où la température de Preheat sur la module 2 a été augmentée. Finalement aucune amélioration probante n'a pu être apportée (figure 62).

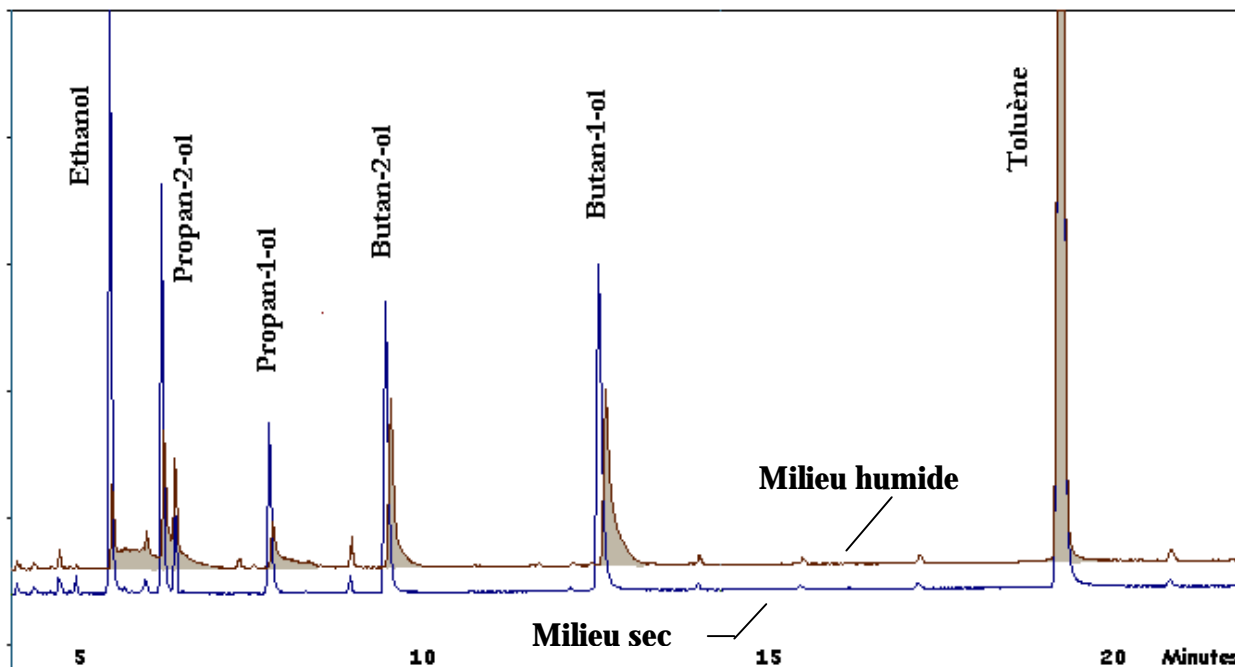


Figure 61 : Analyse d'alcools dilués en milieu sec et en milieu humide après préconcentration selon la méthode 2

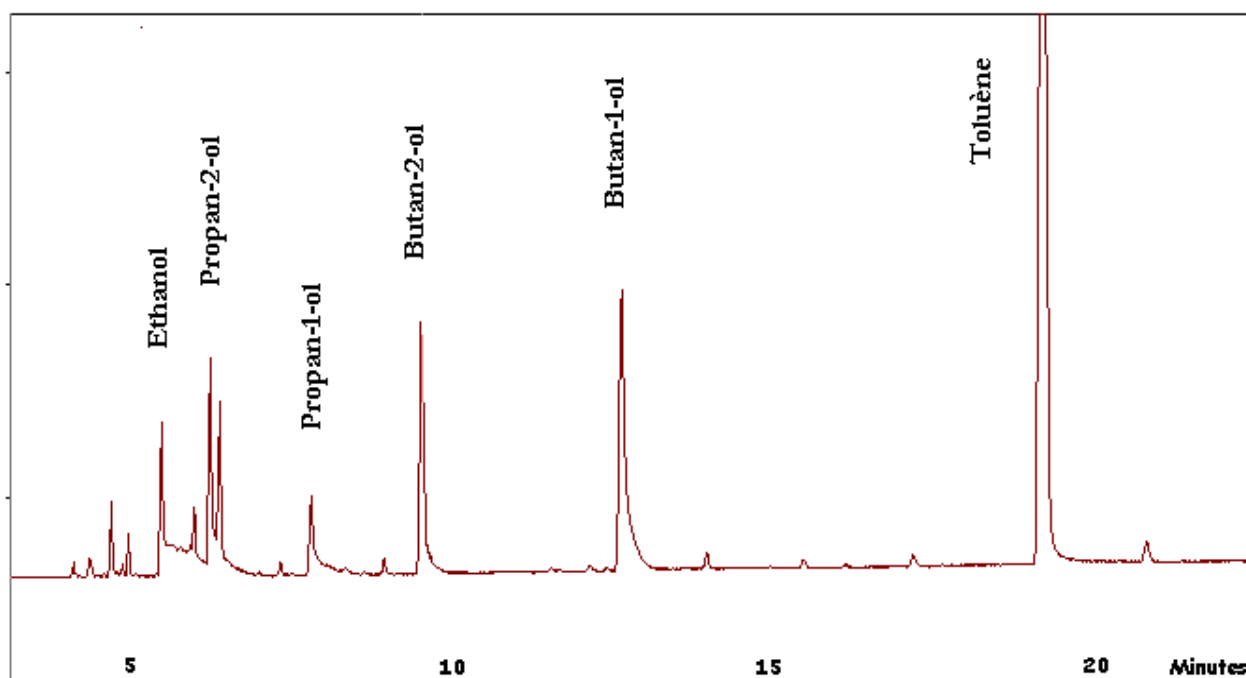


Figure 62 : Analyse d'alcools dilués en milieu humide après préconcentration selon la méthode 2b

5.2.4 – Comparaison avec le VOCAA

Des expériences complémentaires ont été tentées pour confirmer la différence de comportement entre les deux analyseurs. Plusieurs séries d'analyses ont été réalisées sur deux mélanges obtenus par dilution d'un étalon constitué de 31 COV hydrocarbonés et de plusieurs composés polaires selon le montage expérimental décrit dans la partie 5.2.1. « Génération de mélange » :

1. mélange constitué uniquement de COV hydrocarbonés, dilué par de l'air sec et analysé simultanément sur les deux analyseurs, la membrane Nafion ayant été enlevée du VOCAA
2. mélange de COV hydrocarbonés et de composés polaires appartenant à plusieurs familles chimiques, dilué par de l'air sec et analysé simultanément sur les deux analyseurs, la membrane Nafion ayant été enlevée du VOCAA
3. mélange de COV hydrocarbonés et de composés polaires appartenant à plusieurs familles chimiques, dilué par de l'air sec, la membrane Nafion ayant été replacée dans l'analyseur VOCAA.
4. mélange de composés polaires dilué par de l'air sec et analysé simultanément sur les deux analyseurs, sans membrane Nafion pour le VOCAA
5. mélange de composés polaires dilué par de l'air sec et analysé simultanément sur les deux analyseurs, avec membrane Nafion pour le VOCAA

Le protocole d'analyse employé est celui de la méthode A et la préconcentration a été menée selon la méthode 2.

Il n'est pas besoin d'effectuer de nombreux calculs, les chromatogrammes qui sont présentés dans les figures 63 à 66, sont très explicites.

En effet dans le cas des analyses réalisées dans les conditions 1, 2 et 3 sur la couplage préconcentrateur P7100- CPG, aucune différence significative n'apparaît sur les plans qualitatif et quantitatif.

Par contre, pour les analyses effectuées sur le VOCAA dans ces mêmes conditions, nous remarquons la disparition dans la série 3, des pics correspondant aux composés oxygénés alors que les molécules hydrocarbonées sont mesurées dans les mêmes proportions que dans les séries 1 et 2.

Un constat identique peut être fait quand sont comparés les résultats des séries 4 et 5 obtenus sur le couplage préconcentrateur P7100- CPG et sur le VOCAA. Là encore nous assistons à une disparition des pics correspondants aux molécules oxygénées dans la série 5 à l'exception de l'acétate de vinyle.

En conclusion, nous confirmons la différence de comportement entre les deux analyseurs qui est due essentiellement à la présence de la membrane Nafion installée sur le VOCAA, celle-ci présentant la particularité de piéger les molécules polaires, appartenant à des familles chimiques différentes, cétone, ester, éther et alcool, comme cela est démontré par les résultats des séries 3 et 5.

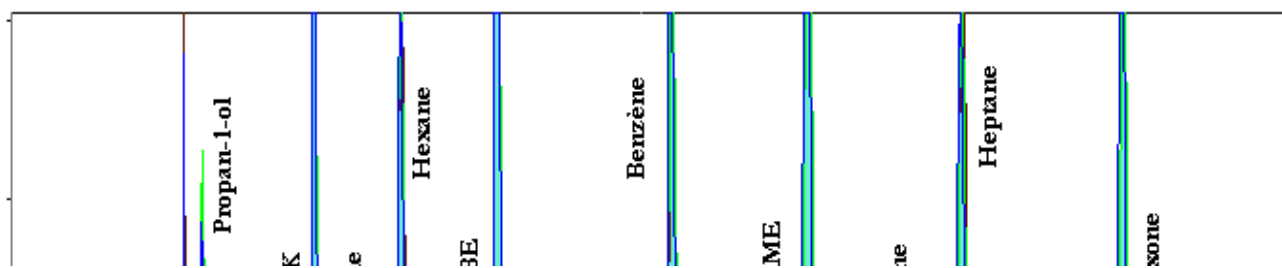


Figure 63 : Analyse de COV hydrocarbonés et oxygénés sur le préconcentrateur P7100 - CPG

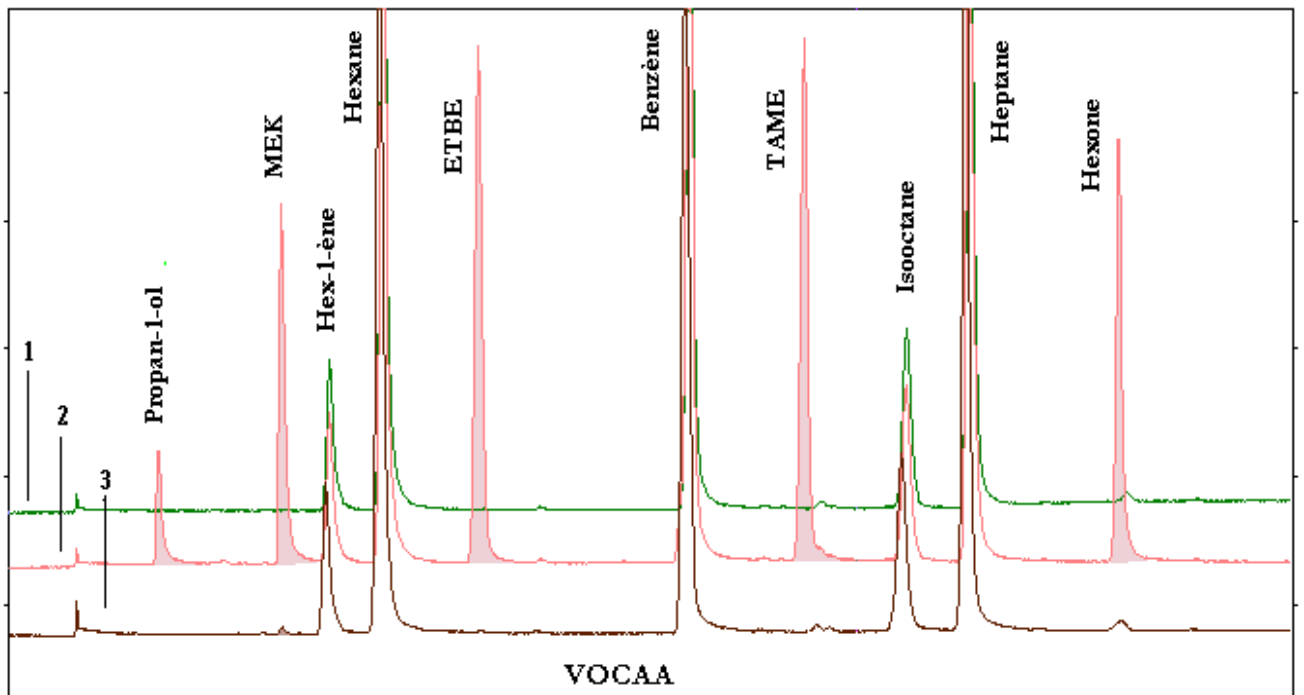


Figure 64 : Analyse de COV hydrocarbonés et oxygénés sur l'analyseur VOCAA

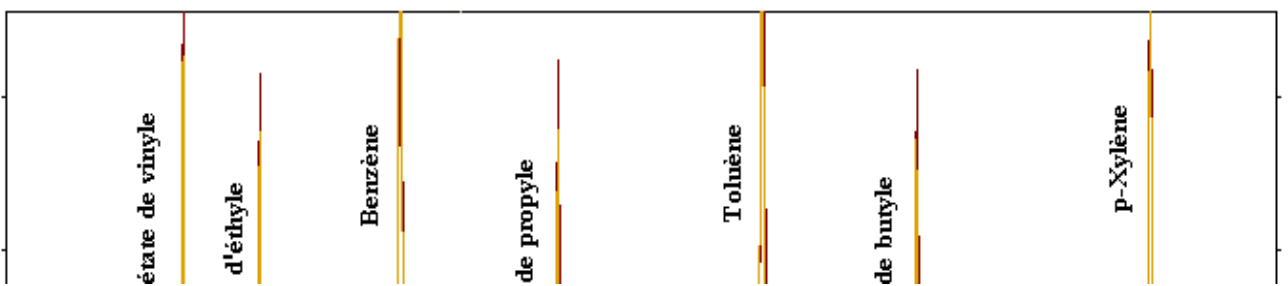


Figure 65 : Analyse de COV hydrocarbonés et oxygénés sur le préconcentrateur P7100 - CPG

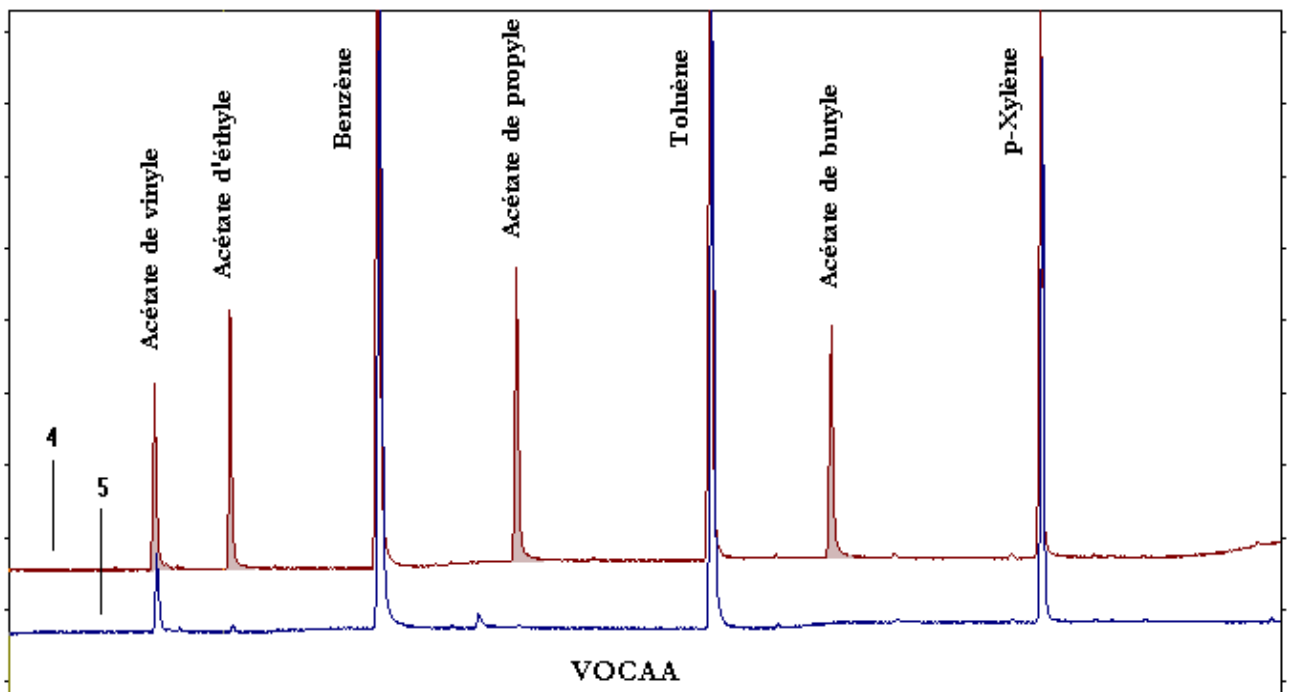


Figure 66 : Analyse de COV hydrocarbonés et oxygénés sur l'analyseur VOCAA

En conclusion, ce travail a permis de mettre au point deux méthodes de préconcentration adaptées à plusieurs COV oxygénés à l'exception des alcools :

- ✱ la méthode 1 : convient à la fois aux COV hydrocarbonés de C₂ à C₉ et aux éthers tels que éthyl tert-butyl éther (ETBE), méthyl tert-butyl éther (MTBE), méthyl tert-amyl éther (TAME)
- ✱ la méthode 2 : convient aux autres composés testés de la famille des acétates, des cétones et des aldéhydes mais il est clair que cette méthode n'est adaptée aux hydrocarbures très légers à 2 et 3 atomes de carbone du fait de la température de piégeage du module 2 qui est trop élevée.

5.3 – Amélioration de la séparation chromatographique

L'objet de cette partie de l'étude était de développer une méthode d'analyse chromatographique permettant de bien séparer les composés oxygénés entre eux et avec les COV hydrocarbonés.

Comme cela a été signalé précédemment, au cours de ces travaux nous sommes restés dans l'optique d'être capable d'effectuer une analyse globale d'hydrocarbures et de COV oxygénés. Ceci suppose de garder la même répartition des molécules entre les deux colonnes chromatographiques.

Cette limitation a pour conséquence d'empêcher l'analyse de certains composés polaires très volatils qui sont très mal élués sur la colonne réservée aux COV très légers.

Par ailleurs, il existe une autre limitation inhérente au fait que la séparation s'effectue sur deux colonnes placées dans le même four chromatographique et pour lesquelles la température limite d'utilisation est différente. Ainsi, compte tenu de l'utilisation d'une colonne PLOT alumine réservée aux composés légers, la température du four ne pourra pas dépasser 200 °C ce qui ne permet pas d'analyser sur la colonne CP-Sil 5 CB des espèces oxygénées nécessitant une programmation de température élevée.

5.3.1 – Séparation des composés - méthode chromatographique A

L'identification des molécules analysées selon la méthode A, a nécessité l'analyse de plusieurs mélanges de composés.

Les différents chromatogrammes obtenus sont regroupés sur les figures 67 à 74.



Figure 67 : MEK + acétates + étalon 31 COV

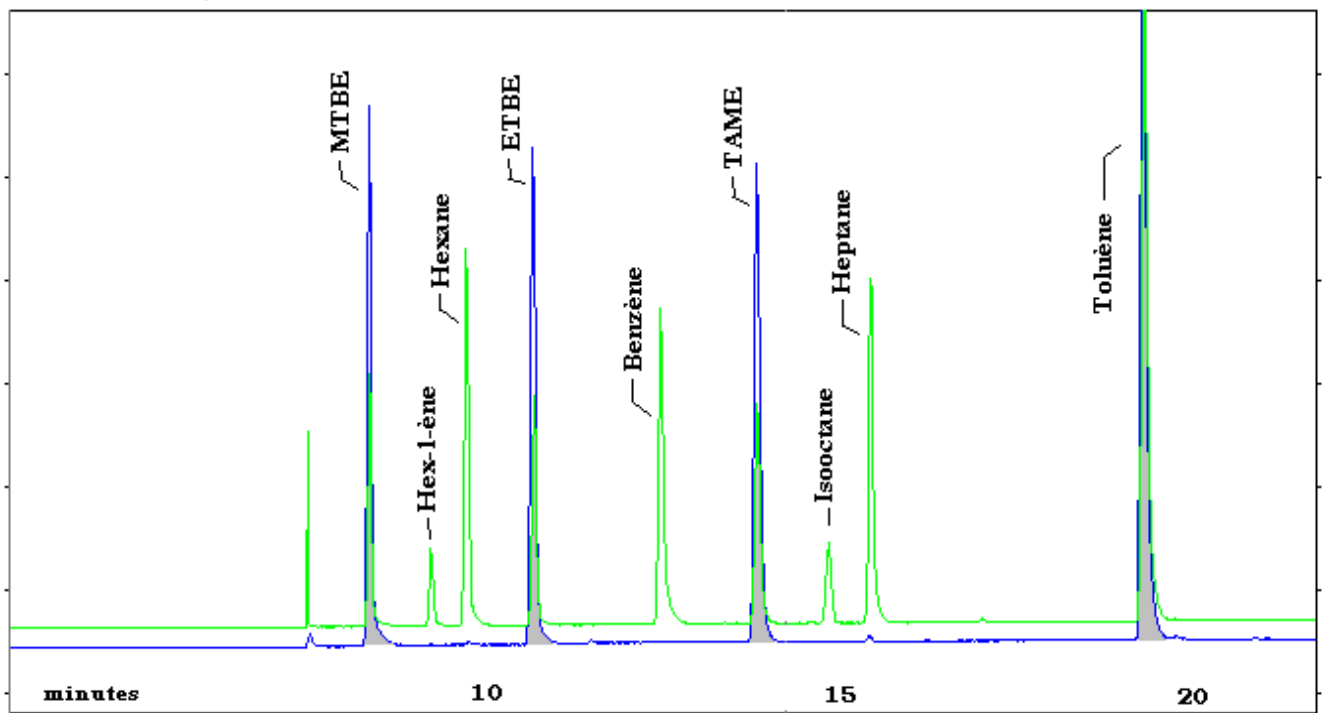


Figure 68 : éthers + étalon 31 COV

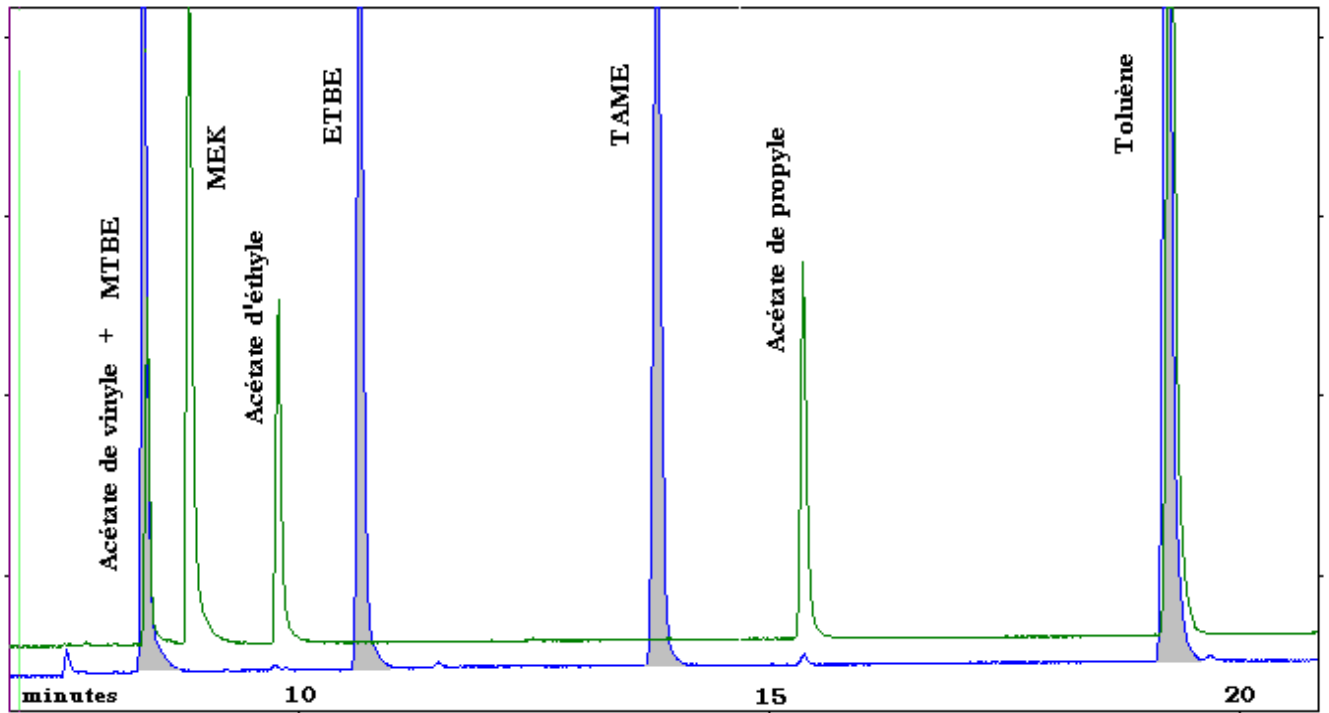


Figure 69 : éthers + MEK + acétates

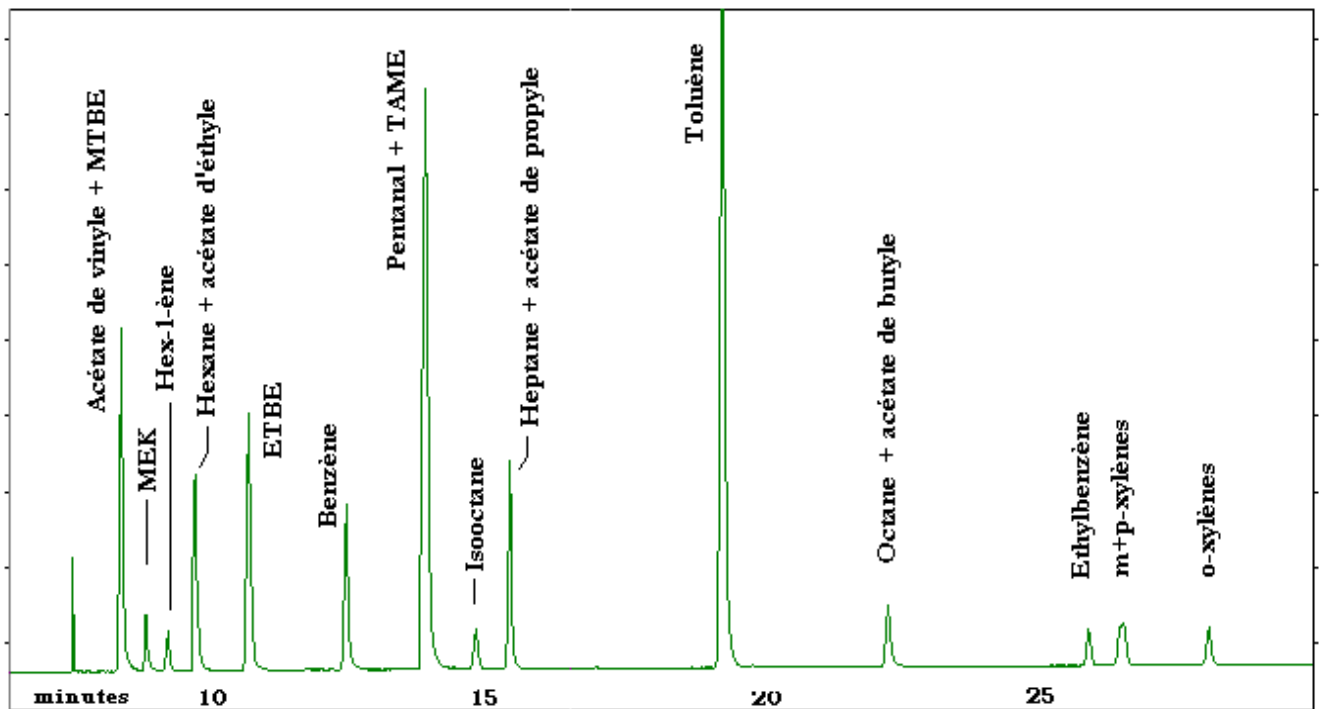


Figure 70 : aldéhydes + acétates + éthers + étalon 31 COV

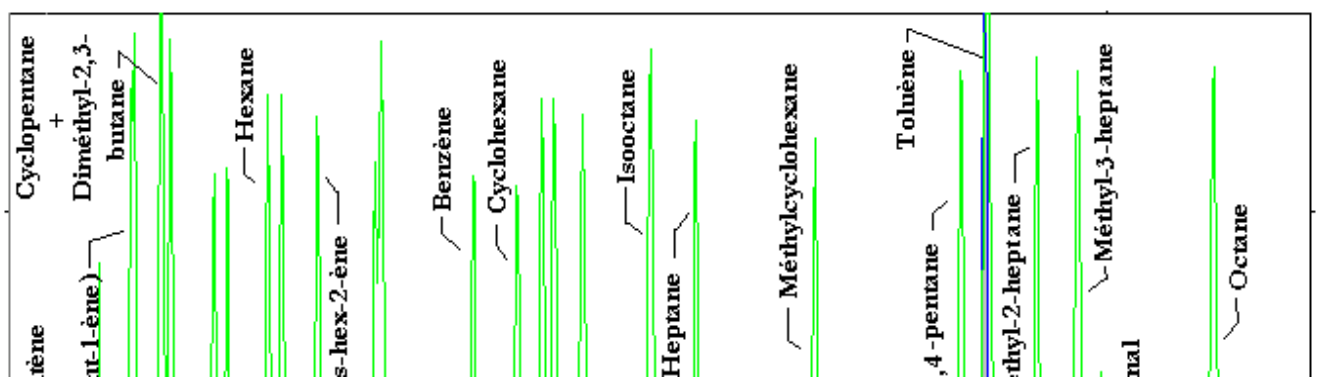


Figure 71 : aldéhydes + étalon précurseurs d'ozone + terpènes

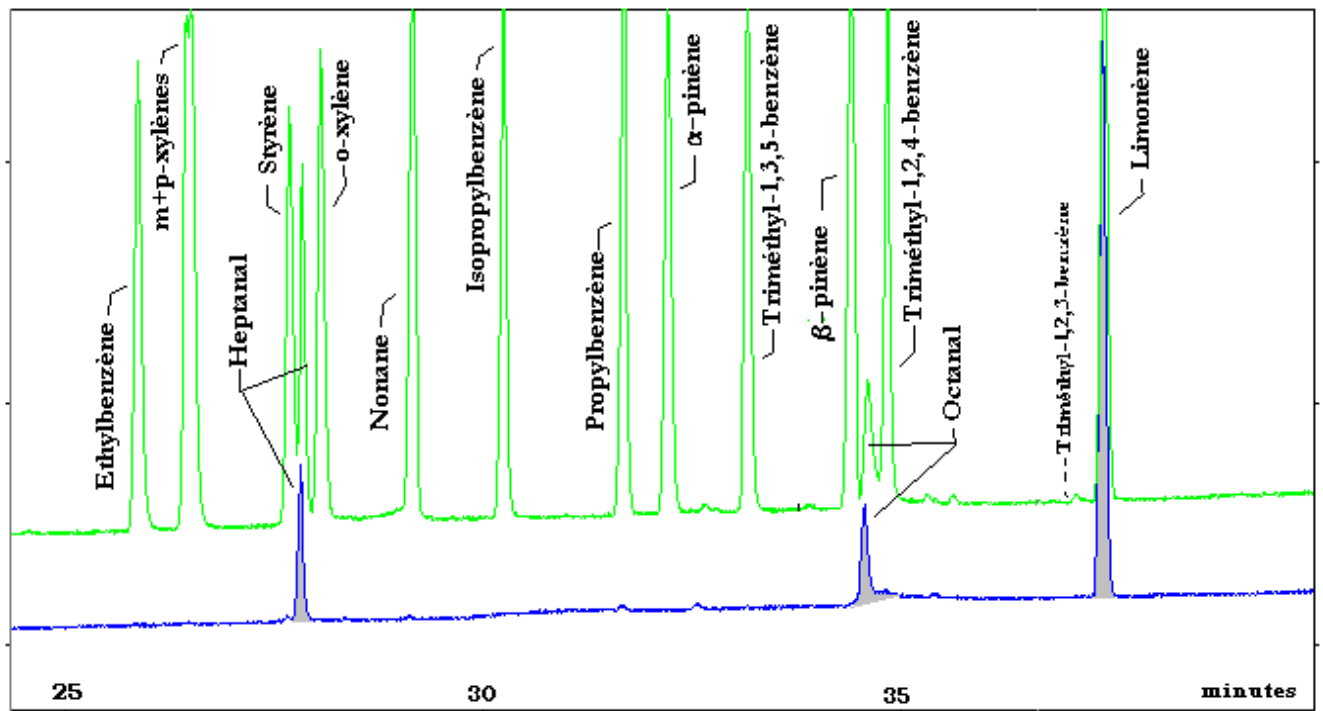


Figure 72 : aldéhydes + étalon précurseurs d'ozone + terpènes

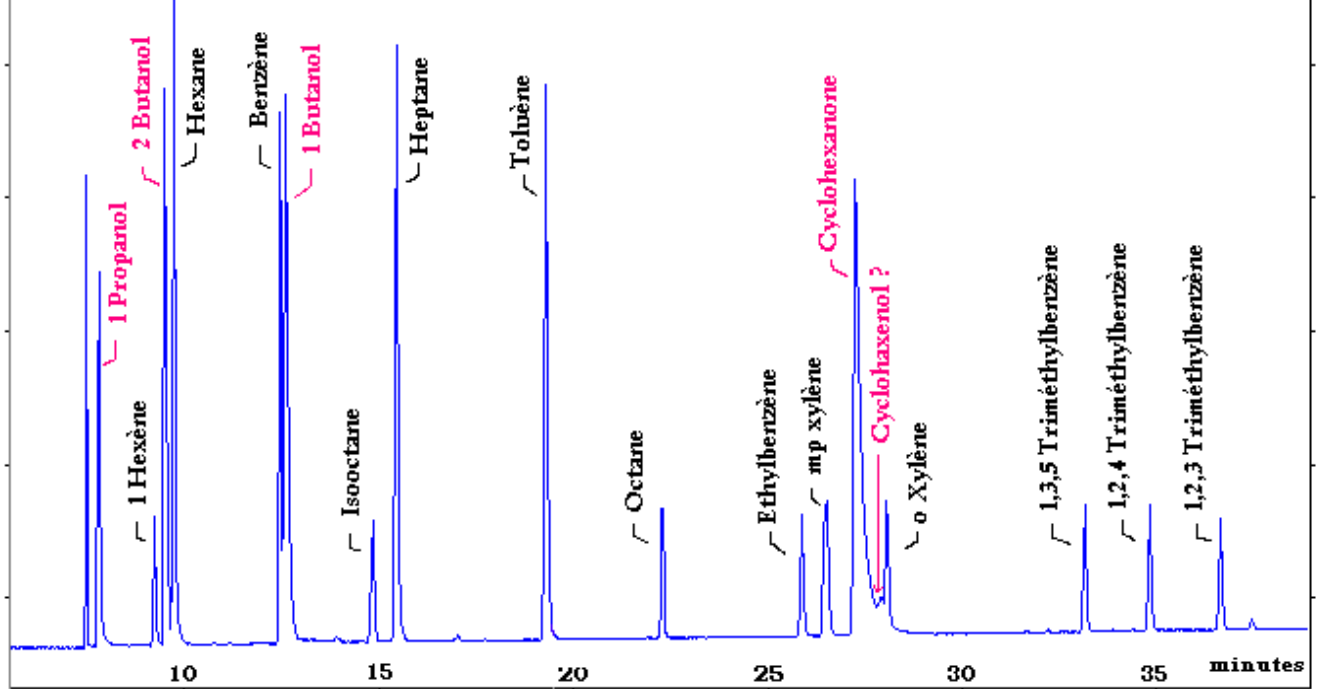


Figure 73 : alcools + cyclohexanone + étalon 31 COV

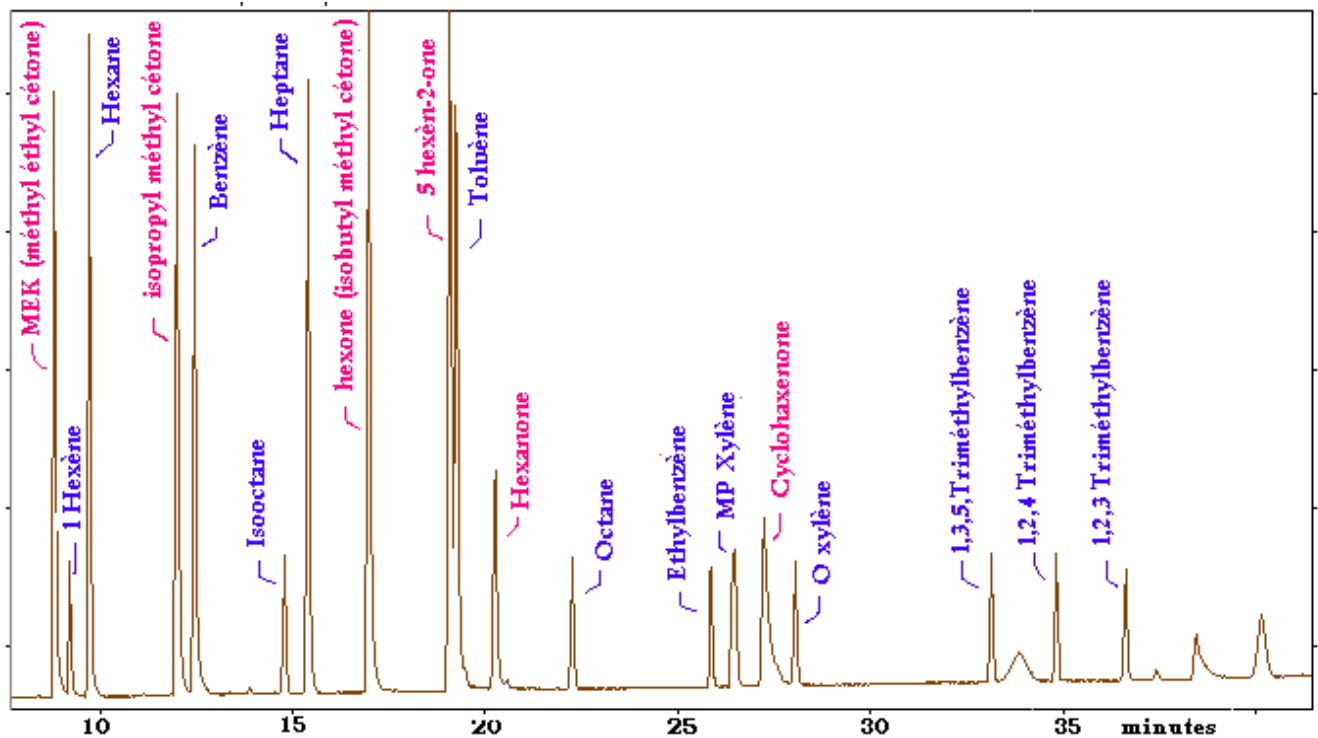


Figure 74 : cétones + étalon 31 COV

L'examen des chromatogrammes nous permet de relever les points suivants :

- composés non détectés : éthanol – 2-propanol – acétone – méthyl formate
- composés non détectés mais pour lesquels il faut revoir vraisemblablement le procédé de génération de mélange : phénol et acétophénone
- co – éluions : TAME + pentanal
MTBE et acétate de vinyle
hexane + acétate d'éthyle

heptane + acétate de propyle

octane + acétate de butyle

cyclohexanol + cyclohexanone (mauvaise élution)

➤ composés très proches : hexane et Butan-2-ol

benzène + 1-butanol

toluène + 5-hexen-2-one

hexan-2-one + méthyl-2-pentane + méthyl-3-pentane

cyclohexanol + cyclohexanone avec le o-xylène

cyclohexanol + cyclohexanone + styrène+ heptanal

octanal + b-pinène + 1,2,4-triméthylbenzène

Cette méthode chromatographique A est donc satisfaisante pour un certain nombre de composés mais pour les molécules les plus légères une modification de la programmation de température est nécessaire.

5.3.2 – Développement de nouvelles méthodes chromatographiques

Plusieurs essais ont été entrepris en modifiant la température initiale d'analyse, une vanne cryogénique ayant été installée dans le four de l'analyseur, afin de permettre le démarrage de l'analyse chromatographique à une température sub-ambiante.

Les modifications sont les suivantes :

- méthode B (voir tableau 10, p39) : abaissement de la température initiale à 0°C par rapport à la méthode A, première programmation à 2 °C/mn
- méthode Ba : même température initiale que la méthode B mais première programmation à 3 °C/mn
- méthode C (voir tableau 11, p39) : abaissement de la température initiale à 30°C par rapport à la méthode A, première programmation à 2 °C/mn
- méthode Ca : même température initiale que la méthode C mais la programmation est plus lente avec un premier taux à 2 °C/mn, le deuxième à 3 °C/mn et enfin le taux final à 8 °C/mn.

Les résultats sont présentés dans les figures 75 à 80.

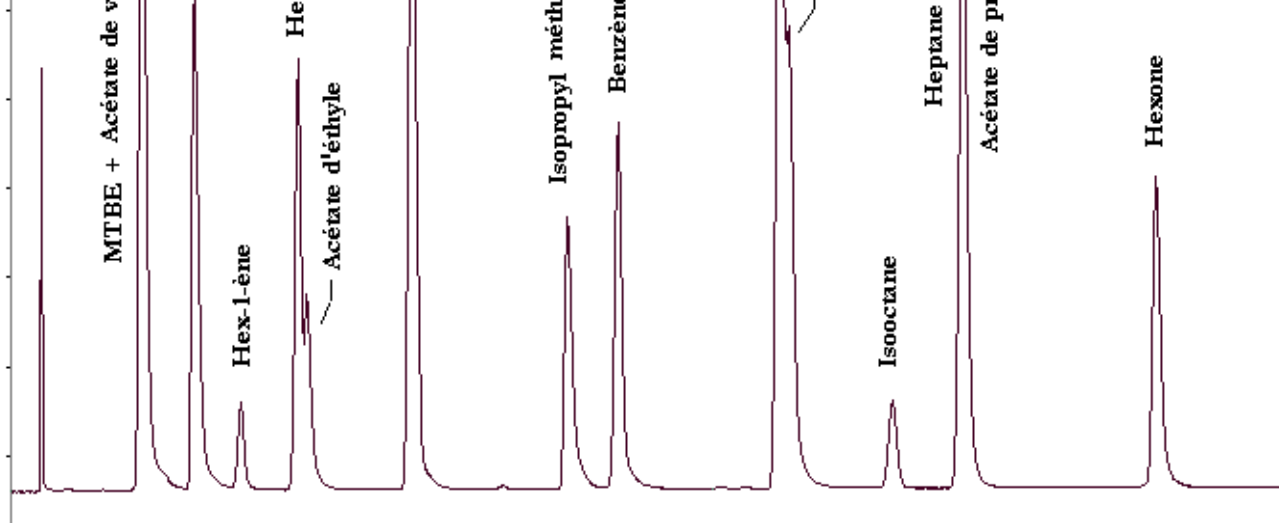


Figure 75 : Analyse de composés oxygénés – méthode A

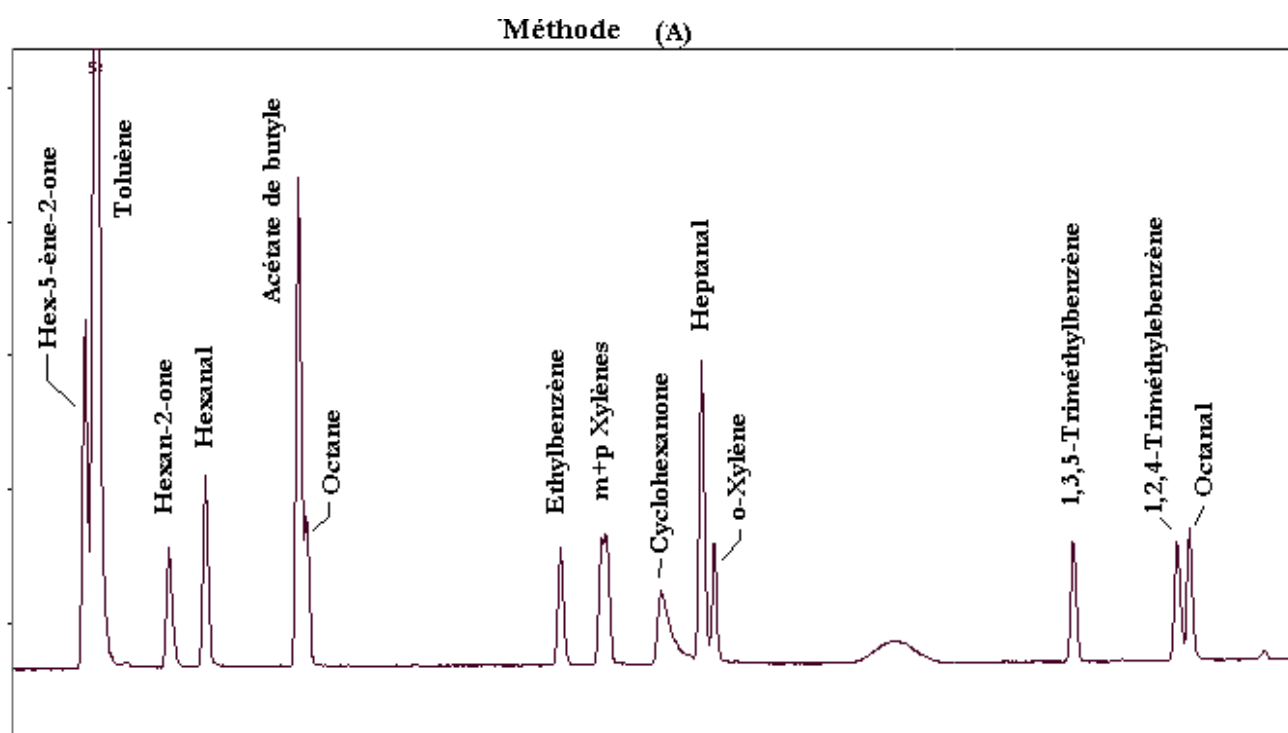


Figure 76 : Analyse de composés oxygénés – méthode A

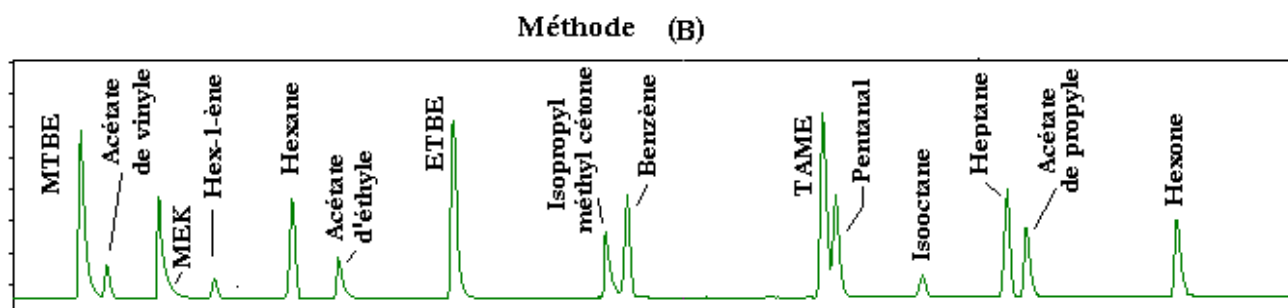
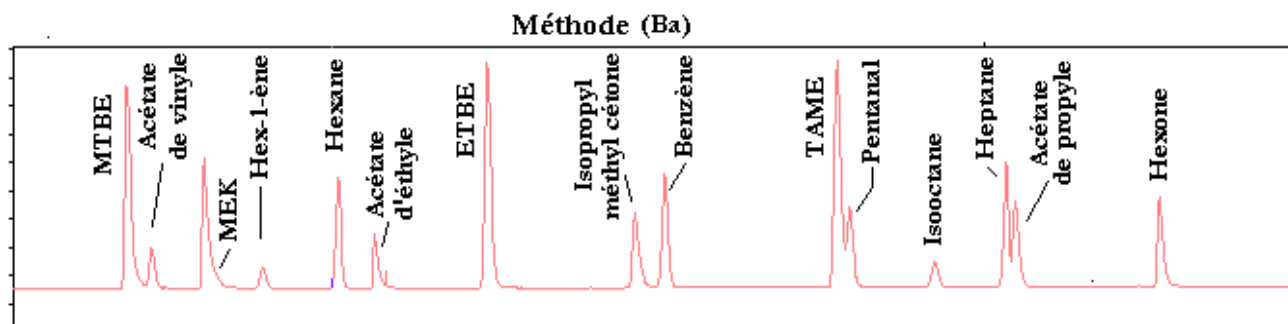


Figure 77 : Analyse de composés oxygénés – méthodes B et Ba

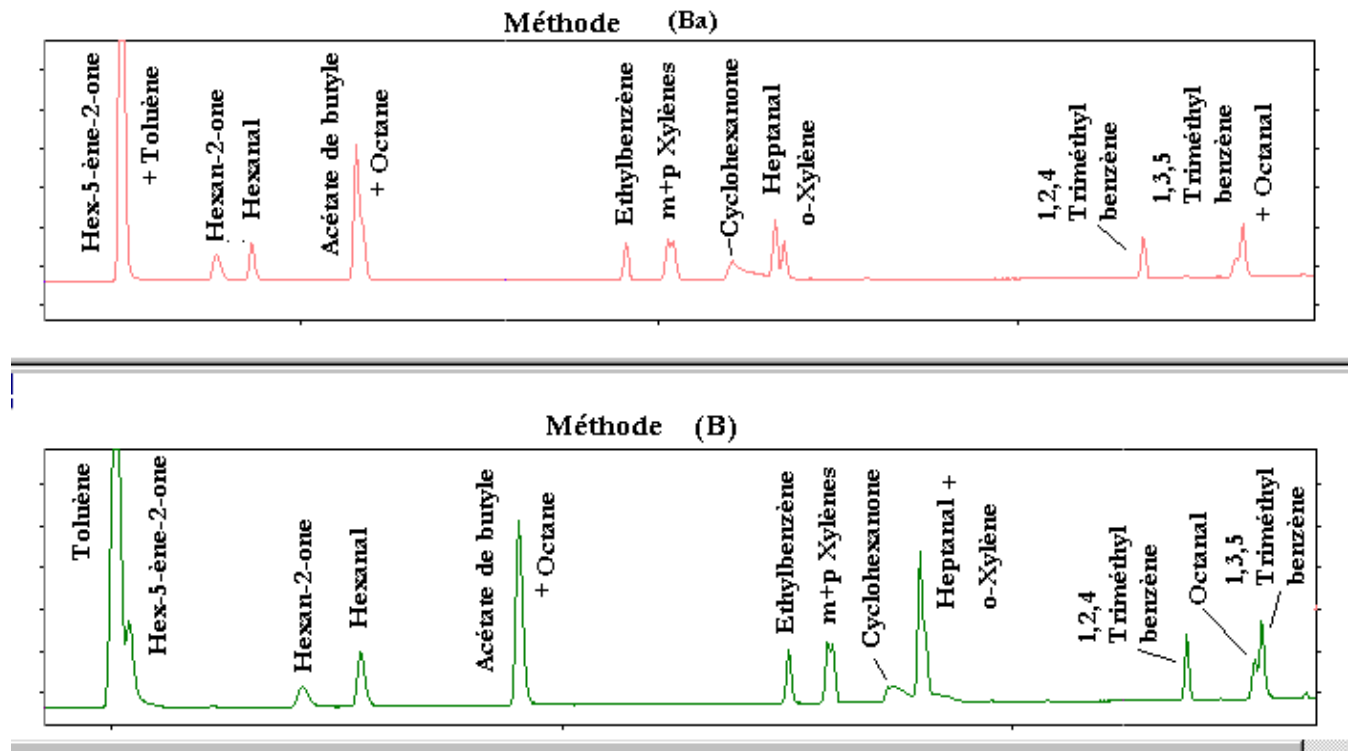


Figure 78 : Analyse de composés oxygénés – méthodes B et Ba

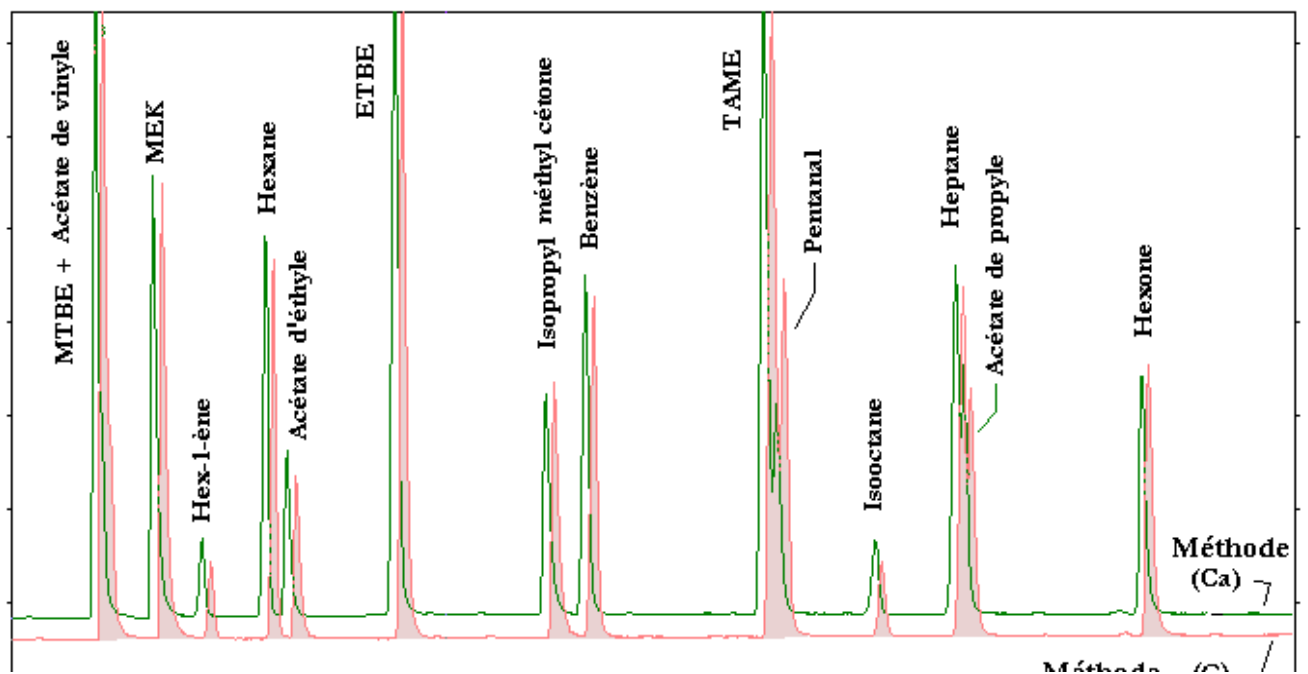


Figure 79 : Analyse de composés oxygénés – méthodes C et Ca

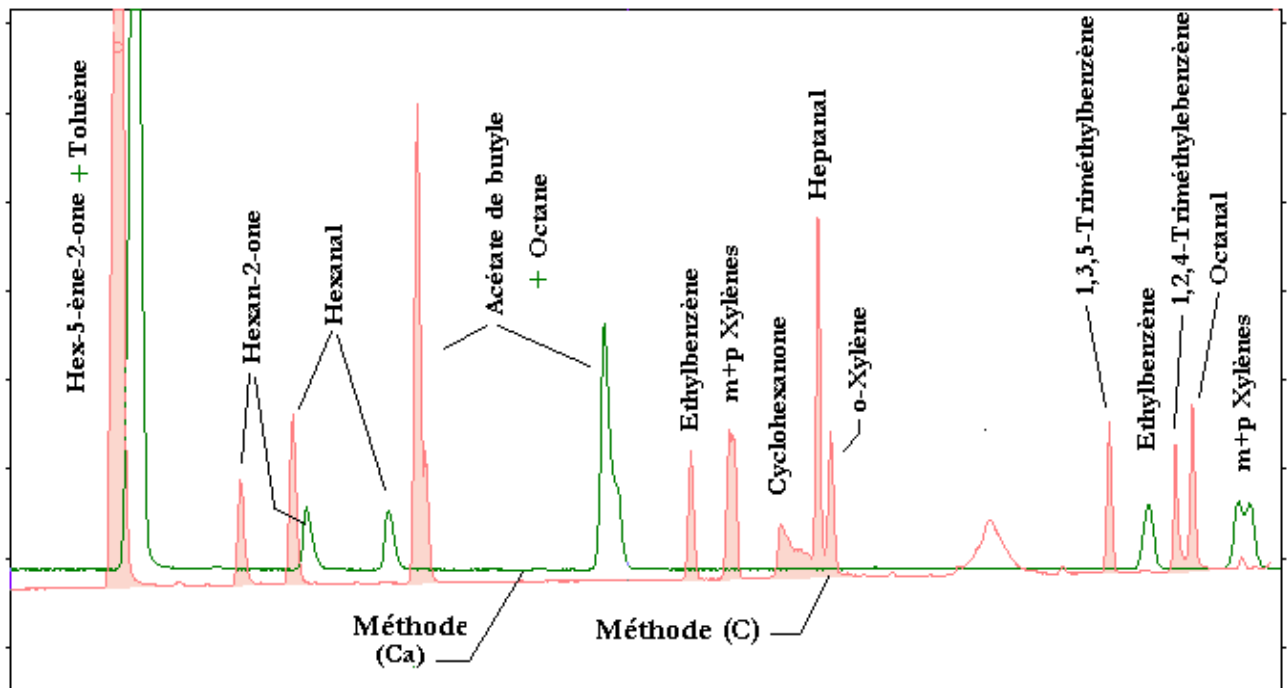


Figure 80 : Analyse de composés oxygénés – méthodes C et Ca

Cette mise au point a été entreprise en surveillant tout particulièrement les problèmes de co-élution rencontrés avec la méthode A.

Les méthodes B et Ba peuvent être qualifiées de « méthode douce » puisque la température initiale est basse, et les résultats en comparaison avec la méthode A sont les suivants :

- améliorations avec séparation : MTBE et acétate de vinyle
hexane et acétate d'éthyle
TAME et pentanal
heptane et acétate de propyle plus prononcée avec B
- séparation moins bonne : toluène + 5-hexen-2-one séparation meilleure avec B
heptanal + o-xylène séparation meilleure avec Ba
octanal + 1,2,4-triméthylbenzène

Les méthodes B et Ba permettent d'obtenir de meilleures séparations pour les composés volatils jusqu'à l'heptane, ceci pouvant être expliqué par la faible température initiale. Ces méthodes sont adaptées pour les molécules volatiles cependant, elles conviennent moins bien pour les COV moins volatils et encore moins pour les molécules nécessitant une valeur de température élevée pour leur élution. En effet, les temps de rétention deviennent importants pour les triméthylbenzènes, atteignant 50 mn alors qu'avec la méthode A ils sont élués en 35 mn.

La méthode B donne de meilleurs résultats que la méthode Ba. Par conséquent nous pouvons préconiser la méthode B pour la séparation des COV volatils hydrocarbonés et oxygénés jusqu'au toluène.

Les méthodes C et Ca ont été développées pour obtenir une méthode de compromis entre la méthode lente B et la méthode rapide A, tout en favorisant la séparation des composés légers :

- améliorations avec séparation : hexane et acétate d'éthyle
TAME et pentanal
heptane et acétate de propyle
- séparation moins bonne : toluène + 5-hexen-2-one
heptanal + o-xylène pour Ca
octanal + 1,2,4-triméthylbenzène pour Ca

Dans un premier temps, il est nécessaire de distinguer la méthode C de la méthode Ca, cette dernière présentant une programmation de température plus lente à partir du toluène ce qui allonge la durée d'analyse de 37 mn pour la méthode C à plus de 50 mn pour la méthode Ca.

Finalement la programmation de la méthode Ca n'apporte pas d'intérêt supplémentaire un niveau de la séparation des composés par rapport à la méthode C si ce n'est la durée de l'analyse chromatographique plus courte.

Cette dernière méthode C est bien une méthode de compromis puisque la séparation de certains composés légers est améliorée par rapport à la méthode A tout en maintenant une séparation acceptable entre les composés moins volatils. De plus la durée d'analyse est similaire à celle obtenue avec la méthode A.

6. – CONCLUSION

L'étude est consacrée à la mesure d'une classe particulière de Composés Organiques Volatils : les composés oxygénés. Ceux-ci jouent un rôle important dans la chimie atmosphérique en tant que polluant primaire et polluant secondaire. De plus, nombre d'entre eux présentent une toxicité marquée.

L'EMD s'est dotée d'un nouvel outil conçu pour permettre l'analyse des molécules polaires et par conséquent des molécules oxygénées. Le procédé de préconcentration développé avec l'utilisation de cet outil se déroule de manière à faciliter l'élimination de l'eau dans l'échantillon tout en conservant les composés hydrophiles. L'instrument appelé préconcentrateur P7100 est fabriqué par la société ENTECH, il est couplé à un chromatographe en phase gazeuse CP9001 de la société Chrompack.

Avant de débiter les travaux sur les composés polaires, une première partie de l'étude a été consacrée à la mise au point sur cet instrument, d'une méthode de préconcentration et d'analyse adaptée aux composés organiques volatils hydrocarbonés.

Les essais de validation de la méthode ont permis d'asseoir ses performances au niveau de la fidélité, de la linéarité, des limites de détection, et de la gestion de l'humidité dans les échantillons. Le préconcentrateur se révèle être un bon outil pour la mesure des COV hydrocarbonés de C₂ à C₉.

Cette méthode a servi ensuite de référence pour l'étude de la préconcentration des composés oxygénés, composés choisis d'après les données bibliographiques sur leur importance en matière de pollution.

Les travaux de mise au point ont permis de dégager une méthode plus appropriée que celle utilisée pour les COV hydrocarbonés, et qui convient pour plusieurs familles chimiques de composés oxygénés : éthers, esters, cétones, aldéhydes. Pour les alcools, subsistent des difficultés liées à la présence de l'eau et qui se concrétisent par une mauvaise élution des molécules (pics chromatographiques déformés) et par une grande perte de matière.

Sur le plan analytique, plusieurs méthodes ont été développées à partir de la méthode qui est employée en routine au laboratoire avec les autres analyseurs (VOCAA de Chrompack et ATD 400 de Perkin Elmer). L'objectif à atteindre était d'être à même en une analyse, de séparer les composés hydrocarbonés et les composés oxygénés. Cependant cet objectif n'a pas pu être atteint et deux méthodes ont été élaborées et retenues de manière complémentaire à la programmation de routine.

Au vu des résultats, le préconcentrateur Entech est un instrument très intéressant pour la mesure des COV hydrocarbonés et des COV oxygénés.

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Compendium Method TO-17. Determination of Volatile Organic Compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes - EPA/625/R-96/010b, january 1999
2. KRUSCHEL B.D., BELL R.W., CHAPMAN R.E., SPENCER M.J., SMITH K.V. Analysis of ambient polar and non-polar volatile organic compounds (VOCs) by thermal desorption, high resolution gas chromatography - mass spectrometry (TD/HRGC/MS) - Journal of High Resolution Chromatography, v17, 187 - 190, 1994
3. WOOLFENDEN E. Monitoring VOCs in air using sorbent tubes followed by thermal desorption - capillary GC analysis : summary data and practical guidelines - Journal of Air and Waste Management Association, v47, 20 - 36, 1997
4. KNOBLOCH Th., ASPERGER A., ENGEWALD W. Volatile organic compounds in urban atmosphere : long-term measurements of ambient air concentrations in differneytly loaded regions of Leipzig - Fresenius Journal of Analytical Chemistry, v359, 189 - 197, 1997
5. JACOB V., DENIS I., FOSTER P. La métrologie des Composés Organiques Volatiles : méthodes et difficultés - Analisis Magazine, v26 (20), M33 - M37, 1998
6. GUILLOT J.M., JACOB V., LAFFOND M., FOSTER P. Prélèvement et échantillonnage - Les composés organiques volatils dans l'environnement, 193 - 214, coordonnateur P. Le Cloirec, Lavoisier Tec & Doc, Ecole des Mines de Nantes, 1998
7. CAO X-L, HEWITT C.N. The sampling and analysis of volatile organic compounds in the atmosphere - Reactive hydrocarbons in the atmosphere, 119 - 157, edited by C.N. Hewitt, Academic Press, 1999
8. Compendium Method TO-14. Determination of Volatile Organic Compounds in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography - EPA/625/R-96/010b, january 1999
9. Compendium Method TO-15. Determination of Volatile Organic Compounds in ambient air collected in specially prepared canisters analysed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) - EPA/625/R-96/010b, january 1997
10. JAYANTY R.K.M. Evaluation of sampling and analytical methods for monitoring toxic organics in air - Atmospheric Environment, v23(4), 777-782, 1989
11. MC CLENNY W.A., PLEIL J.D., EVANS G.F., OLIVER K.D., HOLDREN M.W., WINBERRY W.T. Canister-based method for monitoring toxic VOCs in ambient air - Journal of the Air waste and Management Association, v41(10), 1308 - 1318, 1991
12. PATE B., JAYANTY R.K.M., PETERSON M.R., EVANS G.F. Temporal stability of polar organic compounds in stainless steel canisters - Journal of Air and Waste Management Association, v42(4), 460 - 462, 1992

13. KELLY T.J., CALLAHAN P.J., PLEIL J., EVANS G.F. Method development and field measurements for polar volatile organic compounds in ambient air - Environmental Science and Technology, v27(6), 1146 - 1153, 1993
14. MC CLENNY W.A., OLIVER K.D., DAUGHTREY Jr E.H. Analysis of VOCs in ambient air using multisorbent packings for VOC accumulation and sample drying - Journal of the Air and Waste Management Association, v45, 792 - 800, 1995
15. OLIVER K.D., ADAMS J.R., DAUGHTREY Jr E.H., MC CLENNY W.A., YOONG M.J., PARDEE M.A. Technique for monitoring ozone precursor hydrocarbons in air at photochemical assessment monitoring stations : sorbent preconcentration, closed-cycle cooler cryofocusing and GC-FID analysis - Atmospheric Environment, v30(15), 2751 - 2757, 1996
16. BATTERMAN S.A., ZHANG G-Z., BAUMANN M. Analysis and stability of aldehydes and terpenes in electropolished canisters - Atmospheric Environment, v32(10), 1647 - 1655, 1998
17. VEILLEROT M., LOCOGE N., GALLOO J.C., GUILLERMO R. Multidimensional capillary gas chromatography for the monitoring of individual non-methane hydrocarbons in air - Analisis Magazine, v26 (20), M38 - M43, 1998
18. LOCOGE N., VEILLEROT M., GALLOO J.C., GUILLERMO R. La surveillance des COV dans la troposphère - Les composés organiques volatils dans l'environnement, 265 - 301, coordonnateur P. Le Cloirec, Lavoisier Tec & Doc, Ecole des Mines de Nantes, 1998
19. KNOBLOCH Th., ASPERGER A., ENGEWALD W. Volatile organic compounds in urban atmosphere : long-term measurements of ambient air concentrations in differently loaded regions of Leipzig - Fresenius Journal of Analytical Chemistry, v359, 189 - 197, 1997
20. KELLY T.J., HOLDREN M.W. - Applicability of canisters for sample storage in the determination of hazardous air pollutants - Atmospheric Environment, v29, 2595 - 2608, 1995
21. KOCH E., WOZNIAK P., CAWLOWSKI J., NIEDZIELSKI J. Removal of water from multibed carbon traps with adsorbed polar volatile organic compounds - Chemical Analysis, v42, 49 - 56, 1997
22. CAPORAL-GAUTIER J. - Guide de validation analytique - Rapport d'une commission SFSTP - I. Méthodologie - STP Pharma Pratiques, v2(4), 205 - 226, 1992

23. SKOOG, WEST, HOLLER – Chimie analytique – DeBoeck Université
24. FEINBERG M. – La validation des méthodes d'analyse, une approche chimométrique de l'assurance qualité au laboratoire – Masson, 1996
25. NEUILLY M – Modélisation et estimation des erreurs de mesure – Lavoisier, 1993
26. Norme Française NF X 06-059 :
27. Norme Française NF X 20-300 : Evaluation des caractéristiques des analyseurs de gaz sur banc d'essai – Mai 1994

ANNEXES

ANNEXE 1

Méthodes de préconcentration préconisées par Entech

Tableau A1 : Méthode Entech de préconcentration 1 (p 9.9)

Etape	Nature de l'opération	Les paramètres
1	Attente avant démarrage préconcentration	Ligne de transfert 1 et 2 = 100 °C Ligne de prélèvement = ambient °C
3/15	Refroidissement piège M1/M3	Piège M1 = - 150 °C piège M3 = - 160 °C
8/19	Préparation du système pour le prélèvement	Durée préflush = 10 sec
9	Prélèvement de l'échantillon	Volume = 400 ml débit = 150 ml/mn
10	Préparation du système pour Sweep Purge	Durée de préflush = 5 sec
11	Sweep Purge et refroidissement M2	Volume = 75 ml débit = 100 ml/mn Piège M2 = -30 °C
12/16	Pré-réchauffement de M1	T°C de « Preheat » = 10 °C
13	Thermodésorption et transfert vers M2	T°C désorption de M1 = 10 °C Volume = 40 ml débit = 10 ml/mn
17	Thermodésorption et transfert vers M3	T°C désorption de M2 = 180 °C Durée de transfert = 2,5 mn Durée supplémentaire de transfert = 1,5 mn
18	Injection – thermodésorption M3	T°C « Valve Heater Block » = 100 °C Durée injection = 2 mn
20	Nettoyage – Bake Out	T°C désorption de M1/M2 = 150/190 °C Durée = 3 mn
21	Attente pour le prochain prélèvement	Durée = 25 mn

Tableau A2 : Méthode Entech de préconcentration 2 (p 9.11)

Etape	Nature de l'opération	Les paramètres
1	Attente avant démarrage préconcentration	Ligne de transfert 1 et 2 = 100 °C Ligne de prélèvement = ambiant °C
3/15	Refroidissement piège M1/M3	Piège M1 = - 150 °C piège M3 = - 170 °C
8/19	Préparation du système pour le prélèvement	Durée préflush = 10 sec
9	Prélèvement de l'échantillon	Volume = 400 ml débit = 150 ml/mn
10	Préparation du système pour Sweep Purge	Durée de préflush = 5 sec
11	Sweep Purge et refroidissement M2	Volume = 75 ml débit = 100 ml/mn Piège M2 = -60 °C
12/16	Pré-réchauffement de M1	T°C de « Preheat » = -50 °C
13	Thermodésorption et transfert vers M2	T°C désorption de M1 = 10 °C Volume = 40 ml débit = 10 ml/mn
17	Thermodésorption et transfert vers M3	T°C désorption de M2 = 180 °C Durée de transfert = 2 mn Durée supplémentaire de transfert = 2 mn
18	Injection – thermodésorption M3	T°C « Valve Heater Block » = 100 °C Durée injection = 2 mn
20	Nettoyage – Bake Out	T°C désorption de M1/M2 = 150/190 °C Durée = 3 mn
21	Attente pour le prochain prélèvement	Durée = 40 mn

Tableau A3 : Méthode Entech de préconcentration 3 (p 9.15)

Etape	Nature de l'opération	Les paramètres
1	Attente avant démarrage préconcentration	Ligne de transfert 1 et 2 = 100 °C Ligne de prélèvement = ambient °C
3/15	Refroidissement piège M1/M3	Piège M1 = - 150 °C piège M3 = - 160 °C
8/19	Préparation du système pour le prélèvement	Durée préflush = 10 sec
9	Prélèvement de l'échantillon	Volume = 400 ml débit = 150 ml/mn
10	Préparation du système pour Sweep Purge	Durée de préflush = 5 sec
11	Sweep Purge et refroidissement M2	Volume = 75 ml débit = 100 ml/mn Piège M2 = -30 °C
12/16	Pré-réchauffement de M1	T°C de « Preheat » = 10 °C
13	Thermodésorption et transfert vers M2	T°C désorption de M1 = 10 °C Volume = 40 ml débit = 10 ml/mn
17	Thermodésorption et transfert vers M3	T°C désorption de M2 = 180 °C Durée de transfert = 2,5 mn Durée supplémentaire de transfert = 1,5 mn
18	Injection – thermodésorption M3	T°C « Valve Heater Block » = 100 °C Durée injection = 2 mn
20	Nettoyage – Bake Out	T°C désorption de M1/M2 = 150/190 °C Durée = 3 mn
21	Attente pour le prochain prélèvement	Durée = 25 mn

ANNEXE 2

Test de normalité : Shapiro-Wilk

Ce test est applicable si le nombre n de résultats est inférieur à 50.

Ce test se déroule de la manière suivante :*

- classer les résultats par valeurs croissantes
- calculer les différences successives : $d_1 = x_n - x_1$ $d_2 = x_{n-1} - x_2$
 $d_j = x_{n-j+1} - x_j$ avec $j = 1, 2, \dots, n/2$ si n est pair
 $j = 1, 2, \dots, (n-1)/2$ si n est impair

- calculer la fonction discriminante W

$$\text{avec } W = \frac{\left[\sum_j a_j \cdot d_j \right]^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{et } \bar{x} : \text{moyenne générale}$$

- choisir un risque d'erreur α et la table de Shapiro-Wilk donne la valeur a_j appropriée, et les valeurs $W_{\alpha/2}$ et $W_{1-\alpha/2}$
- si le risque d'erreur choisi est α , on admet que la distribution ne suit pas la loi normale si la valeur expérimentale W est extérieur à l'intervalle défini par les valeurs $W_{\alpha/2}$ et $W_{1-\alpha/2}$.

ANNEXE 3

Caractéristiques de l'étalon utilisé pour la validation de la méthode de préconcentration des COV hydrocarbonés



CERTIFICAT D'ETALONNAGE		CERTIFICAT D'ETALONNAGE	
Client :	MINES DE DOUAI	Type emballage :	B 20
N° commande :		N° emballage :	15280
Code produit client :		Pression à 15°C :	150 bars
N° OF :		Utilisation maximale :	90 % de la charge
Code ALPHAGAZ :		Raccord :	C
Code produit fini :		Constituant toxique :	non
Type :	Dilution		
Méthode de préparation :	Gravimétrique/Volumétrique		
Date de préparation :	22/11/1999	Visa :	VARROY
Date limite de garantie :	22/11/2000		
T° limites d'utilisation :	-10°C / 50 °C		

CONSTITUANTS SPECIFIES	Concentration molaire		INCERTITUDE	
	Demandée	Réalisée	Relative	Absolue
	ppb	ppb		
1,2,3 TM C6H6	1	1.0		
2,2,4 TM.C5H12	1	1.1		
1,3,5 TM C6H6	1	1.1		
1,2,4 TM C6H6	1	1.1		
p-Xylene	1	1.1		
o-Xylene	1	1.1		
m-Xylene	1	1.1		
Et.C6H6	1	1.1		
N.C8H18	1	1.1		
1.C6H12	1	1.1		
2t.C5H10	1	1.1		
2c.C5H10	1	1.1		
Isoprene	1	1.1		
1.C5H10	1	1.1		
2c.C4H8	1	1.1		
2t.C4H8	1	1.1		
1-3.C4H6	1	1.1		
1.C4H8	5	5.3		
C3H6	5	5.3		
toluene	5	5.4		
N.C7H16	5	5.4		
C6H6	5	5.4		
N.C6H14	5	5.4		
i.C4H10	11	10.7		
N.C4H10	11	10.7		
C3H8	11	10.7		
C2H6	11	10.7		
C2H4	11	10.8		
C2H2	11	10.8		
N.C5H12	11	10.9		
i.C5H12	11	10.9		
N2	QS	QS		

AIR LIQUIDE
Rue GAY-LUSSAC Tél: 01 64 67 67 67
77292 MITRY-MORY Fax: 01 67 67 67 00

ANNEXE 4

Analyse de la variance appliquée à la détermination de la fidélité d'une méthode

- Plusieurs séries de mesures sont disponibles et les résultats sont représentés dans la table des données suivante :

p groupes ou séries	{	1 x_{11} x_{12} avec n_i répliques/mesures dans chaque série
		2 x_{21} x_{22}
		3
		p x_{p1} x_{p2}

- Calcul des moyennes :

➤ dans chaque groupe → \bar{x}_j

➤ moyenne générale → $\bar{x} = \frac{\sum \bar{x}_j}{p}$

- Le point de départ de l'analyse de la variance consiste à écrire l'égalité qui décompose chaque écart entre une mesure et la moyenne générale en une somme de deux écarts :

$$(x_{ij} - \bar{x}) = (\bar{x}_j - \bar{x}) + (x_{ij} - \bar{x}_j)$$

et on obtient ensuite l'égalité suivante :

$$\sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x})^2 = \sum_i \sum_j (\bar{x}_j - \bar{x})^2 + \sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_j)^2$$

symbolisée comme suit :

$$SCE_t = SCE_L + SCE_r$$

où : SCE_t : somme totale des écarts à la moyenne

SCE_L : somme inter-groupe ou factorielle

SCE_r : somme résiduelle des écarts à la moyenne

- Calcul des sommes des carrés :

$$SCE_t = \sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x})^2 = \sum_i \sum_j (x_{ij})^2 - \frac{(\sum_i \sum_j x_{ij})^2}{N}$$

avec N : nombre total de mesures

$$SCE_r = \sum_i SCE_i \quad \text{et} \quad SCE_i = SCE_x = \sum_j x_{ij}^2 - \frac{(\sum_j x_{ij})^2}{n_i}$$

avec SCE_i = somme des carrés des écarts dans une série de moyenne \bar{x}_i

puis $SCE_L = SCE_t - SCE_r$

■ Calcul des écarts types :

◇ Variance / écart type dans chaque groupe (intra) → s_i

$$s_i^2 = \frac{\sum_j (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{n_i - 1} = \frac{SCE_x}{n_i - 1}$$

◇ Variance / écart type résiduel dit de **répétabilité** → s_r

$$s_r^2 = \frac{SCE_r}{N - p}$$

◇ Variance / écart type factoriel → s_L

$$s_L^2 = \frac{(p-1) \left(\frac{SCE_L}{p-1} - s_r^2 \right)}{N'}$$

avec
$$N' = N - \frac{\sum_i n_i^2}{N}$$

◇ Variance / écart type dit de **reproductibilité** → s_R

$$s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$$

- Calcul des coefficients de variation de répétabilité et de reproductibilité :

$$\text{répétabilité : } CV_r = \frac{100 * s_r}{\bar{x}}$$

$$\text{reproductibilité : } CV_R = \frac{100 * s_R}{\bar{x}}$$

ANNEXE 5

Carte de contrôle

Les cartes de contrôle sont des outils très efficaces pour vérifier la stabilité d'une méthode d'analyse.

Le principe est d'analyser un matériau de référence et de reporter les réponses obtenues sur un graphique dans lequel des limites de contrôles ont été définies. Si les réponses se situent en dehors de la zone délimitée par les limites de contrôle, le système de mesure est perturbé et il faudra trouver les causes de ces perturbations pour y remédier.

Pour le calcul des limites, nous nous plaçons dans le cas où un grand nombre de répétitions n est effectué ($n > 30$). Le calcul des limites va être alors différent selon que chaque point est obtenu à l'aide d'une seule mesure ou de m répliques.

- Pour un calcul basé sur une mesure isolée :

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

$$LCS = \bar{x} + 3s$$

$$LCI = \bar{x} - 3s$$

$$LAS = \bar{x} + 2s$$

$$LAI = \bar{x} - 2s$$

- Pour un calcul basé sur m répliques :

$$s = \sqrt{\frac{\sum \sum (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{(m-1)n}}$$

$$\bar{x} = \frac{\sum \sum x_{ij}}{n.m}$$

$$LCS = \bar{x} + 3 \frac{s}{\sqrt{m}}$$

$$LCS = \bar{x} - 3 \frac{s}{\sqrt{m}}$$

ANNEXE 6

Comparaison de deux moyennes norme NF X 06-059

Le but est de comparer la différence de deux moyennes, à un paramètre calculé à partir de la distribution des résultats.

- Les moyennes des distributions : \bar{x}_j

- Le paramètre calculé : $s_d \cdot t_{(1-\alpha/2)}$

$$\text{Avec } s_d = \frac{N_1 + N_2}{N_1 \cdot N_2} s^2 \quad \text{et} \quad s^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_i - \bar{x}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}$$

Et t = coefficient de Student à $N_1 + N_2 - 2$ degrés de liberté

- L'hypothèse de la différence est nulle, testée contre celle de la différence est non nulle, est rejetée si :

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 < -s_d \cdot t_{(1-\alpha/2)} \quad \text{et} \quad \bar{x}_1 - \bar{x}_2 > s_d \cdot t_{(1-\alpha/2)}$$

Autrement dit les moyennes sont considérées égales si :

$$-s_d \cdot t_{(1-\alpha/2)} < \bar{x}_1 - \bar{x}_2 < s_d \cdot t_{(1-\alpha/2)}$$

ANNEXE 7

Analyse de la variance test de linéarité

- Plusieurs séries de mesures sont disponibles et les résultats sont représentés dans la table des données suivante :

p niveaux de concentration	{	1	$(x_{11}, y_{11}) (x_{12}, y_{12}) \dots$	avec n_i répliques/mesures dans chaque série
		2	$(x_{21}, y_{21}) (x_{22}, y_{22}) \dots$	
		3	
		p	$(x_{p1}, y_{p1}) (x_{p2}, y_{p2}) \dots$

- Calcul des moyennes : N : nombre total de mesures

➤ moyenne générale des x → $\bar{x} = \frac{\sum x_{ij}}{N}$

➤ moyenne générale des y → $\bar{y} = \frac{\sum y_{ij}}{N}$

- Calcul des écarts

$$SCE_t = SCE_r + SCE_l + SCE_{ln}$$

où : SCE_t : somme totale des écarts à la linéarité

SCE_l : somme des écarts induits par la linéarité de l'ensemble des mesures

SCE_{nl} : somme des écarts induits par la non linéarité des mesures

SCE_r : somme résiduelle des écarts à la linéarité

$$SCE_t = SCE_y = \sum_i \sum_j (y_{ij} - \bar{y})^2 = \sum_i \sum_j (y_{ij})^2 - \frac{(\sum_i \sum_j y_{ij})^2}{N}$$

$$SCE_r = \sum_i SCE_i \quad \text{et} \quad SCE_i = SCE_{y_i} = \sum_j y_{ij}^2 - \frac{(\sum_j y_{ij})^2}{n_i}$$

avec n_j le nombre de mesures à chaque niveau de concentration

$$SCE_l = \frac{SPE_{xy}^2}{SCE_x} \quad \text{avec } SPE_{xy} \text{ étant la somme des produits des écarts}$$

$$\text{soit } SPE_x = \sum (x_{ij} - \bar{x})(y_{ij} - \bar{y}) \quad \text{et } SCE_x = \sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x})^2$$

On obtient enfin :

$$SCE_{nl} = SCE_r - SCE_l - SCE_t$$

■ Calcul des facteurs V

$$V_r = \frac{SCE_r}{N - p} \quad V_l = SCE_l \quad V_{nl} = \frac{SCE_{nl}}{p - 2}$$

■ Calcul des facteurs F

$$F_l = \frac{V_l}{V_r} \quad \text{facteur qualifiant la linéarité des résultats}$$

$$F_{nl} = \frac{V_{nl}}{V_r} \quad \text{facteur qualifiant la non linéarité des résultats}$$

■ Le test de linéarité : emploi de la table de Fisher

Il s'agit de comparer les facteurs F avec les termes de la table de Fisher

Si $F_l \triangleright F_{\alpha, 1, N - p}$ on peut rejeter l'hypothèse « le modèle linéaire n'a pas d'influence au risque α »

Si $F_{nl} \triangleright F_{\alpha, p - 2, N - p}$ on peut rejeter l'hypothèse « la non linéarité n'a pas d'influence au risque α » (il y a donc courbure)

En conclusion pour que la distribution des points soit linéaire il faut que :

$$F_l \triangleright F_{\alpha, 1, N - p} \quad \text{et} \quad F_{nl} \triangleleft F_{\alpha, p - 2, N - p}$$

ANNEXE 8

Calcul des limites de détection et de quantification

- Réaliser un étalonnage avec 2 points (voir plusieurs points)
- Choisir l'étalon le moins concentré : \bar{y}_a
- Calculer l'écart type des mesures réalisées sur cet étalon faiblement concentré : S
- Calculer à l'aide de la droite d'étalonnage précédemment établie la valeur de la concentration x_A (différente de la teneur T_a nominale)
- Choisir un risque d'erreur α de première espèce ($1-\alpha$ définissant le domaine de confiance du calcul de t coefficient de Student), α est exprimé en pourcentage et il est pris ici $\alpha = 1\%$

- Calculer la valeur de $t \times S$

où t est le coefficient de Student à $(1 - \alpha)$ (si $\alpha = 1\%$ alors $1-\alpha = 99\%$)

et à $(n_a - 1)$: $(n_a - 1)$ étant le degré de liberté qui est calculé à partir du nombre n_a de points (c'est à dire d'analyses) ayant servi à la construction de l'étalonnage (répliques comprises)

- Calculer $\bar{y}_\alpha = \bar{y}_a + t \times S$
- A l'aide de la droite d'étalonnage : en déduire x_α
- **La limite de détection est donnée par $LD = x_\alpha - x_a$**
- Calculer $\bar{y}_\beta = \bar{y}_a + S(t_{(1-\alpha)} + t_{(1-\beta)})$, β étant le risque de deuxième espèce ⁽²⁴⁾
- A l'aide de la droite d'étalonnage en déduire x_β

- La limite de quantification est donnée par $LQ = x_{\beta} - x_a$

