

Guide méthodologique

Mesure en ligne de composés organiques volatils (COV) hydrocarbonés et oxygénés par thermo-désorption suivie de chromatographie gazeuse et détection par ionisation de flamme (TD – GC – FID)

Novembre 2025



Groupement d'intérêt scientifique



Travaux réalisés par
IMT Nord Europe
dans le cadre du

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air

Mesure en ligne des composés organiques volatils (COV) hydrocarbonés et oxygénés par thermo- désorption suivie de chromatographie gazeuse et détection par ionisation de flamme (TD – GC – FID)

Marvin Dufresne – IMT Nord Europe

Vérification : Thérèse Salameh – IMT Nord Europe, Stéphane Sauvage – IMT Nord Europe, Sabine Crunaire – IMT Nord Europe

Approbation : Nadine, Locoge – IMT Nord Europe, le 17/11/2025

Liste des personnes ayant participé à l'étude

Thierry Léonardis – IMT Nord Europe : participation aux tests métrologiques

Isabelle Fronval – IMT Nord Europe : participation aux tests métrologiques

Table des matières

1. GLOSSAIRE	8
2. INTRODUCTION	9
3. PRESENTATION DE LA CHAINE ANALYTIQUE.....	10
3.1 Le système de séchage en ligne KORI-xr	11
3.2 Le thermodésorbeur unity–xr et le préleveur Air Server-xr	12
3.3 Le système de séparation et de détection GC-FID Agilent 8890	12
4. DEPLOIEMENT DE LA CHAINE ANALYTIQUE EN STATION DE MESURE	13
4.1 Choix de la ligne de prélèvement.....	13
4.2 Choix du scrubber d’ozone	14
4.3 Etalon de travail	15
4.4 Apport de gaz vecteur et d’air Zéro.....	16
5. DETERMINATION DE LA CONCENTRATION.....	16
6. TESTS DE PERFORMANCE DE LA CHAINE ANALYTIQUE	16
6.1 Détermination du volume de perçage du piège de prélèvement.....	17
6.2 Répétabilité des mesures	17
6.3 Evaluation de la linéarité de la réponse de l’instrument.....	18
6.4 Evaluation de l’effet mémoire et du blanc	18
6.5 Détermination des limites de détection	19
6.6 Stabilité du temps de rétention	20
6.7 Effet de la ligne de prélèvement, du filtre à particule et du scrubber d’ozone	21
7. MAINTENANCE DE LA CHAINE ANALYTIQUE EN STATION DE MESURE	22
7.1 Impact du blanc air zéro sur la mesure.....	22
7.2 Etalonnage de la chaine analytique	22
7.3 Remplacement des pièges et des colonnes	24
7.4 Consommation annuelle attendue	24
8. ANALYSE ET ASSURANCE QUALITE DES DONNEES	24
8.1 Intégration et identification des composés	25
8.2 Validation des données	25
8.3 Détermination des incertitudes sur les mesures	27
8.4 Accessibilité des données	31
9. RECAPITULATIF DES OPERATIONS A PREVOIR ET PERIODICITE	31
10. RÉFÉRENCES.....	32
11. LISTE DES ANNEXES.....	33

Résumé

La mesure des composés organiques volatils (COV) dans l'air ambiant est un enjeu majeur en raison de leur impact sur la santé, la qualité de l'air et le climat. Au moment de la publication de ce guide, un seul COV, le benzène, est réglementé dans l'air ambiant en France tandis qu'un intérêt est grandissant pour les COV oxygénés (COVO) en raison de la part importante qu'ont ces composés dans les émissions totales en COV. Les mesures de COV incluant la mesure de COVO en air ambiant sont nouvelles pour les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) et nécessitent un cadrage technique afin d'assurer la qualité des mesures ainsi que la fiabilité des données.

Ce document constitue une première version du guide méthodologique LCSQA relatif à la détermination des concentrations en COV hydrocarbonés et oxygénés en air ambiant et s'articule principalement sur l'utilisation d'une chaîne analytique spécifique : TD Unity-xr Markes couplé à un GC – FID Agilent 8890. Ce guide a pour objectifs :

- De proposer une méthodologie harmonisée de déploiement et de validation métrologique des chaînes analytiques.
- De proposer une méthodologie d'assurance qualité basée sur les préconisations en vigueur au niveau Européen (ACTRIS) et international (GAW).

Ce guide s'articule de la façon suivante :

- Partie 1 : Présentation de la chaîne analytique
- Partie 2 : Déploiement en station de mesure
- Partie 3 : Détermination de la concentration
- Partie 4 : Tests de performance de la chaîne analytique
- Partie 5 : Maintenance de la chaîne analytique en station de mesure
- Partie 6 : Analyse et assurance qualité des données
- Partie 7 : Récapitulatif des opérations à prévoir et périodicité

Ce guide pour la mesure de COV hydrocarbonés et oxygénés pourra être remis à jour en fonction des retours d'expériences des utilisateurs ou des avancées de l'état de l'art scientifique et des évolutions réglementaires le cas échéant.

Abstract

The measurement of volatile organic compounds (VOC) in ambient air is a major issue because of their impact on health and climate. At the time of publication of this guide, only one VOC, benzene, is regulated in ambient air in France while there is a growing interest in oxygenated VOC (OVOC) because of the significant contribution these compounds have in overall VOC emissions. VOC measurements, including the measurement of OVOC in ambient air, are new to the local monitoring agencies (AASQA) and require a technical guide to ensure the quality of the measurements and the reliability of the data.

This document is a first version of the LCSQA methodological guide for the determination of hydrocarbon and oxygenated VOC concentrations in ambient air and is mainly based on the use of the TD Unity-xr Markes coupled to a GC - FID Agilent 8890. The aims of this guide are:

- To propose a harmonized methodology for the deployment and metrological validation of analytical chains.
- To propose a quality assurance program based on current European (ACTRIS) and international (GAW) recommendations.

This guide is structured as follows:

- Part 1: Presentation of the measuring instrument
- Part 2: Deployment of the instrument in the field
- Part 3: Determination of the concentration
- Part 4: Instrument performance tests
- Part 5: Instrument maintenance on field
- Part 6: Data analysis and quality assurance
- Part 7: Summary of planned operations and frequency

This guide for the measurement of hydrocarbons and oxygenated VOCs may be updated according to feedbacks from users or advances in the scientific state of the art and regulatory changes, if any.



Remerciements et collaborations

Le LCSQA remercie pour leurs précieux retours d'expérience et pour la mise en commun des connaissances :

- Esthel Le Bronnec et Perrine Magdélénat (AirParif)
- Damien Durant, Bruno Elsass et David Cailler (Atmo Grand-Est)
- Clément Bret et Morgane Orand (Atmo Auvergne-Rhône-Alpes)
- Alice Mouchet, Romain Pibouleau et Philippe Nichele (Atmo Occitanie)

1. Glossaire

Abréviations	Libellés
AASQA	Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l’Air
ACTRIS	<i>Aerosols Clouds and Trace gases Research InfraStructure</i>
CCL	<i>Central Calibration Laboratory</i>
COV	Composés Organiques Volatils
COVO	Composés Organiques Volatils Oxygénés
DNPH	2,4-dinitrophénylhydrazine
ET	Ecart-type
GAW	<i>Global Atmospheric Watch</i>
GUM	Guide d’expression des incertitudes
HCNM	HydroCarbures Non Méthaniques
IMT NE	Institut Mines Télécom Nord Europe
INERIS	Institut National de l’Environnement industriel et des RISques
LCSQA	Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air
LD	Limite de Détection
LNE	Laboratoire National de métrologie et d’Essais
MCERTS	Monitoring Certification Scheme
MetClimVOC	<i>Metrology for Climat relevant Volatiles Organic Compounds</i>
NPL	<i>National Physics Laboratory</i>
TD – GC – FID	Thermo Désorption – Chromatographie Gazeuse – Détection à Flamme Ionisée

2. Introduction

L'arrêté du 02 février 1998 définit comme composé organique volatil (COV) tout composé organique, à l'exclusion du méthane, ayant une pression de vapeur saturante supérieure ou égale à 0,01 kPa dans les conditions standards de température et de pression (20°C et 1013 hPa). Ces composés jouent un rôle important dans la pollution atmosphérique par leur participation à la photochimie troposphérique et la production de polluants secondaires tels que l'ozone (O₃) et les aérosols organiques secondaires (AOS) et leur surveillance est donc primordiale pour l'évaluation de la qualité de l'air, d'où leur intégration comme substances faisant l'objet d'une stratégie nationale définie dans l'arrêté du 16 avril 2021 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant. Les émissions anthropiques de ces COV sont réglementées en France par la directive NEC-2, directive (UE) 2016/2284. Suivant cette directive, la France est tenue de réduire de 43 % ses émissions en COV en 2020 et 52 % en 2030 par rapport aux émissions de 2005 (année de référence).

Les concentrations spéciées en COV et en particulier en oxygénés (COVO) restent cependant mal renseignées et sont dépendantes de la climatologie. Pourtant, il a été montré que les COVO pouvaient représenter plus de la moitié des COV émis, notamment en milieu urbain (EMEP Status Report 1/2023 ; McDonald et al., 2018). Mesurer ces composés est nécessaire pour évaluer et améliorer les inventaires d'émission et par extension les modèles de chimie-transport (CTM) afin de mieux anticiper les épisodes de pollution atmosphérique. Les COV sont présents dans l'atmosphère à de très faibles concentrations et leur mesure nécessite l'emploi d'appareils adaptés qui sont encombrants et peu transportables. Un type d'appareil utilisé pour la mesure spéciée des COV est le Thermo-Désorbeur (TD) couplé à de la Chromatographie Gazeuse à Détection via Ionisation de Flamme (GC – FID). Ce type de chaîne analytique nécessite l'élimination de l'eau de l'échantillon prélevé afin d'éviter son interférence sur la mesure. Des TD – GC – FID sont adaptés à la mesure de COVO en éliminant l'eau par un système différent de la membrane Nafion, classiquement utilisée pour cet usage dans la métrologie des polluants gazeux. Afin d'améliorer les connaissances et la surveillance des COV, incluant les COVO, plusieurs chaînes analytiques TD Unity – Air Server xr de la marque Markes couplés à des GC – FID Agilent 8890 ont été acquises par des AASQA. Ces instruments sont adaptés pour les mesures à de faibles concentrations et avec une résolution temporelle de 1h30 une liste de COV d'intérêt incluant notamment les COVO.

L'objectif de ce guide méthodologique est d'uniformiser les pratiques pour la mesure en ligne des COV réalisés spécifiquement au moyen d'une chaîne analytique TD Unity – Air Server xr de la marque Markes couplés à des GC – FID Agilent 8890, ainsi que pour le traitement et l'exploitation des données qui en découlent. Le guide présenté sous forme de recommandations, comprend :

- L'optimisation de la chaîne analytique ainsi que les tests métrologiques effectués avant son déploiement en station de mesure,
- La présentation du matériel à utiliser pour une mesure optimale ainsi que les procédures de suivi et d'étalonnage,
- L'évaluation et l'assurance qualité des données comprenant la détermination des incertitudes sur les données, l'examen de ratios et de graphes XY d'espèces clés.

3. Présentation de la chaîne analytique

De précédentes études du LCSQA ont été effectuées sur des analyseurs de composés hydrocarbonés déjà déployés en AASQA tels que les [Syntech Spectra](#) ou les [AirmoVOC](#). Cependant, aucune de ces chaînes analytiques n'étaient adaptées pour mesurer les composés oxygénés. Ainsi, si le principe de base d'autres techniques de mesure est le même que la chaîne analytique présentée dans ce guide, des spécificités méthodologiques nécessitent une évolution du guide.

La mesure de COV par TD-GC-FID consiste à préconcentrer les COV dans un piège puis les désorber quasi instantanément lors de la phase de désorption et de les séparer à l'aide de colonnes chromatographiques. Enfin, les COV sont détectés lors de leur arrivée au FID qui transmet un signal électrique. La préconcentration des COV permet de détecter des composés à l'état de trace mais ne permet pas d'avoir des mesures à un pas de temps rapide (de l'ordre de plusieurs dizaines de minutes à plusieurs heures suivant les appareils).

Cette méthode nécessite l'élimination de l'eau de l'air prélevé. L'eau est éliminée dans le Kori-xr à l'aide d'un tube vide refroidi à -30°C piégeant l'eau aux parois du tube permettant ainsi la mesure des COVO.

Il est nécessaire d'éliminer l'O₃ de l'échantillon prélevé pour éviter l'ozonolyse des COV et il est nécessaire d'ajouter des filtres à particules afin de ne pas encrasser l'instrument et altérer son bon fonctionnement. Cet appareil permet de mesurer une grande majorité des COV ciblés par la nouvelle directive européenne ([Directive \(UE\) 2024/2881](#)), hormis le formaldéhyde, les triméthylbenzènes et les terpènes (Tableau 1).

Tableau 1 : Liste des COV d'intérêts indiqués dans la nouvelle directive européenne. Les composés en vert sont mesurés par le TD - GC - FID

Espèces			
Méthanol	n-Butane	Trans-2-butène	1,3,5-triméthylbenzène
Ethanol	i-Pentane	Cis-2-butène	Isoprène
Formaldéhyde	n-Pentane	1-pentène	P-cymène
Acétaldéhyde	i-Hexane	Trans-2-pentène	Limonène
Methacroléine	n-Hexane	Cis-2-pentène	β-Myrcène
Acétone	n-Heptane	Benzène	α-pinène
MVK	i-Octane	Toluène	β-pinène
MEK	n-Octane	Ethylbenzène	Camphène
Acétylène	Ethène	m,p-Xylène	Δ-Carene
Ethane	Propène	o-Xylène	1,8-cinéol
Propane	1,3-butadiène	1,2,4-triméthylbenzène	

i-Butane	1-butène	1,2,3-trimethylbenzène
----------	----------	------------------------

La chaîne analytique utilisée pour la mesure des COV est constituée de quatre parties ayant chacune un rôle spécifique dans l'analyse des composés (Figure 1) :

1. Un KORI – xr pour éliminer l'eau de l'air prélevé de la marque Markes.
2. Un Air Server – xr permettant de relier l'appareil à la fois à de l'air ambiant, de l'air zero et un étalon et de choisir quelle voie privilégier selon les convenances, de la marque Markes.
3. Un TD Unity – xr permettant la préconcentration et la thermo désorption des COV appartenant à la marque Markes.
4. Un GC – FID 8890 Agilent permettant l'analyse des COV prélevés.

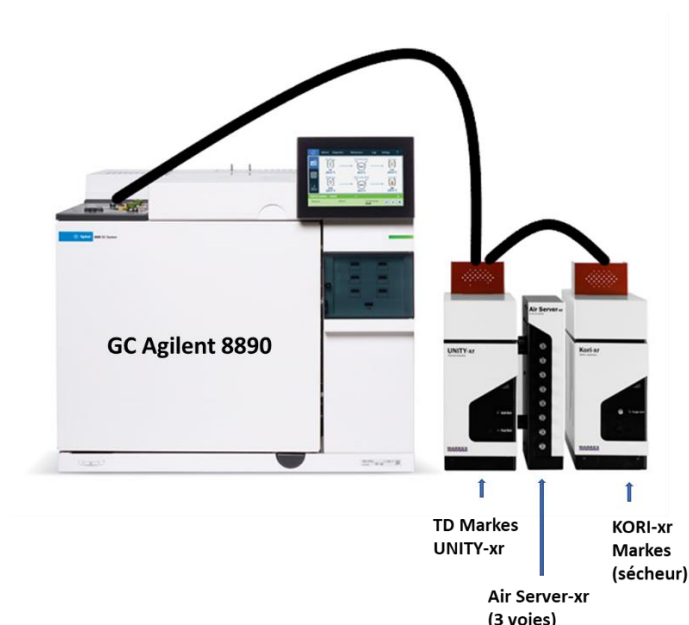


Figure 1 : Présentation du TD - GC - FID utilisé pour la mesure des COV

3.1 Le système de séchage en ligne KORI-xr

Lors du prélèvement, l'échantillon passe tout d'abord par le KORI – xr qui joue le rôle de sécheur. Cette partie consiste en un tube vide en verre (Figure 2) refroidi par effet Peltier (-30°C) afin de piéger l'eau présente dans l'air prélevé. La mesure des COVO se faisant via une colonne polaire, le retrait de l'eau de l'échantillon est crucial pour la mesure de ces composés. L'échantillon est ensuite envoyé vers l'air server – xr à l'aide d'une ligne de transfert chauffée à 180°C.



Figure 2 : Piège vide en verre présent dans le KORI-xr

3.2 Le thermodésorbeur unity–xr et le préleveur Air Server-xr

L'Air Server – xr envoie le flux d'air vers le TD Unity – xr de manière contrôlée permettant ainsi d'avoir un flux d'air stable tout au long du prélèvement. L'échantillon arrivant au TD est dirigé vers un piège Markes UT17O3P-2S (

Figure 3) adapté pour la mesure des précurseurs d'ozone, refroidi par système Peltier à -30°C pendant 45 minutes. Une fois les 45 minutes écoulées le piège est rapidement chauffé à 300°C afin de permettre une désorption flash des composés. Les composés sont alors transférés au GC – FID Agilent 8890 via une ligne de transfert chauffée à 180°C .

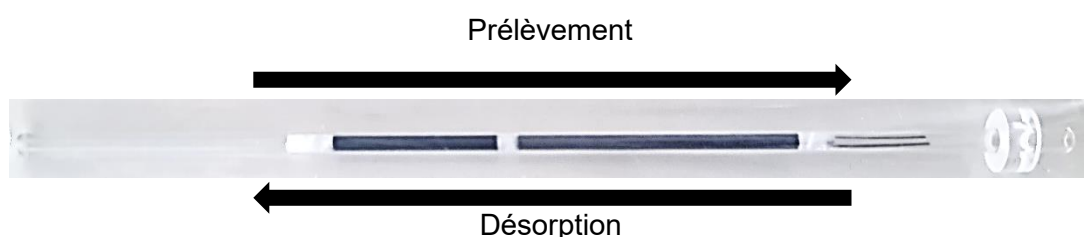


Figure 3 : Piège UT17O3P-2S adapté pour la mesure des précurseurs d'ozone

3.3 Le système de séparation et de détection GC-FID Agilent 8890

La séparation des composés s'effectue à l'aide de deux colonnes chromatographiques. Une colonne Plot Alumine Al_2O_3 , Na_2SO_4 adaptée pour la mesure des hydrocarbures et une colonne Oxyplot adaptée pour la mesure des COVO. Les composés passent d'abord par la colonne Oxyplot et arrivent à un point de commutation permettant d'orienter le flux d'air vers une direction. Deux voies sont possibles. La première, la voie A mène directement vers un FID, le FID A tandis que la seconde, la voie B mène vers la colonne Plot Alumine suivi du FID B.

Afin de forcer le passage de l'échantillon par l'une des deux voies, une contre-pression supérieure à la pression de l'échantillon est appliquée à l'autre voie.

Au début de l'analyse, la contre-pression s'applique sur la voie menant directement au FID A. Les hydrocarbures étant des composés apolaires et la colonne Oxyplot une colonne polaire, ces derniers sont peu retenus par la colonne et une séparation supplémentaire est nécessaire. Cette séparation est assurée par la colonne Plot Alumine. Lorsque les premiers COVO arrivent au point de commutation la contre-pression s'applique désormais sur la voie de la colonne Plot Alumine permettant ainsi aux COVO de passer directement par le FID A. La **Figure 4** ci-dessous résume sous forme de schéma le chemin parcouru par les COV lors de l'analyse.

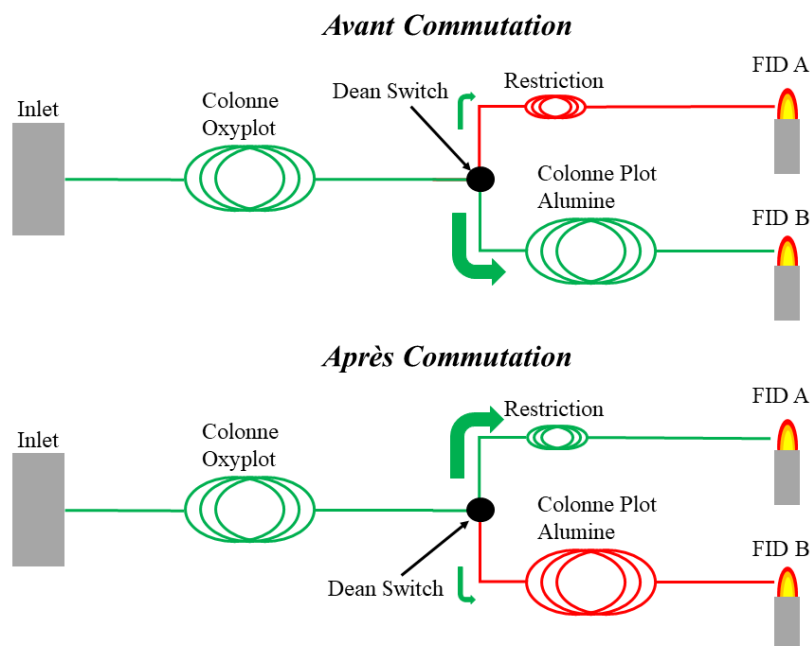


Figure 4 : Chemin parcouru (en vert) par les COV dans le GC avant et après commutation. Les flèches vertes correspondent à la direction prise par l'échantillon et leurs épaisseurs à la proportion de l'échantillon suivant la voie A ou B

Les pressions qui s'appliquent à l'entrée du TD et au point de commutation ainsi que le temps de commutation optimal sont les premiers paramètres de l'instrument de mesure à déterminer **et varient d'un appareil à l'autre ainsi que d'une colonne à l'autre**. Il est donc important de vérifier et d'adapter ces différents paramètres lors d'un changement de colonne Oxyplot.

4. Déploiement de la chaîne analytique en station de mesure

Pour s'assurer de la qualité des mesures, de nombreux paramètres sont à considérer. Les lignes de prélèvement utilisées sont-elles adaptées pour la mesure des COV ? A quelle hauteur du sol doit se trouver la ligne de prélèvement pour que l'air prélevé soit représentatif de l'air ambiant du site de mesure ? Quel est l'impact potentiel de l'ozone arrivant sur le piège avec les COV, ne risque-t-il pas de réagir avec les composés piégés sur les 45 minutes de prélèvement lors de la désorption à haute température ? Des réponses seront apportées dans cette partie.

4.1 Choix de la ligne de prélèvement

Pour la mesure des COV, notamment les COVO, il est fortement conseillé d'utiliser des lignes de prélèvement en **Sulfinert®** ou **Silcosteel®**, ces dernières n'ayant pas d'impact sur les composés oxygénés pour une atmosphère ayant une humidité relative comprise entre 30 et 70 %. Il est préférable d'utiliser des lignes ayant un diamètre $\frac{1}{8}$ de pouce plutôt que des lignes $\frac{1}{4}$ de pouce afin de limiter le temps de résidence de la masse d'air prélevée dans la ligne de prélèvement. Idéalement, le temps de résidence de la masse d'air doit être de quelques secondes dans la ligne de prélèvement qui doit donc être la plus fine et la plus courte possible. En guise d'exemple, le calcul du temps de

résidence est présenté ci-dessous pour une ligne de prélèvement de 3 mètres en 1/8 de pouce et en 1/4 de pouce avec un débit de prélèvement de 18 mL.min⁻¹.

La formule générale est définie dans l'équation suivante :

$$\tau = \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^2 \times \pi \times l}{D} \quad (\text{équation 1})$$

Avec τ le temps de résidence de la masse d'air (en min), d le diamètre de la ligne de prélèvement (en m), l la longueur de la ligne de prélèvement (en m) et D le débit de prélèvement (en m³.min⁻¹)

Cas d'une ligne de prélèvement en 1/8 de pouce de 3m avec un débit de 18 mL.min⁻¹ :

$$\tau = \frac{\left(\frac{0,003175}{2}\right)^2 \times \pi \times 3}{0,000018} = 1,320 \text{ min soit environ } 79 \text{ s} \quad (\text{équation 2})$$

Cas d'une ligne de prélèvement en 1/4 de pouce de 3m avec un débit de 18 mL.min⁻¹ :

$$\tau = \frac{\left(\frac{0,00635}{2}\right)^2 \times \pi \times 3}{0,000018} = 5,278 \text{ min soit environ } 317 \text{ s} \quad (\text{équation 3})$$

En ce qui concerne le positionnement de la ligne de prélèvement, il est demandé de suivre les indications du guide LCSQA sur [la conception, l'implantation et le suivi des stations françaises de surveillance de la qualité de l'air](#). De plus, il est recommandé **de protéger la ligne de la pluie à l'aide d'un entonnoir ou d'une tête de prélèvement**.

4.2 Choix du scrubber d'ozone

Lors du piégeage des COV présents dans la masse d'air, l'ozone est aussi piégé. Lors de la désorption flash, le piège chauffé, en cas de présence d'ozone, représente un espace où l'ozone pourrait réagir avec les composés les plus réactifs comme les alcènes. L'absence de piège à ozone peut entraîner une perte de composés tels que l'isoprène et un gain de composés tels que la méthacroléine. C'est pourquoi il est nécessaire d'ajouter **en entrée de ligne de prélèvement** un scrubber d'ozone. De nombreux scrubbers d'ozone existent ayant tous leurs avantages et inconvénients. Ici, le scrubber préconisé consiste en un **tube de cuivre d'un mètre dont la paroi interne est recouverte d'iodure de potassium (KI) (Figure 5)**. Ce scrubber est très efficace sous condition ambiante avec une atmosphère humide et perd en efficacité dans une atmosphère sèche en raison du besoin d'eau pour que la réaction entre l'ozone et KI se fasse (efficacité de piégeage de l'ozone supérieur à 95 % pour une humidité comprise entre 30 et 70 % selon les test effectués dans le cadre du projet [MetClimVOC](#)). La durée de vie du scrubber est dépendante de la concentration ambiante en ozone. C'est pourquoi il est conseillé de prévoir **deux scrubbers d'ozone pour la période estivale et un scrubber pour la période hivernale** (ainsi un exemple de cycle de scrubber serait un scrubber entre avril et juin, un entre juillet et septembre et le dernier d'octobre à mars de l'année suivante).

Aussi, il est conseillé d'ajouter **entre le scrubber et la ligne de prélèvement** un filtre à particules en **INOX de 7 microns** qui sera à changer **à chaque changement** du scrubber d'ozone.



Figure 5 : Scrubber d'ozone à la surface interne au KI

4.3 Etalon de travail

A l'échelle Française une chaîne d'étalonnage à trois niveaux existe pour les BTEX avec le LCSQA/LNE (Laboratoire National de métrologie et d'Essais) en niveau 1, 6 laboratoires d'étalonnages inter-régionaux en niveau 2 et les stations de mesure en niveau 3. Cette chaîne d'étalonnage est détaillée dans les rapports sur [le maintien de cette dernière](#).

Pour les HCNM de manière générale, un étalon primaire de 30 composés est maintenu par le NPL (National Physical Laboratory) qui est le CCL (Central Calibration Laboratory). Les étalons transmis par le NPL ont une validité de 5 ans à compter de la date de validation de la bouteille.

Des travaux sont en cours à l'échelle internationale concernant l'étalonnage des mesures des COVO et l'amélioration de la qualité des étalons de référence a été l'un des objectifs du projet Européen [MetClimVOC](#) (Metrology for climate relevant volatiles organic compounds). Un étalon pour les COVO a été développé par le VSL National Metrology Institute. Cependant, ce mélange comprend des incertitudes élevées pour le méthanol et l'acétaldéhyde notamment et des travaux d'optimisation sont à prévoir.

En l'absence d'un étalon comprenant les COVO et les HCNM, il a été proposé aux AASQA un étalon de travail produit par Messer. Le LCSQA/IMT est dans la capacité d'évaluer les étalons de travail Messer à l'aide de plusieurs étalons comprenant des COVO (Apel-Riemer, VSL, NPL). Il est conseillé aux AASQA de faire évaluer leurs bouteilles Messer une fois tous les deux ans (correspondant à la durée de validité des bouteilles et donc à l'obtention d'un nouveau mélange Messer). A terme, l'utilisation d'une chaîne nationale ou internationale d'étalonnage comprenant les

COVO lorsque cette dernière sera disponible est conseillé. Le 38 en annexe 4 donne la liste complète des composés présents dans la bouteille étalon Messer.

4.4 Apport de gaz vecteur et d'air Zéro

L'appareil nécessite de l'hélium, de l'hydrogène et de l'air Zéro pour fonctionner. De plus, l'utilisation d'un Make-Up (flux de gaz supplémentaire arrivant sur le FID afin d'améliorer la sensibilité de la chaîne analytique) nécessite un flux d'azote. Ces différents éléments sont à prendre en compte lors de l'installation de la chaîne analytique sur le terrain, un espace supplémentaire doit être alloué aux appareils et/ou bouteilles permettant de générer les différents gaz nécessaires. Les appareils en complément du TD – GC – FID sont :

- Un compresseur d'air et un générateur d'Air Zéro afin d'une part, d'envoyer la pression nécessaire en Air Zéro à la chaîne analytique et d'autre part de pyrolyser les COV présents dans l'air compressé et avoir un air le plus propre possible.
- Un générateur d'hydrogène afin d'alimenter en hydrogène les FID du GC et de l'eau ultrapure nécessaire pour alimenter le générateur d'hydrogène.
- Un générateur d'azote ou une bouteille d'azote en cas d'utilisation du Make-Up.
- Une bouteille d'hélium 5.0 qui est le gaz vecteur utilisé.

En ce qui concerne les bouteilles de gaz, il est conseillé de les remplacer dès qu'elles atteignent les **10 bars de pression restante**.

5. Détermination de la concentration

La concentration d'un composé i pour lequel la réponse du FID donne une aire de pic A_i s'obtient suivant **l'équation 4** :

$$C_i = \frac{(A_i - A_b)}{k_i} \quad \text{(équation 4)}$$

Avec C_i la concentration du composé i , A_i l'aire du pic du composé i mesuré dans l'échantillon, A_b l'aire du pic du composé i mesurée dans le blanc et k_i le coefficient de réponse du composé i . Il est important de noter que l'aire mesurée dans le blanc doit être retranché de l'aire mesurée dans l'air ambiant **pour chaque composé sur chaque mesure**.

Le coefficient de réponse du composé i s'obtient en divisant l'aire de pic du composé i obtenu lors de l'étalonnage (A_{cal}) par un étalon certifié par la concentration du composé i dans l'étalon (C_{cal}). En développant, **l'équation 4** peut donc s'écrire suivant :

$$C_i = \frac{(A_i - A_b) \times C_{cal}}{A_{cal}} \quad \text{(équation 5)}$$

6. Tests de performance de la chaîne analytique

Afin d'optimiser la qualité des mesures, il est nécessaire d'optimiser et de tester les performances de la chaîne analytique. Cette optimisation s'effectue **avant le fonctionnement en routine de la chaîne analytique** dans des conditions proches des conditions de routine. C'est pourquoi **il est**

préconisé d'effectuer les tests sous une humidité relative aux alentours de 50 %. Ces tests ayant été effectués par le LCSQA sur trois chaînes analytiques différentes pour des résultats similaires, ces derniers sont présentés à titre informatif. En revanche, pour tout changement d'une des composantes de la chaîne analytique (type de piège, type de colonne) il est nécessaire d'effectuer ces tests de performance avant le déploiement de la chaîne analytique en station de mesure.

6.1 Détermination du volume de perçage du piège de prélèvement

La mesure des concentrations en COV par TD – GC – FID passant par une étape de préconcentration, la sensibilité de la chaîne analytique varie suivant le volume total de l'échantillon qui a été prélevé. Plus le volume prélevé est élevé, plus la chaîne analytique est sensible. L'augmentation du volume prélevé se fait en augmentant la durée de prélèvement.

L'objectif de ce test est de vérifier le volume maximal d'air pour lequel le piège capture efficacement la totalité des composés. Une concentration fixe de composés comprise entre 1 et 2 ppb est envoyée sur des temps de prélèvement de 10, 20, 30, 40, 45, 50 et 60 minutes. Dans le cas d'un appareil prélevant de l'air à 18 mL/min les volumes prélevés sont compris entre 180 et 1080 mL. Pour une même concentration, l'aire de pic d'un composé est de plus en plus élevée à mesure que le volume prélevé augmente. Cette augmentation de l'aire est linéaire en fonction du volume prélevé. Une perte de linéarité signifie qu'une partie du composé n'a pas été retenue par le piège et donc un « perçage » du piège pour ce composé. Ainsi, il est nécessaire de ne pas considérer tout volume de prélèvement supérieur ou égal au volume de prélèvement sur lequel une cassure nette est observée sur la droite de linéarité. Les composés étant les plus difficilement retenus sont les composés les plus volatils. Par conséquent, le premier composé à percer et qui est donc généralement observé lors de ce test métrologique est l'**acétylène**.

Attention, bien que l'humidité relative soit constante au cours des tests en laboratoire, le volume prélevé augmente la quantité d'eau prélevée ce qui impacte la séparation de certains composés. Ainsi, sur la colonne Oxyplot, lors des prélèvements à faibles volumes, l'éthanol et la MEK risquent de co-éluer ensemble tandis que dans le cas de prélèvements à volume important, l'acétaldéhyde risque de co-éluer avec le pic d'eau. Il est donc conseillé d'effectuer cette expérience de volume de perçage d'une part avec une humidité relative aux alentours de 50 % **et, si des problèmes de séparation de certains composés sont observés**, sous condition sèche également.

6.2 Répétabilité des mesures

Lors de l'étalonnage de la chaîne analytique il est primordial de faire plusieurs prélèvements (entre 3 et 5 selon les normes préconisées par le [guide ACTRIS](#)) avec un étalon de travail afin de s'assurer que les données mesurées sont répétables. Cette répétabilité donne une indication sur la précision de l'instrument pour la mesure des composés ciblés.

Le coefficient de variation se calcule suivant **l'équation 6** :

$$CV_i = \frac{\sigma_i}{\bar{A}_i} \times 100 \quad \text{(équation 6)}$$

Avec CV_i le coefficient de variation du composé i (en %), σ_i l'écart-type des aires mesurées du composé i lors de l'étalonnage (en unité d'aire) et $\bar{A}_i$ la moyenne des aires mesurées du composé i lors de l'étalonnage (en unité d'aire). Le coefficient de variation d'un composé est jugé acceptable s'il est **inférieur à 2 %** selon GAW et ACTRIS. Il est cependant important de noter que ces

préconisations portent sur les HCNM et non les COVO. Concernant les COVO, ces composés étant plus difficiles à mesurer et en l'absence d'un étalon primaire, un coefficient de variation de **moins de 20 %** est préconisé. Une forte variabilité peut être observée sur les composés les plus lourds lors des premières mesures en raison du temps nécessaire avant d'avoir une stabilité de ces composés dans le système [injection de gaz de calibration + analyseur HCNM - COVO]. Afin d'éviter ce problème il est recommandé de nettoyer la ligne reliant la bouteille étalon à la chaîne analytique en faisant passer le gaz étalon pendant **10 minutes à un débit d'au moins 30 mL/min** avant le début de l'étalonnage.

6.3 Evaluation de la linéarité de la réponse de l'instrument

La relation entre la concentration mesurée d'un composé et l'intensité émise par le FID doit être linéaire sur la gamme de concentrations mesurées en air ambiant. Si ce n'est pas le cas, les concentrations mesurées ne peuvent pas être déterminées suivant une concentration étalon.

Le but ici est donc de mesurer les aires de pics des chromatogrammes de différents composés pour une gamme de concentration **prenant en compte la plage de concentrations minimale et maximale à laquelle sera soumise la chaîne analytique sur le terrain** et de vérifier que la linéarité est respectée dans cette gamme de concentration. La **Figure 6** montre les résultats obtenus sur l'acétylène via le FID B et sur la MVK via le FID A dans le cas d'un test de linéarité pour des concentrations comprises entre 0 et 12 ppb avec trois mesures différentes pour chacune des concentrations. Pour ces deux composés une bonne linéarité est observée sur la gamme de concentration étudiée. Dans cet exemple la chaîne analytique est donc apte à mesurer les niveaux en air ambiant de ces deux composés jusqu'à 12 ppb. En air ambiant les concentrations mesurées sont bien trop faibles pour observer une perte de linéarité sur les composés mesurés. C'est pourquoi aucun critère de validité de la linéarité n'est proposé sur ce guide.

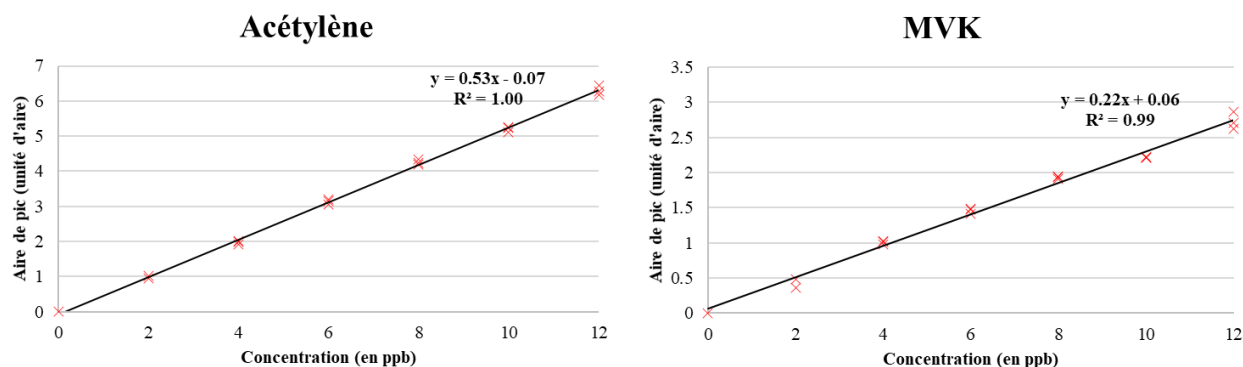


Figure 6 : Test de linéarité sur le TD-GC-2FID pour une gamme de concentration allant de 0 à 12 ppb avec des triplicats à chaque niveau de concentration

6.4 Evaluation de l'effet mémoire et du blanc

Certains composés peuvent être retenus par le système analytique au-delà de la période d'analyse et affecter les mesures suivantes en étant toujours présents entraînant une surévaluation des concentrations. C'est l'effet mémoire.

Afin d'évaluer cet effet mémoire pour chaque composé, il est conseillé d'effectuer entre 4 et 5 mesures d'une concentration fixe des composés (par exemple, 5 ppb) à l'aide d'un étalon certifié et de laisser ensuite la chaîne analytique prélever de l'air zéro humide et d'observer l'évolution des réponses des composés après une mesure de blanc. Le cas idéal correspond à l'absence de pic sur

le chromatogramme dès la mesure de blanc pour chaque composé. **Attention**, il est nécessaire de soustraire le blanc connu de l'appareil des différentes mesures effectuées afin de ne pas considérer comme effet mémoire un artefact présent sur le blanc de mesure de la chaîne analytique. Si des concentrations supérieures à 0 sont observées sur certains composés alors elles seront prises en compte dans le calcul d'incertitude lié à l'effet mémoire.

Concernant l'évaluation du blanc, il est nécessaire d'évaluer la présence ou non d'artefact dû au système analytique ainsi que leurs intensités pour chaque composé mesuré par l'appareil afin de les soustraire des aires mesurées et éviter toute influence sur les concentrations mesurées.

Pour la première évaluation de blanc il est nécessaire de laisser l'appareil mesurer de l'air zéro humide (HR d'environ 50 %) pendant une longue période (au moins 7 prélèvements) afin de tenir compte de la variabilité des potentiels artefacts détectés.

6.5 Détermination des limites de détection

La limite de détection (LD) d'un composé correspond à la concentration minimale détectable de ce composé par l'instrument de mesure. Il existe plusieurs méthodes pour calculer cette limite de détection présentant toutes leurs avantages et leurs inconvénients. L'une des méthodes possibles, appelée méthode graphique, consiste à déterminer, à partir du chromatogramme d'un étalon, la largeur du pic du composé (qui serait donc un Δt_r représentant la différence entre le temps de rétention du début du pic et celui de la fin de pic) et d'intégrer le bruit de fond à proximité sur un temps de rétention identique au Δt_r du composé. Cette aire est ensuite multipliée par 3 et divisée par le coefficient de réponse du composé déterminé pour le même étalonnage que celui dont le chromatogramme utilisé pour déterminer les LD est issu. Ainsi, **l'équation 7** présente la formule telle qu'utilisée pour déterminer les LD (en ppt) avec $A_{bf\Delta t_r}$ l'aire mesurée au niveau du bruit de fond pour le Δt_r correspondant à la largeur du pic du composé i (en unité d'aire) et k_i le coefficient de réponse du composé i (en unité d'aire/ppt).

$$LD = \frac{A_{bf\Delta t_r} \times 3}{k_i} \quad \text{(équation 7)}$$

Suivant l'environnement d'implantation et les sources d'influences des stations dans lesquelles la chaîne analytique mesure l'air ambiant, il peut s'avérer nécessaire d'utiliser un make-up en azote afin d'augmenter la sensibilité de l'appareil. Le Tableau 2 ci-dessous présente un exemple de limites de détection déterminée avec utilisation du make-up (en ppt) et **dans des conditions optimales de mesure**. Ces limites de détection peuvent se dégrader suivant comment évoluent la variabilité du bruit de fond ainsi que les coefficients de réponse des composés au cours du temps. Concernant le benzène, la limite de détection présentée ici est dans le cas d'une détection via le FID relié à la colonne Plot Alumine. La majorité des composés ont une limite de détection aux alentours de 20 ppt. Les COVO ont des limites de détection globalement plus élevées que les hydrocarbonés en raison de l'allure des pics liés à ces composés, les pics liés aux COVO étant plus larges que ceux liés aux hydrocarbonés.

Tableau 2 : Limites de détection déterminées pour la chaîne analytique avec utilisation de make-up en azote

Colonne plot alumine	LD avec make-up (ppt)	Colonne Oxyplot	LD avec make-up (ppt)
Ethane	120	Méthanol	818
Ethylène	147	Ethanol	50
Propane	28	Acétone	134
Propène	40	Méthacroléine	38
Isobutane	26	Butanal	136
Butane	23	MVK	50
Acétylène	63	MEK	50
T2-butène	13	Isopropanol	73
1-butène	17	Toluène	18
C2-butène	11	Ethylbenzène	16
Isopentane	9	m,p-xylènes	17
Pentane	9	o-xylène	16
1,3-butadiene	12		
T2-pentène	11		
1-pentène	10		
2-methylpentane	10		
Hexane	10		
Isoprène	11		
Heptane	13		
Benzène	15		
Isooctane	12		
Octane	18		

6.6 Stabilité du temps de rétention

Dans le cas de colonnes polaires tel que la colonne Oxyplot, l'eau a un fort impact sur la mesure des COV en raison de sa forte affinité avec la colonne chromatographique. Si l'eau est en grande majorité éliminée par le KORI-xr une faible quantité reste présente et atteint les colonnes entraînant la présence d'un artefact entre l'acétaldéhyde et la méthacroléine sur le chromatogramme. Sous air ambiant, l'humidité relative varie constamment ce qui entraîne une variation de la quantité d'eau arrivant dans la colonne Oxyplot. En raison de l'affinité de l'eau avec la colonne cette variation entraîne une variation des temps de rétention des différents composés arrivant au FID directement relié à la colonne Oxyplot.

Afin d'évaluer la stabilité des temps de rétention des composés mesurés il est nécessaire de laisser fonctionner la chaîne analytique sous air ambiant pendant **un minimum de 24 heures** et de relever

les temps de rétention de chaque composé lors de chaque mesure effectuée au cours de ces 24 heures. La variation du temps de rétention des composés est acceptable lorsqu'elle reste à +/- 1 %. En cas de plus forte variation du temps de rétention, la bonne identification des composés devra être **rigoureusement surveillée**.

6.7 Effet de la ligne de prélèvement, du filtre à particule et du scrubber d'ozone

Bien qu'une ligne en Sulfinert ou Silcosteel soit conseillée pour mesurer les COV afin de limiter les effets indésirables comme de la perte aux parois ou du relargage, il est nécessaire d'évaluer l'impact de cette ligne sur les mesures ainsi que l'impact du filtre à particules et du scrubber d'ozone.

Ainsi, à l'aide d'un étalon certifié, il est conseillé d'effectuer entre 3 et 5 mesures avec et sans l'ensemble ligne de prélèvement + filtre à particules + scrubber d'ozone (étant impossible d'effectuer une mesure directe sans ligne de prélèvement il est conseillé d'utiliser la ligne la plus courte possible en Sulfinert ou Silcosteel).

L'écart relatif entre les mesures avec et sans le système de prélèvement ΔX_{sp} (en %) se calculant comme suit :

$$\Delta X_{sp} = \frac{|C_{0,i} - C_i|}{C_{0,i}} \times 100 \quad \text{(équation 8)}$$

Avec $C_{0,i}$ la concentration moyenne du composé i mesurée sans la ligne de prélèvement (en ppb) et C_i la concentration moyenne du composé i mesurée avec le système de prélèvement (en ppb). Des tests dans le cadre du projet Européen MetClimVOC ont été effectués sur plusieurs types de lignes de prélèvement sur des COV hydrocarbonés, oxygénés et des terpènes. Dans le cas d'une ligne en 1/8^{ème} de pouce Sulfinert de 15m (mais avec un débit d'air supérieur aux 18 mL/min préconisés dans ce guide offrant un temps de résidence de l'échantillon dans la ligne de prélèvement équivalent à celui des chaînes analytiques) **ΔX_{sp} est égale à 2 %**. Ainsi, il est conseillé d'utiliser cette valeur dans le calcul d'incertitude associé présenté dans la partie 8.3.

7. Maintenance de la chaîne analytique en station de mesure

L'assurance qualité des données mesurées passe par de bonnes pratiques sur le terrain. Ici seront décrites les procédures adéquates concernant les blancs sur la mesure, l'étalonnage de la chaîne analytique, le remplacement des consommables (pièges, colonnes...). Il est important de noter que toutes les opérations sur la chaîne analytique **doivent être traçables**.

7.1 Impact du blanc air zéro sur la mesure

Une fois en mesure continue d'air ambiant, une mesure de blanc devra être faite sur la chaîne analytique idéalement une fois par jour (à minima une fois par semaine) dans les mêmes conditions d'humidité relative que l'étalonnage afin de suivre l'évolution des différents artefacts¹ détectés. Si un changement dans l'intensité des artefacts ou que l'apparition ou la disparition d'artefacts sont observés alors il sera nécessaire d'évaluer un nouveau blanc (à l'aide d'une répétition d'au moins 3 à 5 prélèvements ([cf protocole ACTRIS](#))). Aussi, si après soustraction du blanc les concentrations de certains composés sont inférieures à la valeur négative de la LD correspondante alors il sera nécessaire de vérifier la qualité du blanc.

En cas de doute sur une possible contamination du blanc, notamment en raison du caractère hydrophile de certains composés comme les alcools, il est possible de passer un blanc sec sortant directement du générateur d'air zéro vers la chaîne analytique. Si des différences significatives sont observées entre le blanc sec et le blanc avec une humidité relative d'environ 50 % alors il sera nécessaire de nettoyer le système d'humidification et d'y remplacer l'eau utilisée.

La chaîne analytique étant équipé d'un système à trois voies, un exemple serait un prélèvement d'air ambiant sur la voie 1 et un prélèvement d'air zéro humide servant de blanc sur la voie 2. Ainsi, des blancs peuvent être configurés automatiquement dans la méthode utilisée pour la mesure des COV avec une mesure de blanc depuis la voie 2 qui serait effectuée après n mesures d'air ambiant depuis la voie 1.

7.2 Etalonnage de la chaîne analytique

L'étalonnage de la chaîne analytique lors des tests en laboratoire permet d'une part de connaître le coefficient de réponse des composés mesurés et d'autre part d'évaluer la variabilité de la mesure des espèces par la chaîne analytique. Entre deux étalonnages la réponse de la chaîne analytique pour ces composés peut changer pour diverses raisons techniques (par exemple un vieillissement des FID, une variation du débit d'air zéro ou d'hydrogène etc...). Il est donc important de vérifier l'évolution de la réponse de la chaîne analytique pour chaque composé après chaque étalonnage en tenant à jour une carte de contrôle résumant les coefficients de réponse ainsi que les coefficients de variation obtenus pour chaque espèce lors de chaque étalonnage de la chaîne analytique. Il est recommandé d'effectuer une vérification des réponses de la chaîne analytique au moins **une fois par mois** et un étalonnage de la chaîne analytique au moins **deux fois par an** sur le terrain dans les mêmes conditions que l'étalonnage effectué en laboratoire. C'est-à-dire avec un étalon de travail, sous atmosphère humide et avec un nombre de prélèvements compris entre 3 et 5. L'air Server

¹ Est appelé artefact, sur ce document, tout pic observé lors de mesures de blancs à un temps de rétention similaire à celui d'un des composés mesurés en air ambiant et lors des étalonnages.

étant équipé de trois voies il est possible d'utiliser une voie spécifique pour l'étalonnage de la chaîne analytique et d'effectuer cet étalonnage à distance à l'aide d'un régulateur de débit électronique. Cependant, en raison des nombreux risques liés au fait que la bouteille étalon est constamment ouverte dans cette situation, il n'est pas recommandé d'effectuer cet étalonnage à distance.

Si une différence de **plus de 5 % pour les HCNM** et de **plus de 20 % pour les COVO** s'observe entre les coefficients de réponse utilisés pour déterminer les concentrations des composés et ceux obtenus suite à un nouvel étalonnage il est nécessaire d'appliquer ces nouveaux coefficients de réponse pour calculer les concentrations des composés nouvellement mesurées afin de ne pas avoir de biais dans les mesures. La **Figure 7** présente l'évolution du coefficient de réponse du pentane et de l'éthanol sur la chaîne analytique installée à Peyrusse-Vieille entre mai 2022 et mars 2024. Les barres en noir représentent les limites acceptables de variabilité du coefficient de réponse à partir du premier coefficient de réponse déterminé. Ainsi, dans l'exemple présenté il est nécessaire de prendre en compte un nouveau coefficient de réponse pour le pentane à partir de mai 2023 et à partir d'octobre 2023 pour l'éthanol.

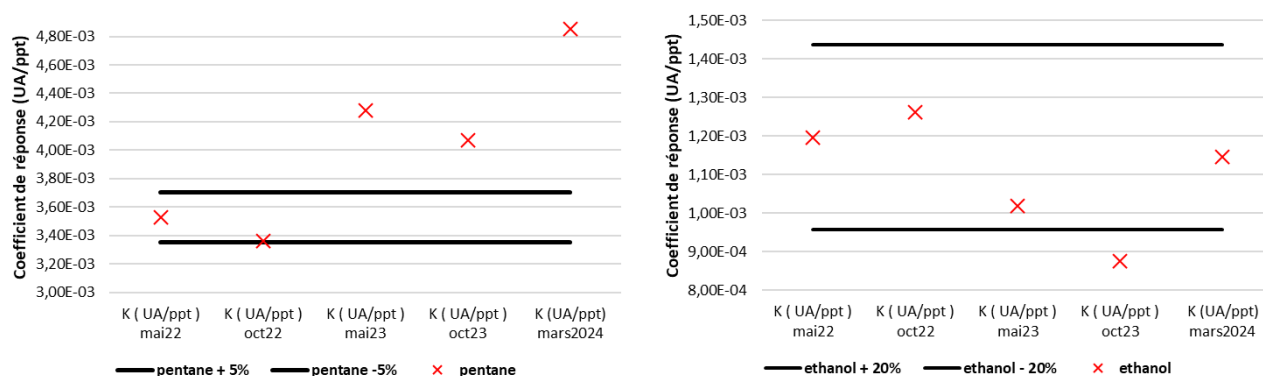


Figure 7 : Evolution du coefficient de réponse du pentane et de l'éthanol sur la chaîne analytique installée à Peyrusse-Vieille entre mai 2022 et mars 2024

En l'absence d'un étalon certifié regroupant les composés hydrocarbonés et les composés oxygénés il est recommandé d'effectuer un recouvrement entre la chaîne analytique et des cartouches DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) pour les carbonylés et sur les hydrocarbonés à l'aide de canisters sur 3 à 5 mesures lors de l'installation de la chaîne analytique en station de mesure puis une fois tous les uns à deux ans. Cependant, le choix d'effectuer ou non ce recouvrement est laissé aux AASQA.

Afin que les prélèvements sur cartouches DNPH et canisters soient dans les mêmes conditions que les mesures en ligne, les prélèvements par cartouches DNPH et canisters doivent se faire sur la même ligne de prélèvement. Cependant, il a été remarqué que si les cartouches DNPH étaient trop proches de la chaîne analytique, une pollution en acétonitrile était observée. Il est donc conseillé d'ajouter une ligne sulfinert d'au moins 30 cm pour éloigner les cartouches DNPH de la chaîne analytique.

Le LCSQA/IMT est en capacité de fournir les cartouches DNPH ainsi que les canisters et d'analyser les résultats en laboratoire.

7.3 Remplacement des pièges et des colonnes

Afin de garder une bonne capacité de piégeage, les pièges doivent être remplacés régulièrement. La fréquence de remplacement des pièges dépend des pièges en eux-mêmes qui contiennent deux adsorbants différents. De par l'application de pressions et contre-pressions ainsi que de fortes variations de températures, le tassage des adsorbants va se détériorer. Il est recommandé de ne pas conserver **plus de 6 mois** un même piège. Les joints liés au piège sont à remplacer lors du changement du piège.

Lors du remplacement du piège il est **hautement recommandé** de suivre les préconisations du constructeur.

Lors du remplacement d'un ancien piège par un piège neuf, il est nécessaire de vérifier la répétabilité du système et de calculer de nouveaux coefficients de réponse suivant la méthode indiquée **6.2. Si de grandes différences s'observent avec les précédents coefficients de réponse** (et notamment si les nouveaux coefficients de réponse sont plus faibles, notamment sur l'acétylène), il est alors nécessaire de vérifier à nouveau le **volume de perçage** suivant la méthode indiquée **6.1**. En effet, des différences dans le volume de perçage ont été observées entre différents pièges lors de tests en laboratoire effectués lors de l'élaboration de ce guide. Il est donc nécessaire de vérifier qu'un changement important des coefficients de réponse après changement d'un piège ne résulte pas d'un perçage du nouveau piège pour le volume de prélèvement défini en routine.

Le piège neuf installé devra d'abord être conditionné. La procédure pour conditionner le piège est fournie avec chaque piège (dans le cas de pièges achetés).

Le remplacement des colonnes est une opération moins fréquente. La colonne adaptée à la séparation des composés oxygénés, l'Oxyplot est une colonne très sensible qui peut facilement se détériorer. Il est conseillé d'anticiper un remplacement de la colonne Oxyplot à une fréquence d'**une fois par an**.

7.4 Consommation annuelle attendue

Dans le cas d'une utilisation normale en continu sur une année complète de la chaîne analytique il est nécessaire de prévoir les consommables suivants :

- Une colonne Agilent GS-OxyPLOT
- Deux pièges Markes UT17O3P-2S
- Trois scrubbers d'ozone au KI
- Quatre bouteilles d'hélium 5.0 B20 (une bouteille d'hélium B20 étant consommée en environ 3 mois), deux à trois bouteilles en cas d'utilisation de bouteille B50

8. Analyse et assurance qualité des données

Si les différents tests métrologiques ainsi que le matériel préconisé lors du déploiement sur le terrain permettent d'assurer la bonne qualité des mesures, d'autres éléments sont à prendre en compte pour s'assurer de la fiabilité des données. La première étape d'analyse et assurance qualité consiste à s'assurer de la bonne intégration et identification des composés sur les chromatogrammes fournis par la chaîne analytique. Ensuite, des analyses via graphe XY ou ratios d'espèces clés qui sont détaillés dans cette partie permettent de comparer des données aux valeurs usuelles de manière à

identifier des valeurs surprenantes qui nécessitent une attention particulière. Enfin, afin d'évaluer la qualité des données mesurées, il est nécessaire de déterminer les incertitudes.

8.1 Intégration et identification des composés

La première étape consiste à identifier et intégrer correctement les pics des différents composés sur les chromatogrammes. Elle est effectuée automatiquement par le logiciel de la chaîne analytique si une table de substances² a été créée. Cependant, des erreurs d'identification ainsi que des mauvaises intégrations sont fréquentes. Il est donc important de s'assurer que les pics apparaissant sur le chromatogramme sont correctement intégrés et identifiés.

Dans le cas de procédures automatisées, il est nécessaire d'avoir un accès aux chromatogrammes pour identifier si des erreurs sont visibles sur le fichier de sortie du logiciel. De même, la soustraction de la valeur de blanc d'un composé doit se faire **avant** le calcul de sa concentration.

Une fois cette première étape effectuée, les données sont validées d'un point de vue purement instrumentale. Cependant, des événements épisodiques peuvent amener des concentrations atypiques pour certains composés. La partie suivante a pour objectif de détailler la procédure pour identifier ces phénomènes de façon optimale.

8.2 Validation des données

La validation des données se fait via des graphes XY ou des ratios d'espèces clés, leurs variabilité journalière, saisonnière, voire annuelle suivant les consignes indiquées dans le [guide ACTRIS](#). Concernant le ratio d'espèces clés, l'idée est d'observer le ratio d'isomères ou pour des espèces connues pour avoir des sources communes au cours du temps. D'importants pics positifs ou négatifs signifieraient un changement significatif dans le comportement d'un des deux composés. Afin de mieux visualiser les pics nécessitant une vérification des données, l'évolution temporelle du ratio peut être observée suivant une échelle logarithmique (Figure 8). La valeur incriminée devrait alors être étudiée afin de savoir s'il s'agit d'une erreur d'intégration du pic du composé, une erreur d'identification du composé, un événement occasionnel qui se serait produit aux alentours durant la mesure ou autre (notamment en comparant avec les données des autres polluants mesurés à la station ainsi que des données météorologiques). Une liste de ratios d'espèces clés est présentée sur la figure 8. Les mêmes duos d'espèces peuvent être évalués via une corrélation (Figure 9). Les points nécessitant une vérification étant ceux s'éloignant du nuage de points obtenu.

² Table créée dans la méthode du logiciel d'intégration listant les composés et leurs temps de rétention sur la base des résultats de l'étalonnage.

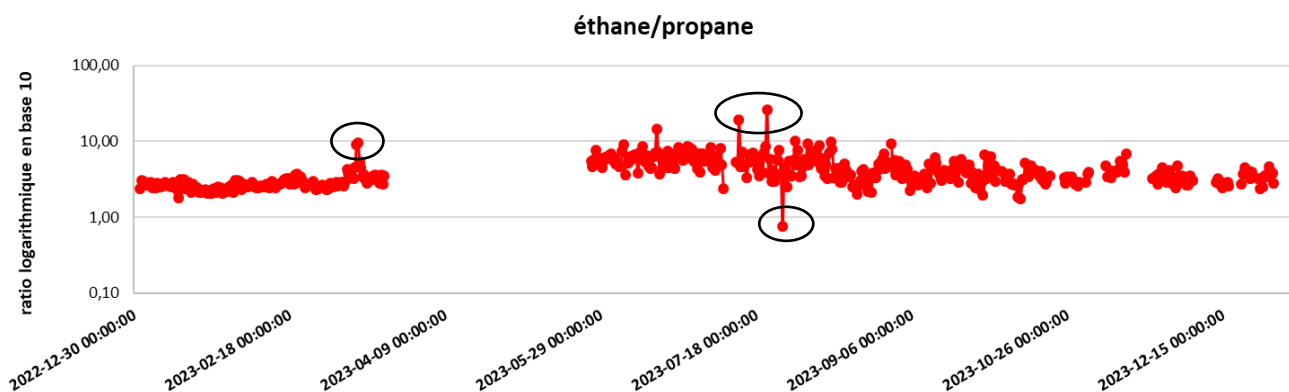


Figure 8 : Évolution du ratio éthane/propane au cours du temps sur une année entière. Les points mis en évidence (entourés en noir) sont un exemple de mesures nécessitant une vérification

Tableau 3 : Liste des ratios d'espèces clés d'intérêt, issus du [guide ACTRIS](#)

Ratio d'espèces	Intérêt
Propane/éthane	Sources communes et longue durée de vie
n-butane/éthane	Source commune en cas de fuite de gaz
Propane/n-butane	Source commune en cas de fuite de gaz
2-méthylpropane/n-butane	Isomères et marqueurs d'évaporation de carburant
2-méthylbutane/n-pentane	Isomères et marqueurs d'évaporation de carburant
Propène/éthylène	Espèces très réactives issues de combustion
Acétylène/éthylène	Espèces issues de combustion
Acétylène/benzène	Espèces issues de combustion et à la durée de vie très proche
Butènes/éthylène	Espèces très réactives
Pentènes/éthène	Espèces très réactives
2-méthylpropane/2-méthylbutane	Source commune : évaporation de carburant
1,3-butadiène/éthylène	Sources de combustion
n-hexane/n-pentane	Evaporation de carburant
2-méthylpentane/n-hexane	Isomères
Toluène/benzène	Composés aromatiques
m,p-xylènes/benzène	Composés aromatiques
Ethylbenzène/m,p-xylènes	Composés aromatiques aux sources similaires
o-xylène/m,p-xylènes	Isomères
o-xylène/éthylbenzène	Composés aromatiques aux sources similaires
Methacroléine/MVK	Produits d'oxydation de l'isoprène
Acétaldéhyde/Acétone	Polluants secondaires
Méthanol/Ethanol	Sources communes : biogénique, usage de solvant

Ratio d'espèces	Intérêt
Acétone/Isoprène	Sources biogéniques, usage de solvant pour l'acétone
Acétaldéhyde/Ethanol	Combustion, polluants secondaires

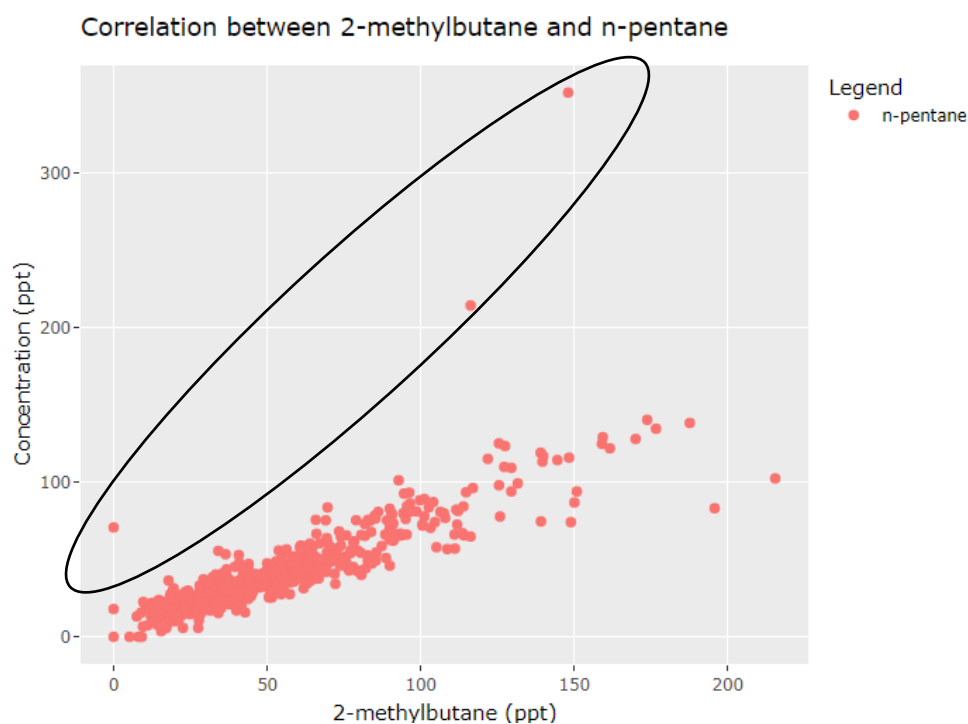


Figure 9 : Exemple d'une corrélation entre le 2-méthylbutane et le n-pentane sur une année entière de mesure. Les points mis en évidence (entourés en noir) sont un exemple de mesures nécessitant une vérification

8.3 Détermination des incertitudes sur les mesures

Le calcul des incertitudes est une étape très importante dans l'évaluation de la qualité des données. Un instrument ne donne pas exactement la valeur vraie d'une concentration mesurée en raison d'erreurs qui peuvent être spécifiques à l'instrument ou extérieures à ce dernier. Le calcul des incertitudes permet de donner un intervalle dans lequel se situe la valeur vraie de ce qui est mesuré. Les erreurs sont soit aléatoires, soit systématiques et sont calculées suivant une méthodologie basée sur le guide d'expression des incertitudes (GUM) reprise par la norme ISO/CEI 98-3:2008 et adaptée spécifiquement pour la mesure des COV dans le cadre de l'infrastructure de recherche ACTRIS (Hoerger et al., 2015).

Une note technique LCSQA sur le calcul d'incertitudes pour des données issues de mesures par GC-FID (Chromatotec) à paraître (*Evaluation des incertitudes pour la mesure des composés organiques volatils (COVs) par des systèmes compacts (certifiés MCERTS) par chromatographie gazeuse couplés à un détecteur par ionisation de flamme (GC – FID)*) se base sur les méthodes présentées aussi bien par le guide ACTRIS que par la norme benzène. Cependant, certaines des erreurs indiquées dans cette note nécessitent une certification M-CERTS que n'ont pas les chaînes analytiques pour lesquelles s'adresse ce guide. Par conséquent, le calcul des incertitudes présenté ici se base sur le guide ACTRIS et considère toutes les erreurs présentées dans cette note à l'exception de celles, dépendantes de la certification M-CERTS, liées aux variations de température, pression et humidité relative dans l'enceinte de la pièce où est localisé la chaîne analytique ainsi que celle liée à la variation de la tension électrique.

L'incertitude globale Δx^2 est la somme des variances liées aux erreurs aléatoires $\Delta x_{aléa}^2$ et systématiques Δx_{sys}^2 :

$$\Delta x^2 = \Delta x_{aléa}^2 + \Delta x_{sys}^2 \quad (\text{équation 11})$$

L'incertitude globale est au final étendue avec un facteur de recouvrement $k = 2$ pour un intervalle de confiance à 95%.

L'incertitude liée aux erreurs aléatoires est une erreur sur laquelle nous n'avons aucun contrôle de par son caractère aléatoire et correspond à la précision de la chaîne analytique. La précision recouvre toutes les erreurs aléatoires liées notamment à la reproductibilité des volumes de prélèvement, la reproductibilité des intégrations des pics, la variation des blancs et tout autre bruit aléatoire affectant la mesure. Elle est déterminée de la façon suivante :

$$\Delta x_{aléa}^2 = \frac{LD_i^2}{9} + (C_i \times \sigma_x^{rel})^2 \quad (\text{équation 12})$$

Où $\Delta x_{aléa}^2$ est la variance liée à l'erreur aléatoire au carré, LD_i la limite de détection de l'instrument pour le composé i , C_i la concentration mesurée du composé i et σ_x^{rel} l'écart-type relatif des échantillons x pour l'espèce i (il correspond au coefficient de variation déterminé lors du passage de la bouteille étalon). La limite de détection est prise en compte pour considérer une incertitude relative grandissante à l'approche du bruit de fond de l'instrument.

Les erreurs systématiques sont les erreurs dues à l'étalonnage de la chaîne analytique $\Delta \chi_{cal}^2$, à l'intégration des pics $\Delta \chi_{int}^2$, l'erreur sur l'effet mémoire $\Delta \chi_{em}^2$, l'erreur due à l'écart sur la linéarité $\Delta \chi_{el}^2$, l'erreur due à la ligne de prélèvement $\Delta \chi_{lp}^2$, l'erreur due au scrubber d'ozone $\Delta \chi_{so}^2$ ainsi que l'erreur due au filtre à particules $\Delta \chi_{fp}^2$.

Ainsi, l'erreur systématique au carré s'obtient en additionnant les variances liées aux erreurs précitées (**équation 13**).

$$\Delta \chi_{sys}^2 = \Delta \chi_{cal}^2 + \Delta \chi_{int}^2 + \Delta \chi_{em}^2 + \Delta \chi_{el}^2 + \Delta \chi_{lp}^2 + \Delta \chi_{so}^2 + \Delta \chi_{fp}^2 \quad (\text{équation 13})$$

■ Erreur sur l'étalonnage

La variance de l'erreur au carré liée à l'étalonnage se calcule suivant l'**équation 14**.

$$\Delta \chi_{cal}^2 = \left(\frac{A_i \times V_{cal}}{A_{i,cal} \times V_{ech}} \times \delta_{cal} \right)^2 \quad (\text{équation 14})$$

Où $\Delta \chi_{cal}^2$ est la variance de l'erreur au carré liée à l'étalonnage, A_i l'aire du composé i , $V_{cal} = V_{ech}$ les volumes prélevés lors de l'étalonnage et pour l'échantillon, $A_{i,cal}$ l'aire du composé i lors de l'étalonnage et δ_{cal} l'incertitude attribuée aux COV dans l'étalon certifié. Dans le cas d'un étalon certifié δ_{cal} est disponible sur la fiche d'information apposée sur la bouteille à côté des concentrations mesurées.

■ Erreur sur l'intégration

L'erreur sur l'intégration représente les différences entre l'intégration considérée comme optimale et les intégrations effectuées sur chaque chromatogramme pour chaque composé. Cette erreur est minimisée si les pics sont bien séparés et symétriques mais peut avoir son importance dans le cas de pics se chevauchant ou de pics asymétriques. Cette erreur s'obtient à partir de l'**équation 15**.

$$\Delta \chi_{int}^2 = \left(\frac{f_{cal}}{V_{ech}} \times \delta A_{ech} \right)^2 + \left(\frac{A_{ech} \times V_{cal} \times C_{cal}}{V_{ech} \times A_{cal}^2} \times \delta A_{cal} \right)^2 \quad (\text{équation 15})$$

Avec :

$$f_{cal} = \frac{V_{cal} \times C_{cal}}{A_{cal} - A_{blanc}} \quad (\text{équation 16})$$

$$\delta A_{ech} = \frac{A_{ech,max} - A_{ech,min}}{6} \quad (\text{équation 17})$$

$$\delta A_{cal} = \frac{A_{cal,max} - A_{cal,min}}{6} \quad (\text{équation 18})$$

Où $\Delta\chi_{int}^2$ est la variance de l'erreur au carré sur l'intégration, f_{cal} est le facteur de calibration pour chaque composé, $V_{cal} = V_{ech}$ le volume prélevé lors de l'étalonnage et pour chaque échantillon, A_{cal} l'aire du pic de l'étalon, A_{blanc} l'aire du pic du blanc, δA_{ech} et δA_{cal} l'erreur sur l'intégration des pics des échantillons et de l'étalon, C_{cal} la concentration de l'étalon et A_{ech} et A_{cal} l'aire des pics des échantillons et de l'étalon.

Il est recommandé de déterminer $A_{ech,max}$ et $A_{ech,min}$ une fois par saison en prenant une mesure qui soit représentative des mesures moyennes de la période et donc avec des concentrations ni trop faibles ni trop élevées. $A_{ech,max}$ se détermine en faisant l'intégration maximale acceptable du pic du composé correspondant tandis que $A_{ech,min}$ se détermine en faisant l'intégration minimale acceptable du pic du composé correspondant. Chaque personne ayant un jugement différent quant à la qualité d'une intégration, il est conseillé que ce soit les personnes opérant habituellement qui doivent faire cette détermination de manière à prendre en compte le point de vue de ces personnes.

■ Erreur sur l'effet mémoire

Cette erreur a pour but d'évaluer l'incertitude sur les concentrations mesurées liée à l'effet mémoire de ces composés sur la chaîne analytique. Elle se détermine à l'aide de **l'équation 20**.

$$\Delta\chi_{em}^2 = \left(C_m \times \frac{C_i}{C_t \times \sqrt{3}} \right)^2 \quad (\text{équation 20})$$

Où $\Delta\chi_{em}^2$ est la variance de l'erreur au carré sur l'effet mémoire, C_m la concentration moyenne mesurée de l'espèce dans les blancs suivant les passages de l'étalon certifié, C_i la concentration mesurée de l'espèce i et C_t la concentration du composé dans le mélange étalon mesurée lors de l'évaluation de l'effet mémoire.

■ Erreur due à l'écart de linéarité

Lors des tests de linéarité présentés dans la partie 6.3 une droite de régression linéaire est tracée. L'écart de linéarité représente l'écart maximal par rapport à cette droite de régression. Suite à des tests effectués en laboratoire, le résidu maximal est de **3 % pour l'ensemble des espèces**.

Cette erreur a pour but d'évaluer l'incertitude liée aux écarts observés sur la linéarité des concentrations mesurées. Elle se détermine à l'aide de **l'équation 21**.

$$\Delta\chi_{el}^2 = \left(\frac{r_{max}}{100} \times \frac{C_i}{\sqrt{3}} \right)^2 \quad (\text{équation 21})$$

Où $\Delta\chi_{el}^2$ est la variance de l'erreur au carré due à l'écart de linéarité, r_{max} est l'écart maximal de la régression linéaire, C_i la concentration mesurée de l'espèce i.

■ Erreur due à la ligne de prélèvement, au scrubber d'ozone et au filtre à particules

Cette erreur a pour but d'évaluer l'incertitude liée à la l'ensemble de prélèvement utilisé sur la chaîne analytique. Elle se détermine à l'aide de **l'équation 22** où comme indiqué dans la **6.7** Δx_{sp} est égale à 2 % avec C_i la concentration mesurée de l'espèce i.

$$\Delta\chi_{sp}^2 = \left(C_i \times \frac{\Delta x_{sp}}{100} \right)^2 \quad (\text{équation 22})$$

■ Exemple de calcul pour une concentration de 300 ppt en benzène

○ Calcul de l'erreur aléatoire au carré

D'après le Tableau 2, la limite de détection du benzène est, dans notre cas, de 15 ppt. Le coefficient de variation s'obtient comme indiqué dans la 6.2, dans le cas de cet exemple nous allons considérer un coefficient de variation de 2 %, la limite acceptable pour ce composé, soit 0,02. L'erreur aléatoire au carré est donc ici :

$$\Delta\chi_{aléa}^2 = \frac{225}{9} + (300 \times 0,02)^2 \text{ soit } 61$$

○ Calcul de l'erreur sur l'étalonnage au carré

Les différences sur les volumes prélevés d'une mesure à l'autre avec la chaîne analytique étant négligeables $V_{cal} = V_{ech}$. Concernant les aires nous allons supposer dans cet exemple une aire de 5500 pA.min⁻¹ pour 300 ppt et une calibration à 2000 ppt pour une aire de 36500 pA.min⁻¹. δ_{cal} correspond à l'erreur sur les concentrations de la bouteille et est donnée par le fournisseur. Dans le cas de Messer, cette erreur est étendue d'un facteur 2 et est donnée sous forme relative. Elle est de 5 % pour le benzène. Ainsi, pour 2000 ppt $\delta_{cal} = 2000 \times \frac{0,05}{2} = 50$. L'erreur sur l'étalonnage au carré est donc ici :

$$\Delta\chi_{cal}^2 = \left(\frac{5500}{36500} \times 50\right)^2 \text{ soit } 57$$

○ Calcul de l'erreur sur l'intégration au carré

Les intégrations minimales et maximales acceptables étant dépendantes des personnes, aucun exemple d'intégration ne sera donné sur ce guide. Dans le cas de cet exemple, seront considérés les intégrations minimales et maximales de 5200 et 5600 pour l'aire de l'échantillon et 36300 et 36800 pour l'aire de l'étalonnage. Dans le cas de cet exemple, le volume prélevé sera de 810 mL. Nous avons donc ici :

$$f_{cal} = \frac{810 \times 2000}{36500} = 44.38$$

$$\delta A_{ech} = \frac{5600 - 5200}{6} = 66.67$$

$$\delta A_{cal} = \frac{36800 - 36300}{6} = 83.33$$

Ce qui donne l'erreur sur l'intégration au carré suivante :

$$\Delta\chi_{int}^2 = \left(\frac{44.38}{810} \times 66.67\right)^2 + \left(\frac{5500 \times 810 \times 2000}{810 \times 36500^2} \times 83.33\right)^2 \text{ soit } 14$$

○ Calcul de l'erreur sur l'effet mémoire au carré

Lors des tests menés en laboratoire aucun effet mémoire n'a été observé. Dans le cas de cet exemple, un effet mémoire de 10 ppt sera considéré pour une concentration étalon de 2000 ppt donnant ainsi l'erreur sur l'effet mémoire au carré suivante :

$$\Delta\chi_{em}^2 = \left(10 \times \frac{300}{2000 \times \sqrt{3}}\right)^2 = 1$$

○ Calcul de l'erreur sur la linéarité au carré

Comme indiqué précédemment, les tests en laboratoire ont montré un résidu maximal de 3% pour l'ensemble des espèces. Ainsi, l'erreur sur la linéarité serait la suivante :

$$\Delta\chi_{el}^2 = \left(\frac{3}{100} \times \frac{300}{\sqrt{3}} \right)^2 = 27$$

○ Calcul de l'erreur sur le système de prélèvement au carré

L'erreur étant estimée à 2 %, le calcul s'effectue comme suit :

$$\Delta\chi_{sp}^2 = \left(300 \times \frac{2}{100} \right)^2 = 36$$

Ainsi, l'incertitude étendue serait ici la suivante :

$\Delta x^2 = 2 \times \sqrt{61 + 57 + 14 + 1 + 27 + 36} = 28$ ppt ce qui correspond, dans le cas d'une concentration en benzène de 300 ppt, à une incertitude étendue relative de 9,3 %

8.4 Accessibilité des données

Afin de valoriser les données mesurées, il est idéal que celles-ci soient centralisées et accessibles à tous sur une plateforme commune. A terme, en vue du rapportage des données, ces dernières doivent être disponibles dans Geod'Air (GEstion des données d'Observation de la qualité de l'AIR), la base de données de référence sur la qualité de l'air en France. Le processus de soumission des données COV est en cours de précision.

9. Récapitulatif des opérations à prévoir et périodicité

Le Tableau 4 présente un récapitulatif de l'ensemble des opérations à prévoir sur la chaîne analytique en station de mesure ainsi que leurs périodicités.

Tableau 4 : Liste des opérations à mener lors d'un fonctionnement en routine de la chaîne analytique

Opération	Périodicité
Ajout d'eau ultrapure dans le générateur d'hydrogène	A surveiller 1/semaine
Remplacement de la bouteille d'hélium	1 tous les trois mois environ (dans le cas de bouteilles B20)
Remplacement du scrubber d'ozone	3/an (3 mois en période estivale et 6 mois en période hivernale)
Remplacement du piège	2/an
Remplacement de la colonne Oxyplot	Anticiper 1/an
Mesure du blanc	Idéalement 1/jour, à minima 1/semaine
Vérification des réponses des FID	1/mois

Opération	Périodicité
Etalonnage de la chaîne analytique	2/an
Evaluation de la bouteille Messer	Une fois tous les 2 ans
Recouvrement avec des cartouches DNPH et des canisters	Lors du déploiement de la chaîne analytique en station de mesure puis une fois tous les 1 à 2 ans

10. Références

- Benmouhoub Z., Gille G., Cancedda C., Tinel L., Sauvage S., and Locoge N.: Evaluation des incertitudes pour la mesure des composés organiques volatils (COVs) par des systèmes compacts (certifiés MCERTS) par chromatographie gazeuse couplés à un détecteur par ionisation de flamme (GC – FID), à paraître.
- EMEP Report 1/2023, Aas, W., Fagerli, H., Benedictow, A., van Cappel, W., Gauss, M., Ge, Y., Jonson, J. E., Klein, H., Nyiri, A., Simpson, D., Tsyro, S., Valdebenito, A., Wind, P., Hjelmbrekke, A., Solberg, S., Tørseth, K., Yttri, K. E., Matthews, B., Schindbacher, S., Ulrich, B., Wankmueller, R., Klimont, Z., Scheuschner, T., Kuenen, J. J. P., Hellen, H., Jaffrezo, J.-L., Tusha, D., Mothes, F., Salameh, T., van Drooge, B. L., and Wegener, R.: Transboundary particulate matter, photo-oxydants, acidifying and eutrophying components, 2023.
- Hoerger, C. C., Claude, A., Plass-Duelmer, C., Reimann, S., Eckart, E., Steinbrecher, R., Aalto, J., Arduini, J., Bonnaire, N., Cape, J. N., Colomb, A., Connolly, R., Diskova, J., Dumitrean, P., Ehlers, C., Gros, V., Hakola, H., Hill, M., Hopkins, J. R., Jäger, J., Junek, R., Kajos, M. K., Klemp, D., Leuchner, M., Lewis, A. C., Locoge, N., Maione, M., Martin, D., Michl, K., Nemitz, E., O’Doherty, S., Pérez Ballesta, P., Ruuskanen, T. M., Sauvage, S., Schmidbauer, N., Spain, T. G., Straube, E., Vana, M., Vollmer, M. K., Wegener, R., and Wenger, A.: ACTRIS non-methane hydrocarbon intercomparison experiment in Europe to support WMO GAW and EMEP observation networks, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 2715–2736, <https://doi.org/10.5194/amt-8-2715-2015>, 2015.
- McDonald, B. C., De Gouw, J. A., Gilman, J. B., Jathar, S. H., Akherati, A., Cappa, C. D., Jimenez, J. L., Lee-Taylor, J., Hayes, P. L., McKeen, S. A., Cui, Y. Y., Kim, S.-W., Gentner, D. R., Isaacman-VanWertz, G., Goldstein, A. H., Harley, R. A., Frost, G. J., Roberts, J. M., Ryerson, T. B., and Trainer, M.: Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions, *Science*, 359, 760–764, <https://doi.org/10.1126/science.aag0524>, 2018.
- Reimann, S., Wegener, R., Claude, A., and Sauvage, S.: Milestone 3.10. Released Measurement Guideline for VOCs and NOx., 2, 2020.
- Guideline for Measurements of Non-Methane Hydrocarbons in the Troposphere, GAW Report 281, 2023

11. Liste des annexes

Annexes	Titres
Annexe 1	Identification des composés sur un chromatogramme type
Annexe 2	Protocole de fabrication des scrubbers d'ozone
Annexe 3	Méthode de fonctionnement du TD Markes et du GC-FID Agilent
Annexe 4	Liste des composés présents dans le mélange étalon Messer
Annexe 5	Mode opératoire de la mise en œuvre de l'étalonnage
Annexe 6	Configuration du TD Markes pour faire le volume de perçage

Annexe 1 : Identification des composés sur un chromatogramme type

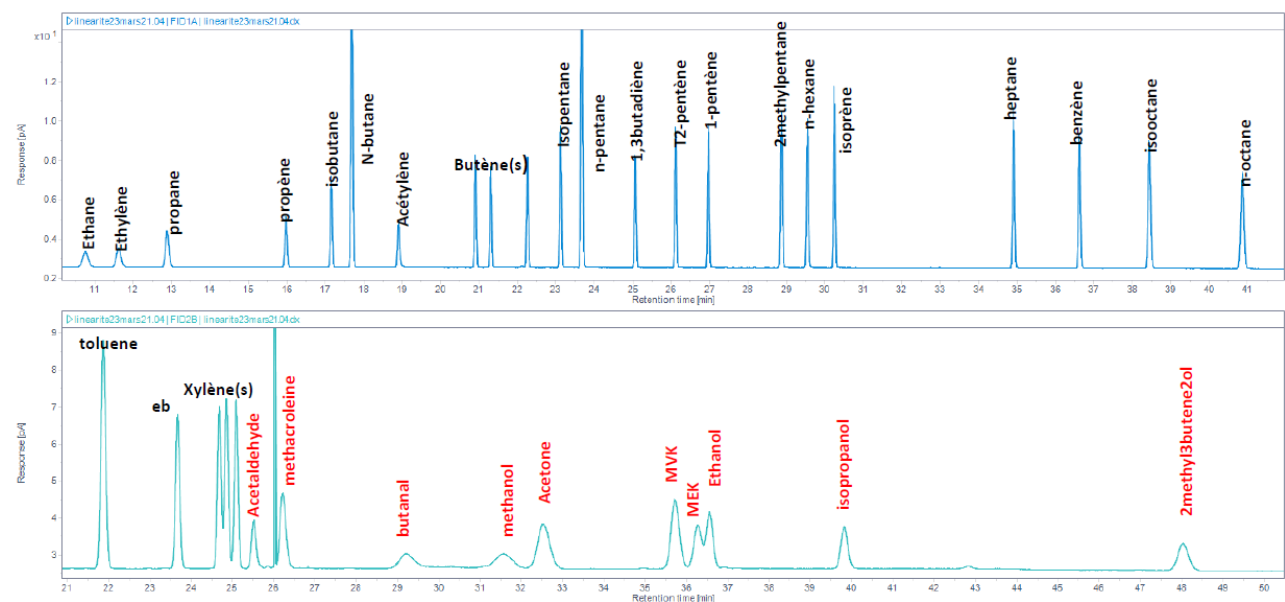


Figure A1 : Allure d'un chromatogramme de gaz étalon

Annexe 2 : Protocole de fabrication des scrubbers d'ozone

Préparation d'un scrubber d'ozone neuf :

- Prendre un tube de cuivre de 1 mètre de long de diamètre externe $\frac{1}{4}$ de pouce (soit 4,83 mm en diamètre interne)
- Préparer une solution de KI à demi-saturée : pour 1 mètre de tube de Cu, il faut préparer 20 mL de solution de KI à demi-saturée. Le produit de solubilité du KI à 0°C est de 127,5 gr pour 100 mL d'eau. Pour préparer une solution de 20 mL de KI à demi-saturée, dissoudre 12.75 g de KI dans 10 mL d'eau déminéralisée, agiter à l'aide d'un agitateur magnétique puis ajouter à nouveau 10 mL d'eau déminéralisée.
- Faire un U avec le tube de Cu pour le remplir à l'aide d'une pipette manuelle avec la solution ainsi préparée
- Laisser tremper 3 heures
- Vider le tube puis installer férules et écrous $\frac{1}{4}$ en laiton à chaque extrémité du tube
- Sécher le tube sous balayage d'air zéro sec à un débit de 0.75 L/min pendant toute une nuit
- Fermer le tube de chaque côté avec des bouchons en laiton.

Le piège d'ozone est prêt.

Annexe 3 : Méthode de fonctionnement du TD Markes et du GC – FID Agilent

Sont présentés ci-dessous les paramètres de la méthode définie lors de l'optimisation de la chaîne analytique. Cette méthode concerne la chaîne analytique installée sur Peyrusse-Vieille. Si certains paramètres sont fixes et ne changent pas d'une chaîne analytique à l'autre d'autres varient, parfois de façon importante. La principale raison concerne le fait que chaque colonne OxyPlot n'est pas parfaitement identique aux autres. Les paramètres ci-dessous sont donc donnés à titre informatif et ne font pas foi pour toutes les chaînes analytiques mais peuvent servir de base initiale pour optimiser une chaîne analytique.

Mode: On-line Sampling

General

Apply presets for: Default

☒ Standby split on Flow (mL/min) 10

Flow path temperature (°C) 180

☒ Overlap

GC cycle time (min) 90.0

Minimum carrier pressure (psi) 3

☐ Leak test

Sample purge

Sample purge time (min) 5.0

Split flow (mL/min) 5

Sampling

☐ Sample by volume

Sampling time (min) 45.0

Sample volume (mL) 500

Sampling flow (mL/min) 10

Line flush

Line flush time (min) 1.0

Line flush flow (mL/min) 30

Kori settings

Trap low temperature (°C) -30

Trap high temperature (°C) 280

Trap settings

☒ Desorb trap

Trap purge time (min) 6.0

☐ Elevated trap purge

Elevated trap purge temperature (°C) 30

Trap purge flow (mL/min) 10

Trap low temperature (°C) -29

Trap heating rate (°C/s) 32

Trap high temperature (°C) 260

Trap desorb time (min) 4.0

☒ Split on Split flow (mL/min) 2

Figure A2 : Paramètres de la méthode du TD Markes

Annexe 4 : Liste des composés présents dans le mélange étalon Messer

Tableau A1 : Liste des composés présents dans l'étalon Messer ainsi que leurs concentrations associées

Composé	Concentration (ppb)	Composé	Concentration (ppb)
Ethane	1170	1-pentene	1130
Propane	1200	Cis-2-pentene	1150
2-methylpropane	1230	Isoprene	1130
n-butane	1230	acetylene	1240
2-methylbutane	1030	Benzene	1120
n-pentane	1040	Toluene	1180
2-methylpentane	1110	Ethylbenzene	1050
n-hexane	1170	(m),p-xylene	1020
n-heptane	1220	o-xylene	1030
2,2,4-trimethylpentane	1150	Methanol	1110
n-octane	1130	Ethanol	1350
Ethene	1220	Propan-2-ol	950
Propene	1400	Acetaldehyde	1100
1-butene	1250	Methacroleine	1110
Trans-2-butene	1160	Acetone	1290
Cis-2-butene	1180	MEK	1250
1,3-butadiene	1240	MVK	720

Annexe 5 : Mode opératoire de la mise en œuvre de l'étalonnage

Est présenté ici le mode opératoire pour mettre en œuvre un étalonnage dans les conditions optimales. Il est nécessaire de disposer de plusieurs régulateurs de débit massique et débitmètres. Les schémas ci-dessous sont présentés pour :

- Deux régulateurs de débit massique 0 – 2 L
- Un régulateur de débit massique 0 – 20 mL
- Un bulleur
- Un débitmètre adapté pour les débits de quelques mL
- Un débitmètre adapté pour les débits de plusieurs centaines de mL

Il est possible d'utiliser d'autres générateur d'air zéro, régulateurs de débit massique et débitmètres que ceux présentés ci-dessous.

Avant et après l'étalonnage de la chaîne analytique il est nécessaire de mesurer les débits afin d'avoir les valeurs de débit réelles et non les valeurs de consigne. La 39 présente le schéma de l'installation lors de la vérification des débits tandis que la 39 présente le schéma de l'installation lors de l'étalonnage de la chaîne analytique.

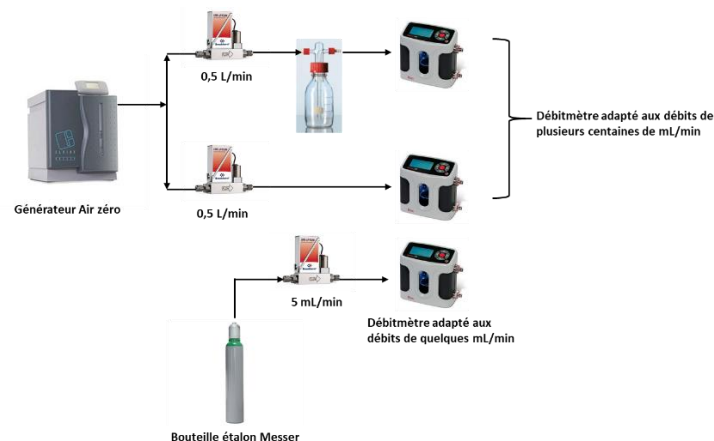


Figure A4 : Schéma de l'installation lors de la vérification des débits

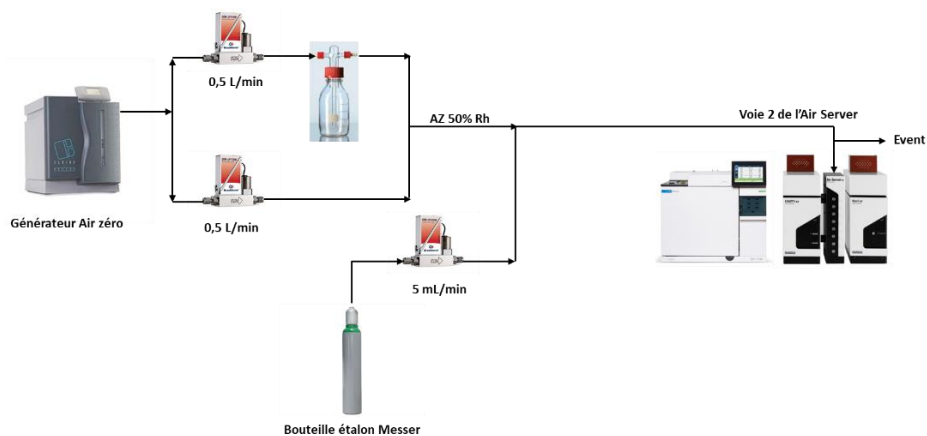


Figure A5 : Schéma de l'installation lors de l'étalonnage de la chaîne analytique

Annexe 6 : Configuration du TD Markes pour faire le volume de perçage

Dans le cas des tests sur le volume de perçage il est nécessaire de faire varier le volume d'air prélevé par la chaîne analytique sans faire varier les concentrations envoyées. Pour ce faire, il est nécessaire de modifier la méthode du TD Markes depuis son logiciel dédié et y appliquer des durées ou débits de prélèvements différents. Ainsi, la **40** met en avant les paramètres à changer sur le logiciel pour modifier le volume de prélèvement. Lors d'un volume de perçage il est possible de changer la durée de prélèvement entre deux cycles du TD ou alors de créer une séquence avec différentes méthodes correspondantes chacune à une durée de prélèvement différente. Les deux solutions sont tout aussi viables et le choix est laissé à l'utilisateur.

Mode: On-line Sampling

General

Apply presets for: Default

☒ Standby split on Flow (mL/min): 10

Flow path temperature (°C): 180

☒ Overlap

GC cycle time (min): 90.0

Minimum carrier pressure (psi): 3

☐ Leak test

Sample purge

Sample purge time (min): 5.0

Split flow (mL/min): 5

Sampling

☐ Sample by time

☒ Sample by volume

Sampling time (min): 45.0

Sample volume (mL): 500

Sampling flow (mL/min): 10

Line flush

Line flush time (min): 1.0

Line flush flow (mL/min): 30

Kori settings

Trap low temperature (°C): -30

Trap high temperature (°C): 280

Trap settings

☒ Desorb trap

Trap purge time (min): 6.0

☐ Elevated trap purge

Elevated trap purge temperature (°C): 30

Trap purge flow (mL/min): 10

Trap low temperature (°C): -29

Trap heating rate (°C/s): 32

Trap high temperature (°C): 260

Trap desorb time (min): 4.0

☒ Split on Split flow (mL/min): 2

Figure A6 : Paramètres à modifier sur le logiciel du TD Markes pour effectuer un volume de perçage

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est un groupement d'intérêt scientifique créé en 2005 et constitué des laboratoires de l'IMT Nord Europe, de l'Ineris et du LNE. Depuis 1991, ses équipes d'experts mènent des études et des recherches sur la qualité de l'air, en appui au ministère chargé de l'environnement, et en étroite collaboration avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Le LCSQA est désigné par le ministère pour assurer la coordination technique nationale du dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France. Il est également l'organisme de référence requis par les directives européennes et ses missions sont définies par l'arrêté du 16 avril 2021 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant.

L'objectif principal du LCSQA est ainsi de contribuer à l'amélioration continue du dispositif de surveillance en apportant un appui scientifique et technique au ministère et aux AASQA.

Ses travaux portent, d'une part, sur l'ensemble de la chaîne de surveillance : la qualité des mesures en air ambiant (du prélèvement à l'analyse), les inventaires d'émissions, la modélisation des concentrations et leur cartographie, la centralisation ainsi que le traitement et la mise à disposition des données, et d'autre part, sur les méthodes d'évaluation des plans d'actions. Cette action s'inscrit à la fois dans le cadre des réglementations nationales et européennes, et dans une démarche prospective visant à anticiper les besoins de la surveillance de demain.

Direction du LCSQA

Ineris - Parc technologique Alata 2 -
BP2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
Tél : 03 44 55 69 16

www.lcsqa.org