

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



MESURE DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS

PARTIE 1 : Mesure des COV chlorés par échantillonnage passif PARTIE 2 : Assistance technique pour la mesure des COV

Alexandre TOMAS, Nadine LOCOGE, Hervé PLAISANCE Avec la collaboration technique de : Thierry LEONARDIS



Novembre 2006

LCSQA - Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement



PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

LCSQA - Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

MESURE DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS

PARTIE 1 : Mesure des COV chlorés par échantillonnage passif

Convention: 000070

Alexandre TOMAS, Nadine LOCOGE, Hervé PLAISANCE Avec la collaboration technique de : Thierry LEONARDIS

Novembre 2006

LCSQA - Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement

SOMMAIRE

RESUME
1. Introduction11
2. Intérêt de la mesure de COV toxiques chlorés par échantillonnage passif11
3. Matériel et méthode analytique 12
4. Résultats des tests 14
4.1 Efficacité de thermodésorption 14
4.2 Conservation des cartouches 20
4.2.1 Conservation des cartouches avant l'exposition 20
4.2.2 Conservation des cartouches après l'exposition
4.3 Répétabilité et limites de détection 24
4.3.1 Répétabilité 24
4.3.2 Limites de détection 25
5. Conclusion
REFERENCES 29
ANNEXE

RESUME de l'étude EMD 2006

MESURE DES COV CHLORES PAR ECHANTILLLONNAGE PASSIF

Alexandre TOMAS, tomas@ensm-douai.fr ou 03.27.71.26.51

La technique de l'échantillonnage passif est aujourd'hui très utilisée en France par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Elle est appliquée à la mesure de l'ozone, du dioxyde d'azote et des composés aromatiques benzène, toluène et xylènes (BTX). Bien qu'elle soit une méthode indicative pour la surveillance du benzène, elle s'avère extrêmement intéressante pour réaliser des cartographies de pollution ou pour évaluer l'exposition personnelle.

Dans cette optique, nous avons engagé cette année une étude visant à évaluer la faisabilité de la mesure de 8 composés organiques volatils chlorés par échantillonnage passif. Les tests ont porté sur la validation de la méthode analytique (droites d'étalonnage, limites de détection et répétabilité), la conservation des cartouches avant et après exposition et la détermination des premiers paramètres métrologiques (efficacité de thermodésorption et valeurs de blancs).

Les premiers tests ont permis de s'assurer que le dispositif analytique – thermodésorbeur et chromatographe en phase gazeuse – est adapté aux COV chlorés visés. L'efficacité de thermodésorption est satisfaisante pour l'ensemble des composés, excepté le dichlorométhane, pour lequel le taux de recouvrement analytique est de l'ordre de 80 % ; le piège froid du thermodésorbeur, composé uniquement de Carbopack B, semble être à l'origine de ce comportement (phénomène de perçage). Des tests complémentaires avec un nouveau piège de type Carbopack B – Carbosieve SIII devraient permettre de résoudre ce problème. La répétabilité et les limites de détection analytiques ont par ailleurs été déterminées et sont cohérentes avec les résultats obtenus dans une précédente étude (Tomas et al., 2004) ou sur d'autres composés hydrocarbonés.

Les tests de conservation à température ambiante de cartouches vierges conditionnées ont donné des résultats globalement positifs, puisque seul le trichloroéthylène et le chlorobenzène sont présents à l'état de traces (de l'ordre du nanogramme) dans tous les tubes après 21 jours de conservation. En ce qui concerne les tests de conservation à température ambiante de cartouches dopées, nous avons observé une diminution importante des teneurs pour les 2 composés les plus légers étudiés (dichlorométhane et 1,1,1-trichloroéthane) entre J et J + 21. A l'exception du 1,4-dichlorobenzène qui est stable, une augmentation de 10 à 15 % a par ailleurs été observée pour les 4 autres composés chlorés (à confirmer). Ces résultats indiquent clairement que la conservation des tubes après exposition est préférable.

1. Introduction

Les composés organiques chlorés sont émis dans l'atmosphère à partir de nombreuses sources anthropiques. La plupart d'entre eux sont généralement considérés comme des traceurs d'activités humaines, du fait de leur large utilisation comme solvants dans des applications industrielles ou domestiques. Ainsi, des composés organiques chlorés ont été détectés dans des grands centres urbains (Californie: Singh et al., 1992; Yokohama: Yamamoto et al., 2000; Séoul: Na et Kim, 2001 ; USA : Pankow et al., 2003 ; Bristol : Rivett et al., 2003), d'autres proches de zones d'activités humaines (incinérateur : Leach et al., 1999 ; pétrochimie : Na et al., 2001 ; métallurgie et imprimerie : Lee et al., 2002 ; décharge : Zou et al., 2003), d'autres encore en air intérieur (Nazaroff et Weschler, 2004). L'organisation mondiale de la santé a par ailleurs mis sur la sellette un certain nombre de ces composés organo-chlorés qui possèdent une toxicité particulière ; il s'agit, par ordre de volatilité décroissante, du chloroéthylène, du dichlorométhane, du 1,2-dichloroéthane, du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène (OMS, 2000). Il a été montré qu'une exposition prolongée à ces composés accroît le risque de cancer (Guo et al., 2004). L'intérêt de pouvoir mesurer ces composés dans l'atmosphère à proximité de certains sites industriels, par exemple, peut s'avérer considérable et, à l'instar d'autres équipes de recherche (Pankow et al., 1998; Dewulf et al., 2006), nous avons récemment proposé une extension de la méthode d'analyse des COV précurseurs de l'ozone en mode on-line pour une dizaine de composés toxiques chlorés (Tomas et al., 2004). Cette méthode peut être facilement déployée dans les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) qui possèdent un analyseur de COV configuré en mode on-line.

Dans cette étude, nous abordons la possibilité d'utiliser la technique d'échantillonnage passif au moyen du tube Radiello pour mesurer les concentrations dans l'air ambiant des 5 composés chlorés précédemment cités et de 3 autres : le 1,1,1-trichloroéthane, le chlorobenzène et le 1,4-dichlorobenzène, dont la présence dans l'atmosphère est fréquemment relevée. Cette étude, échelonnée sur 3 ans, a débuté en 2006 par la validation de la méthode analytique (droites d'étalonnage, limites de détection et répétabilité analytiques), les tests de conservation des cartouches et la détermination des premiers paramètres métrologiques (efficacités de désorption et valeur des blancs).

2. Intérêt de la mesure de COV toxiques chlorés par échantillonnage passif

L'échantillonnage passif est une technique de prélèvement basée sur le principe de la diffusion des gaz dans l'air et leur piégeage sur une surface adsorbante. Elle présente de nombreux avantages par rapport aux techniques plus traditionnelles du type échantillonnage actif sur tube ou prélèvement à l'aide de canisters. En particulier, son faible coût de mise en œuvre permet une utilisation à grande échelle et une couverture importante de la zone d'étude. Une cartographie peut ainsi aisément être réalisée. Par ailleurs, étant donné sa simplicité de mise en œuvre (pas de pompe, électricité inutile, pas d'azote liquide, ...) et le faible encombrement de l'outil, il peut être utilisé plus spécifiquement pour l'étude de l'exposition personnelle aux polluants atmosphériques. Le principal inconvénient vient de la durée du prélèvement relativement longue (7 jours en général), de sorte

que la concentration obtenue après analyse de tube est une valeur moyenne intégrée sur cette durée ; les éventuels pics de concentration ne sont pas détectés.

La technique d'échantillonnage passif est aujourd'hui très largement utilisée en France par les AASQA, en particulier avec le tube Radiello pour la mesure indicative du benzène, du toluène et des xylènes (BTX). Or, de toute évidence, les BTX ne sont pas les seuls composés organiques piégés lors de l'exposition de ces tubes; d'ailleurs, l'analyse des tubes exposés par thermodésorption et chromatographie en phase gazeuse montre généralement la présence d'un grand nombre de pics chromatographiques. Il nous a donc semblé intéressant de pouvoir quantifier, lors de ces analyses, outre les BTX, également d'autres composés organiques présentant un intérêt environnemental et sanitaire important, comme les composés organiques chlorés. Il est reconnu que les données issues de stations fixes de surveillance de la qualité de l'air ne sont pas toujours suffisantes pour évaluer l'impact d'une source (Violante et al., 2006). L'utilisation du tube Radiello pour établir une cartographie de la pollution atmosphérique autour d'un site industriel (par exemple) et un suivi sur le long terme de certains composés peuvent ainsi s'avérer très intéressante. Un dernier champ d'application concerne la pollution de l'air à l'intérieur des locaux, qu'ils soient privés ou professionnels. En effet, de nombreuses sources de composés chlorés ont été identifiées dans ces types d'environnement (peinture, colles, produits ménagers, etc. - OQAI, 2006) et il est aujourd'hui reconnu que l'exposition des personnes aux atmosphères intérieures a un impact sanitaire important. Le développement de tels capteurs passifs connaît actuellement un fort développement (Harner et al., 2006).

3. Matériel et méthode analytique

L'échantillonneur passif utilisé au cours de cette étude est le tube à diffusion radiale Radiello développé par la Fondation Salvatore Maugeri (FSM) (Cocheo et al., 1996). Ce tube cylindrique est constitué d'une membrane poreuse jaune (code 120-2) dans laquelle est insérée une cartouche en acier inox remplie d'adsorbant, dans notre cas du Carbograph 4 (code 145). Ce tube a fait l'objet de nombreuses études dans le cadre de programmes nationaux, pour l'échantillonnage passif des BTX (Plaisance et al., 2004) et des éthers de glycols (Plaisance et al., 2005). Par ailleurs, il convient de mentionner que la FSM a communiqué des valeurs de débits d'échantillonnage pour 4 composés chlorés, avec une durée d'exposition recommandée (Tableau 1). Ces débits seront par la suite utilisés pour estimer les teneurs ambiantes correspondantes aux masses détectées ainsi que les limites de détection.

Composé	1,1,1-tri- chloroéthane	Tri- chloroéthylène	Tétra- chloroéthylène	1,4-di- chlorobenzène
Débit d'échantillonnage (mL.min ⁻¹)	20,0	27,1	25,4	22,0
Durée d'exposition (jours)	7	7	7	14

Tableau 1	:	débits d	'échantillonnage	déterminés	par la	FSM
-----------	---	----------	------------------	------------	--------	-----

L'analyse du tube se fait classiquement par thermodésorption à l'aide d'une unité de préconcentration/thermodésorption TurboMatrix ATD Perkin-Elmer, suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC) et détection FID (chromatographe TraceGC Thermo). Pour cela, la cartouche contenant l'adsorbant est placée dans un tube en acier (tube Perkin-Elmer), lequel est ensuite chauffé à haute température (350 °C), ce qui permet la désorption de la totalité des composés organiques. Ces derniers sont focalisés à froid dans un piège de Carbopack B avant d'être envoyés vers l'analyseur GC. L'ensemble des paramètres relatifs à la thermodésorption et l'analyse des COV sont repris dans le Tableau 2.

	Piège froid		Ca	arbopack B empérature : -30 ℃	
	Vanne		Te	empérature : 220 °C	
	Etape 1 : test de fuite		Pr 29	ession en tête de cartouche : psi	
TurboMatrix	Etape 2 : thermodésorption		Te mi	Température : 350℃ pendant 15 min sous 30 mL.min ⁻¹	
	Etap	e 3 : purge	Dι	urée : 1 min	
			Dι	Durée : 15 min	
	Etape 4 : désorption/injection		Dé	Débit de split : 14,4 mL.min ⁻¹	
			Te	Température du piège : 350 ℃	
			Vitesse de chauffage du piège : 40℃.s ⁻¹		
		Ligne de transfert		Température : 250 ℃	
		Colonne capillaire		CPSil 5CB, 50 m, 0,32 mm i.d.	
Chromatographie en phase gazeuse		Programmation on températu	ra	35℃ (10 min)	
		du four	re	$5 ^{\circ}\mathrm{C.min}^{-1} \rightarrow 140 ^{\circ}\mathrm{C}$	
				$15 ^{\circ}\text{C.min}^{-1} \rightarrow 250 ^{\circ}\text{C}$ (10 min)	
		Gaz vecteur		Hélium, 29 psi	

Tableau 2 : Conditions opératoires d'analyse des COV toxiques

Les différents paramètres métrologiques évalués lors de cette étude (efficacité de thermodésorption, limites de détection, etc.) s'appuient sur des analyses de tubes dopés par vaporisation de solutions de COV. La mise en œuvre de cette technique (également employée lors des études précédentes sur l'échantillonnage passif des BTX et des éthers de glycols) peut être résumée comme suit : des solutions liquides diluées des COV visés (les composés chlorés et le toluène) sont tout d'abord préparées par pesée (dilutions dans du méthanol) dans la gamme de concentration désirée. L'injection d'1 μ L de chaque solution préparée dans un injecteur split/splitless à haute température (250 °C) permet de vaporiser l'échantillon. L'injecteur est relié à la cartouche d'adsorbant via un capillaire de silice désactivé très court (~ 20 cm), de sorte que l'intégralité de l'échantillon soit rapidement transféré à la cartouche sous l'effet du flux de gaz vecteur (hélium à 10 mL.min⁻¹ pendant 10 min). La cartouche ainsi dopée est ensuite analysée grâce au thermodésorbeur TurboMatrix.

On peut noter ici que ces mêmes solutions sont utilisées pour l'étape d'étalonnage liquide (injection directe des solutions dans le chromatographe sans

préconcentration / thermodésorption). D'autre part, l'ajout de toluène permet de s'assurer que l'ensemble de la méthode (étape de dopage par vaporisation et étape de thermodésorption) fonctionne correctement.

4. Résultats des tests

Les tests ont été effectués sur 7 composés toxiques chlorés seulement ; le chlorure de vinyle (chloroéthylène), dont la température d'ébullition est de –13,4 °C, est gazeux à température ambiante et n'a donc pas pu être employé lors de l'étalonnage liquide ni lors du dopage liquide des cartouches. La quantification de ce composé sera réalisée par dopage gazeux à partir d'une bouteille. Comme nous l'avons montré dans une étude précédente, l'utilisation des coefficients de réponse théoriques n'est pas recommandée pour ce composé particulier (Tomas et al., 2004) et il convient de déterminer au préalable son coefficient de réponse pratique via un étalonnage gazeux.

4.1 Efficacité de thermodésorption

La première étape consiste à déterminer l'efficacité de thermodésorption des tubes, c'est-à-dire le rapport entre la quantité de composé mesurée par le système analytique et la quantité initialement présente sur la cartouche. On s'assure ainsi que les composés organiques piégés sur la cartouche sont quantitativement désorbés lors de l'analyse.

Ce paramètre est évalué en comparant les aires de pics chromatographiques des 7 composés chlorés étudiés obtenues lors de l'étalonnage liquide avec celles obtenues lors de l'analyse de tubes dopés par vaporisation. L'étalonnage liquide est réalisé à partir de solutions diluées des composés chlorés et du toluène dans du méthanol pour une gamme de concentrations allant de 0,55 g.L⁻¹ à 9,2 g.L⁻¹. Ces solutions sont injectées directement dans l'injecteur liquide du chromatographe (split de 9,37). Compte tenu du rapport de split, les masses détectées s'échelonnent de 58 - 981 ng. En tablant sur un débit d'échantillonnage moyen de 25 mL.min⁻¹ sur 7 jours (moyenne estimée en se basant sur les valeurs de débits d'échantillonnage proposées par la FSM pour quelques composés chlorés), les masses de composés chlorés injectées correspondent à des teneurs ambiantes de 2 - 36 µg.m⁻³. En ce qui concerne le dopage par vaporisation, la méthode utilisée est décrite dans le paragraphe 3. Un chromatogramme-type, résultant d'une injection liquide d'une solution à (environ) 2,5 g.L⁻¹, est présenté en figure 1 et permet de rendre compte de la bonne séparation de tous les pics.



Figure 1 : Chromatogramme-type obtenu après une injection liquide directe

Les résultats obtenus pour le toluène présent dans toutes les solutions (figure 2) montrent un très bon accord entre la droite liquide et celle obtenue par vaporisation, ce qui signifie que les procédures de dopage des tubes par vaporisation et d'analyse par thermodésorption sont bien maîtrisées.



Figure 2 : Droites d'étalonnage du toluène obtenues par injection liquide directe et par analyse de cartouches dopées (liquide vaporisé)

Les figures 3 à 9 présentent les résultats obtenus pour les 7 composés toxiques chlorés pour lesquels sont reportées les aires des pics chromatographiques résultant d'injections liquide directes et celles résultant de l'analyse de cartouches dopées par vaporisation en fonction de la masse détectée.



Figure 3 : Droites d'étalonnage du dichlorométhane obtenues par injection liquide directe et par analyse de cartouches dopées (liquide vaporisé)



Figure 4 : Droites d'étalonnage du 1,2-dichloroéthane obtenues par injection liquide directe et par analyse de cartouches dopées (liquide vaporisé)















Figure 8 : Droites d'étalonnage du chlorobenzène obtenues par injection liquide directe et par analyse de cartouches dopées (liquide vaporisé)



Figure 9 : Droites d'étalonnage du 1,4-dichlorobenzène obtenues par injection liquide directe et par analyse de cartouches dopées (liquide vaporisé)

Pour tous les composés chlorés étudiés à l'exception du dichlorométhane, on note une très bonne linéarité ($R^2 > 0.998$) et un très bon accord entre les injections liquide directes et les analyses de cartouches dopées par vaporisation. Le tableau 3 présente les taux de recouvrement analytique d de la méthode, définis comme la moyenne (pour l'ensemble des injections) des ratios entre l'aire du pic correspondant à l'analyse de cartouches dopées et l'aire du pic obtenue par injection liquide directe.

Composé	d ± σ _d (%)
dichlorométhane	79,6 ± 2,0
1,2-dichloroéthane	92,2 ± 4,7
1,1,1-trichloroéthane	89,5 ± 6,2
trichloroéthylène	93,0 ± 5,2
toluène	94,9 ± 2,3
tétrachloroéthylène	95,1 ± 2,3
chlorobenzène	93,9 ± 1,7
1,4-dichlorobenzène	93,5 ± 3,8

Tableau 3 : Taux de recouvrement analytique d

Le comportement observé pour le dichlorométhane (figure 3 – taux de recouvrement de 80 %), le plus volatil parmi ceux étudiés (température d'ébullition : 40 °C), pourrait être dû à un phénomène de perçage, soit au niveau de la cartouche d'adsorption (lors du dopage), soit au niveau du piège du TurboMatrix (lors de l'étape de transfert). Quelques tests complémentaires portant sur la méthode de dopage par vaporisation (diminution du débit et du temps de dopage) semblent montrer que

l'adsorption du dichlorométhane sur la cartouche est quantitative ; il s'agirait donc plutôt d'un perçage au niveau du piège du TurboMatrix. Ultérieurement, il est prévu de rajouter du Carbosieve SIII au piège de l'ATD pour augmenter la capacité de rétention des composés les plus légers (travaux en cours).

La linéarité peut également être évaluée en calculant l'écart à la linéarité via l'incertitude-type relative due au défaut de linéarité, définie dans la norme CEN 14662-4 (2005) par :



où m_{étalon} et m_{modélisée} sont, respectivement, la masse du composé dans un étalon et celle modélisée par la droite d'étalonnage. Les valeurs des incertitudes-types relatives obtenues (en %) sont reportées dans le tableau 4.

Composé	u(m _{modélisée})/m _{modélisée} (%)
dichlorométhane	4,0
1,2-dichloroéthane	2,0
1,1,1-trichloroéthane	5,1
trichloroéthylène	1,1
toluène	1,1
tétrachloroéthylène	1,2
chlorobenzène	1,4
1,4-dichlorobenzène	2,9

Tableau 4 : Incertitude-type relative due au défaut de linéarité

4.2 Conservation des cartouches

L'évaluation du critère de conservation des cartouches est absolument nécessaire dans la mesure où les cartouches vierges conditionnées sont généralement stockées avant d'être utilisées et où les cartouches exposées ne sont pas forcément analysées immédiatement.

4.2.1 Conservation des cartouches avant l'exposition

Une série de 10 cartouches est placée dans une étuve à 290 ℃ pendant 24H sous un flux d'hélium d'environ 15 mL.min⁻¹. Ces cartouches conditionnées sont analysées une première fois (les résultats fournissent les valeurs des blancs) puis sont fermées à l'aide de bouchons en Téflon et conservées 21 jours à température ambiante.

L'analyse des cartouches après 21 jours de conservation permet de distinguer trois groupes de composés :

- ceux pour lesquels aucune contamination n'a pu être détectée (dichlorométhane, 1,2-dichloroéthane et 1,1,1-trichloroéthane) ; il n'y a pas de pic chromatographique aux temps de rétention correspondants ;

- ceux pour lesquels on voit apparaître ou augmenter une contamination sur tous les tubes (Figures 10 à 12 : trichloroéthylène, toluène et chlorobenzène) ;



Figure 10 : Masses de trichloroéthylène observées à J et J + 21 sur un tube conditionné



Figure 11 : Masses de toluène observées à J et J + 21 sur un tube conditionné



Figure 12 : Masses de chlorobenzène observées à J et J + 21 sur un tube conditionné

- ceux enfin pour lesquels quelques tubes seulement sont contaminés (Figures 13 et 14 : tétrachloroéthylène : 3 tubes, et 1,4-dichlorobenzène : 1 tube).



Figure 13 : Masses de tétrachloroéthylène observées à J et J + 21 sur un tube conditionné



Figure 14 : Masses de 1,4-dichlorobenzène observées à J et J + 21 sur un tube conditionné

A propos du 1,4-dichlorobenzène, on remarque que le tube contaminé 21 jours après la première analyse (tube n°4) est différent de celui qui présentait un blanc contaminé (tube n°8), pour lequel l'analyse après 21 jours ne révèle aucune contamination. Ceci semble confirmer la thèse de la contamination accidentelle au chlorobenzène et au 1,4-dichlorobenzène lors de l'analyse des blancs. Remarquons enfin que les teneurs observées, de l'ordre de quelques ng, devraient rester faibles relativement aux masses susceptibles d'être adsorbées lors de l'échantillonnage passif (pour le benzène par exemple, les masses sont d'environ 250 ng pour une exposition de 7 jours à 1 μ g.m⁻³).

Dans le tableau 5 sont reportés les moyennes et écart-types des valeurs de blancs après 21 jours d'exposition à température ambiante. Dans le cas où le composé n'est pas détecté sur la cartouche, c'est la valeur de la limite de détection analytique qui est utilisée (voir paragraphe 4.3.2). Une valeur moyenne nulle signifie que le composé n'a été détecté sur aucun tube.

	Moyenne (ng) (jour J)	Moyenne (ng) (jour J + 21)
dichlorométhane	0	0
1,1,1-trichloroéthane	0	0
1,2-dichloroéthane	0	0
trichloroéthylène	0	2,11 ± 0,95
toluène	0,41 ± 0,19	1,61 ± 0,52
tétrachloroéthylène	0	$1,02 \pm 1,90$
chlorobenzène	0,18 ± 0,28	$1,\!39\pm1,\!04$
1,4-dichlorobenzène	0,11 ± 0,19	$0,14 \pm 0,27$

Tableau 5 : Moyennes et écart-types des valeurs des blancs

4.2.2 Conservation des cartouches après l'exposition

18 cartouches sont dopées le même jour avec une solution identique en utilisant la méthode « liquide vaporisé » décrite précédemment. Les masses déposées correspondent à des concentrations ambiantes d'environ 5 – 10 μ g.m⁻³. Une première moitié, soit 9 cartouches, est analysée le jour même, l'autre moitié étant conservée pendant 21 jours à température ambiante puis analysée. L'évolution des teneurs mesurées est évaluée en comparant les moyennes des teneurs des 2 séries de tubes analysés à 21 jours d'intervalle. Les résultats sont reportés dans le tableau 6.

Les 2 premiers composés du tableau – dichlorométhane et 1,1,1trichloroéthane – voient leurs teneurs chuter de 30 - 40 %. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que ces 2 composés ont les plus faibles températures d'ébullition parmi les composés de la liste (respectivement 40,0 °C et 74,1 °C) et ont ainsi plus de chance d'être désorbés. A l'inverse, le 1,4-dichlorobenzène, qui possède la température d'ébullition la plus élevée, reste stable pendant toute la durée de conservation. Enfin, les 5 autres composés voient leurs teneurs légèrement augmenter (10 - 15 %), soit d'une dizaine de ng. Le test Anova appliqué aux séries de données montrent que les écarts sont significativement différents pour tous les composés, sauf le 1,4-dichlorobenzène. Ces résultats sont toutefois peu satisfaisants (en particulier pour le toluène dont la stabilité a déjà été testée lors d'études précédentes) et d'autres tests sont en cours pour confirmer ou infirmer ces premiers résultats.

	Série 1 (jour J) Moyenne (ng)	Série 2 (jour J + 21) Moyenne (ng)	Ecart entre les moyennes (%)	Test Anova
dichlorométhane	237 ± 10	138 ± 50	- 42	*
1,1,1-trichloroéthane	162 ± 11	113 ± 37	- 30	*
1,2-dichloroéthane	183 ± 10	200 ± 3,8	+ 9	*
trichloroéthylène	$182\pm3,\!8$	$203\pm2,0$	+ 11	*
toluène	$161 \pm 7,1$	184 ± 2,2	+ 14	*
tétrachloroéthylène	$182\pm6,\!0$	$209 \pm 1,5$	+ 15	*
chlorobenzène	186 ± 6,9	213 ± 1,9	+ 14	*
1,4-dichlorobenzène	251 ± 8,3	255 ± 17	+ 1	-

Tableau 6 : Tests de conservation de tubes dopés – Résultats des analyses à J et J + 21. Les effets significatifs à un niveau de confiance de 99 % sont notés par * ; ceux sans effet par -.

4.3 Répétabilité et limites de détection

4.3.1 Répétabilité

La répétabilité est évaluée en déterminant le coefficient de variation (CV) sur les aires des pics chromatographiques pour une série de 7 analyses consécutives de tubes dopés par vaporisation avec la même masse de COV. Les résultats, reportés sur la figure 15, montrent une bonne maîtrise de l'ensemble du dispositif analytique, depuis le dopage par vaporisation jusqu'à l'analyse, ce qui confirme d'ailleurs les résultats sur la linéarité. Les CV varient de 1,0 % pour le trichloroéthylène à 3,8 % pour le 1,4-dichlorobenzène (tableau 7). Même le dichlorométhane offre une répétabilité tout à fait satisfaisante (CV = 2,4 %). Compte tenu du rapport de split (8,83), les masses au détecteur choisies pour l'essai de répétabilité sont de l'ordre de 300 ng. En tablant sur un débit d'échantillonnage moyen de 25 mL.min⁻¹ sur 7 jours, les masses de composés chlorés injectées correspondent à des teneurs ambiantes d'environ 10 μ g.m⁻³.



Figure 15 : Tests de répétabilité : aire des pics chromatographiques des 7 injections consécutives pour chacun des composés étudiés

Composé	dichlorométhane		dichlorométhane 1,2-dichloroéthane 1,1,1-tri		chloroéthane	toluène	
CV (%)		2,4	1,1		3,3		1,6
trichloroéthylène tétrachlo		roéthylène	chlorob	enzène	1,4-dichloro	benzène	
1,0		2	2,2	1	,8	3,8	}

Tableau 7 : Tests de répétabilité : coefficients de variation (CV en %) calculés pour les 7 injections consécutives pour chacun des composés étudiés

4.3.2 Limites de détection

La valeur de la limite de détection (LD) de la méthode est étroitement liée, d'une part, au bruit de fond généré par le détecteur FID (LD analytique) et, d'autre part, à la présence de ce composé dans le « blanc », caractérisée par l'apparition de pics chromatographiques résiduels lors de l'analyse d'une cartouche conditionnée non exposée.

Les limites de détection analytiques ont été calculées à partir du rapport signal/bruit. Les calculs sont effectués à partir de chromatogrammes où le bruit de fond est visible à l'échelle des pics chromatographiques, c'est-à-dire les chromatogrammes résultant de l'analyse de cartouches dopées à l'aide des solutions parmi les plus diluées utilisées lors de l'étude de la linéarité. La limite de détection est déterminée pour un pic chromatographique dont la hauteur est égale à 3 fois l'amplitude du bruit de fond au pied du pic, soit un rapport signal/bruit = 3. Mathématiquement, la limite de détection s'écrit :

$$LD = \frac{(3 \times bf \times m)}{h}$$

où,

bf est l'amplitude du bruit de fond ; m est la masse du composé au détecteur ; h est la hauteur du pic.

Les limites de détection analytiques obtenues sont présentées dans le tableau 8. Les valeurs en µg.m⁻³ ont été calculées comme précédemment à partir de débits d'échantillonnage de la Fondation SM (25 mL.min⁻¹ sur 7 jours) et en tenant compte d'un rapport de split de 8,83. Les valeurs en ppt ont été calculées à 25 °C et 1 atm.

Composé	LD (pg)	LD (µg.m ⁻³)	LD (ppt)
dichlorométhane	200	0,007	2,0
1,2-dichloroéthane	200	0,007	1,7
1,1,1-trichloroéthane	300	0,011	1,9
trichloroéthylène	150	0,005	1,0
toluène	50	0,0017	0,4
tétrachloroéthylène	50	0,0017	0,2
chlorobenzène	50	0,0017	0,4
1,4-dichlorobenzène	50	0,0017	0,3

Tableau 8 : limites de détection analytiques

Pour déterminer la limite de détection de la méthode, ces résultats doivent être comparés aux valeurs des blancs obtenues lors des tests de conservation des cartouches avant l'exposition. Pour le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane et le 1,1,1-trichloroéthane, l'absence de contamination permet de conserver les LD analytiques comme LD de la méthode. Pour les 4 autres composés chlorés et le toluène, leur présence étant observée après 21 jours de conservation (figures 10 à 14), la LD de la méthode est calculée à partir de l'expression suivante :

$$LD = 3 \times \sigma_b$$

où σ_b est l'écart-type sur les valeurs des blancs (cf. tableau 5).

On obtient finalement les limites de détection de la méthode pour les 7 composés chlorés et le toluène indiquées dans le tableau 9.

Composé	LD (ng)	LD (µg.m ⁻³)	LD (ppt)
dichlorométhane	0,2	0,007	2,0
1,2-dichloroéthane	0,2	0,007	1,7
1,1,1-trichloroéthane	0,3	0,011	1,9
trichloroéthylène	2,8	0,098	18
toluène	1,5	0,052	13
tétrachloroéthylène	5,7	0,200	29
chlorobenzène	3,1	0,109	23
1,4-dichlorobenzène	0,8	0,028	4,6

Tableau 9 : limites de détection de la méthode

Les limites de détection de la méthode sont des données préliminaires indispensables pour déterminer ultérieurement, via la connaissance du débit d'échantillonnage, les limites de détection des composés visés dans l'environnement au moyen du tube Radiello.

5. Conclusion

L'étude de la faisabilité de la mesure de COV toxiques chlorés par échantillonnage passif a été engagée cette année. Les premiers tests effectués au cours de cette étude ont permis de s'assurer que le dispositif d'analyse des tubes – thermodésorbeur et chromatographe – fonctionnait correctement. L'efficacité de thermodésorption est satisfaisante pour l'ensemble des composés, excepté le dichlorométhane, pour lequel le taux de recouvrement analytique est de l'ordre de 80 % ; le piège froid du thermodésorbeur, composé uniquement de Carbopack B, semble être à l'origine de ce comportement (phénomène de perçage). Des tests complémentaires avec un nouveau piège de type Carbopack B – Carbosieve SIII devraient permettre de résoudre ce problème. La répétabilité et les limites de détection analytiques ont par ailleurs été déterminées et sont cohérentes avec les résultats obtenus dans une précédente étude (Tomas et al., 2004) ou sur d'autres composés hydrocarbonés.

Les tests de conservation de cartouches conditionnées ont donné des résultats globalement positifs, puisque seul le trichloroéthylène et le chlorobenzène sont présents à l'état de traces (de l'ordre du nanogramme) dans tous les tubes après 21 jours de conservation. La conservation de tubes conditionnés ne semble donc pas poser de problème particulier (au moins jusqu'à 21 jours). En ce qui concerne les tests de conservation de cartouches dopées, nous avons observé une diminution importante des teneurs pour les 2 composés les plus légers étudiés (dichlorométhane et 1,1,1-trichloroéthane) entre J et J + 21. A l'exception du 1,4-dichlorobenzène qui est stable, une augmentation de 10 à 15 % a été observée pour les 4 autres composés chlorés. Ces résultats indiquent clairement que la conservation des tubes exposés n'est pas souhaitable et qu'une analyse, si possible immédiate, des tubes après exposition est préférable.

Références

CEN 14662-4, (2005) Ambient air quality – Standard method for measurement of benzene concentrations – Part 4: Diffusive sampling followed by thermal desorption and gas chromatography, *Afnor*, Paris.

Dewulf J., Huybrechts T., Van Langenhove H., (2006) Developments in the analysis of volatile halogenated compounds, *Trends in Analytical Chemistry*, 25, 300

Guo H., Lee S.C., Chan L.Y., Li W.M., (2004) Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments, *Environmental Research*, 94, 57

Harner T., Bartkow M., Holoubek I., Klanova J., Wania F., Gioia R., Moeckel C., Sweetman A.J., Jones K.C., (2006) Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarks to the special issue, *Environmental Pollution*, 144, 361

Leach J., Blanch A., Bianchi A.C., (1999) Volatile organic compounds in an urban airborne environment adjacent to a municipal incinerator, waste collection centre and sewage treatment plant, *Atmospheric Environment*, 33, 4309

Lee S.C., Chiu M.Y., Ho K.F., Zou S.C., Wang X.M., (2002) Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong, *Chemosphere*, 48, 375-382

Na K., Kim Y.P., (2001) Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, 35, 2603

Na K., Kim Y.P., Moon K., Moon I., Fung K., (2001) Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea, *Atmospheric Environment*, 35, 2747

OMS, (2000) Air Quality Guidelines for Europe, WHO Regional Publications, European Series n°91, Copenhagen

OQAI (Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur), Campagne nationale logements, Etat de la pollution dans les logements français, Document de travail du conseil scientifique, 30 août 2006

Pankow J.F., Luo W., Isabelle L.M., Bender D.A., Baker R.J., (1998) Determination of a wide range of volatile organic compounds in ambient air using multisorbent adsorption/thermal desorption and gas chromatography/mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 70, 5213

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

Plaisance H., Pennequin A., Léonardis T., Locoge N., (2004) Programme d'évaluation du tube Radiello pour la mesure des BTEX, étude LCSQA-EMD n°7

Plaisance H., Pennequin-Cardinal A., Léonardis T., Locoge N., (2005) Echantillonnage passif des éthers de glycol dans l'air intérieur, Projet de recherche de l'APR 2001 du programme PRIMEQUAL 2, rapport final

Singh H.B, Salas L., Viezee W., Sitton B., Ferek R., (1992) Measurement of volatile organic chemicals at selected sites in California, *Atmospheric Environment*, 26A (16) 2929

Tomas A., Troussier F., Locoge N., (2004) Mise au point de la mesure en continu de COV toxiques dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air, étude LCSQA-EMD n°8

Violante F.S., Barbieri A., Curti S., Sanguinetti G., Graziosi F., Mattioli S., (2006) Urban atmospheric pollution: Personal exposure versus fixed monitoring station measurements, *Chemosphere*, 64, 1722

Yamamoto N., Okayasu H., Murayama S., Mori S., Hunahashi K., Suzuki K., (2000) Measurement of volatile organic compounds in the urban atmosphere of Yokohama, Japan, by an automated gas chromatographic system, *Atmospheric Environment*, 34, 4441

Zou S.C., Lee S.C., Chan C.Y., Ho K.F., Wang X.M., Chan L.Y., Zhang Z.X., (2003) Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China, *Chemosphere*, 51, 1015-1022

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

MESURE DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS

PARTIE 2 : Assistance technique pour la mesure des COV

Convention 000070

Nadine LOCOGE Avec la collaboration technique de : Thierry LEONARDIS

Novembre 2006

LCSQA - Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement

SOMMAIRE

RESUME	35
1 - INTRODUCTION	37
2 - RECEPTION TECHNIQUE D'UN ANALYSEUR DE COV	37
2.1. – Présentation de l'analyseur	37
2.1.1 - Description	
2.1.2 - Fonctionnement de l'analyseur	
2.1.3 - Résultat de l'analyse	43
2.2 – Performances analytiques	43
2.2.1 - Vérification du volume de perçage	43
2.2.2 - Répétabilité	45
2.2.2.1- Répétabilité des aires	45
2.2.2.2- Répétabilité des temps de rétention	47
2.2.3 - Linéarité	49
2.2.4 - Effet mémoire	54
2.2.5 - Limites de détection	55
2.2.5.1- Limite de détection intrinsèque	55
2.2.5.2- Limites de détection pratiques	59
2.2.6 - Analyse du blanc	60
2.2.7 - Coélutions	60
2.3 – Analyses d'air ambiant	64
2.3.1 - Principe de la méthode d'identification automatique	64
2.3.2 - Validation des données	64
2.3.3 - Résultats de l'analyse d'air ambiant	65
3 – ASSISTANCE TECHNIQUE AUX RESEAUX	68
4 – CONCLUSION	69
ANNEXE : Document de référence de l'étude	71



RESUME de l'étude EMD 2006

ASSISTANCE TECHNIQUE POUR LA MESURE DES COV

Nadine LOCOGE, locoge@ensm-douai.fr ou 03.27.71.26.19

Les activités, menées dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la qualité de l'air dans le domaine de l'assistance à la mesure des COV au cours de l'année 2006, se décomposent en deux principales actions : la réception technique d'un analyseur de COV et une aide technique aux AASQA dans le domaine de la mesure des COV.

La réception technique de l'analyseur de COV pour le réseau ESPOL a consisté à évaluer un certain nombre de performances techniques de l'analyseur (répétabilité, linéarité, limite de détection...). Il s'agit au travers de cette étude de tester quelques paramètres de performances d'un analyseur automatique permettant, outre la mesure des composés organiques aromatiques dits BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes) habituellement mesurés à l'aide de ce type d'outils, d'assurer la mesure du styrène.

Dans un premier temps, le volume de perçage a été vérifié afin de s'assurer qu'il n'y a pas un phénomène de perçage des composés visés lors de l'échantillonnage ce qui empêcherait une analyse quantitative. Pour vérifier ceci, différents volumes d'un mélange gazeux étalon ont été analysés et il a été constaté une bonne proportionnalité des aires des pics avec le volume échantillonné pour des volumes variant entre 60 et 260mL. Ceci indique donc qu'il n'y a pas de perçage pour les composés à partir de C₆ avec les conditions analytiques imposées pour l'analyseur testé.

La répétabilité de la réponse de l'analyseur a ensuite été établie grâce à des injections successives d'un même mélange gazeux étalon. Les résultats des mesures des aires mettent en évidence des coefficients de variation (CV) pour l'ensemble des composés compris entre 1 et 2%. A partir des mêmes analyses, la répétabilité des temps de rétention a été calculée. Cette répétabilité des temps de rétention est très bonne, le coefficient de variation est inférieur à 0,1 % quel que soit le composé.

L'étude de l'effet mémoire a mis en évidence que, suite à l'analyse d'un étalon à des concentrations de l'ordre de 75ppb, les teneurs des différents COV diminuent de manière d'autant plus rapide que la volatilité du composé est importante. Cependant, cet effet reste relativement sensible même après plusieurs injections d'air zéro.

La linéarité de la réponse de l'analyseur a été testée sur une gamme de concentration relativement large : de 0,3 à 100ppb pour chacun des composés testés. Il apparaît pour l'ensemble des COV visés une réponse linéaire du détecteur sur l'ensemble de la gamme de concentration étudiée.

Les limites de détection ont ensuite été établies. En utilisant la technique généralement admise pour les analyses chromatographiques qui est de considérer que la limite de détection correspond à un signal supérieur à trois fois le bruit de fond des limites de détection comprises entre 0,4 et 0,5µg/m³ ont été déterminées. Comparativement à ce qui est généralement observé avec d'autres analyseurs automatiques de BTEX (limites de détection de l'ordre de 0,05 à 0,1µg/m³), il est à noter de manière générale des limites de détection relativement fortes. Pour le benzène, cette valeur est juste suffisante pour être conforme à la norme 14 662-3 qui impose que l'analyseur automatique doit avoir une limite de détection supérieure à 0,5µg/m³.

L'étude des coélutions a été menée au travers de l'analyse d'une trentaine de composés supplémentaires. Compte tenu de la nature de la phase stationnaire de la colonne qui a été mise en place dans cet analyseur, il est possible de constater que les composés très peu polaires (tels que les alcanes) sont élués assez rapidement. Aucune coélution n'a été mise en évidence pour les composés visés. Seule une séparation partielle entre le styrène et le 2-éthyltoluène est observée.

L'analyse d'air ambiant au cours de deux durées de 2,5 jours a pu mettre en évidence plusieurs erreurs d'identification au cours de la seconde période d'observation. Ces résultats ont mis en évidence l'importance de la phase de validation des données lors de l'utilisation d'analyseurs automatiques mettant en jeu une technique de séparation chromatographique.

Des actions ont également été menées dans le cadre de l'assistance technique dans le domaine de la mesure des COV. Dans ce cadre, les principales actions menées ont été :

- préparation de canisters remplis d'un mélange gazeux étalon contenant à la fois les 31 COV précurseurs d'ozone mais aussi des COV toxiques chlorés de manière à réaliser le repérage des COV toxiques sur des chaînes analytiques dédiées en particulier à l'analyse de canisters,
- aide au diagnostic lorsque des problèmes techniques de fonctionnement des analyseurs sont observés ou lors de mise en place d'analyses plus spécifiques (analyse de tubes en mode off-line, mise en place de procédure de nettoyage des canisters),
- la préparation de pièges de préconcentration pour les analyseurs de COV Perkin Elmer.
1 - INTRODUCTION

Les activités, menées dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air dans le domaine de l'assistance à la mesure des COV, se décomposent en deux principales actions :

- Ia première a consisté à réaliser la réception technique d'un analyseur de COV pour le réseau ESPOL de manière à évaluer un certain nombre de performances techniques de l'analyseur (répétabilité, linéarité, limite de détection...). Il s'agit au travers de cette étude de tester quelques paramètres de performances d'un analyseur automatique permettant, outre la mesure des composés organiques aromatiques dits BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes) habituellement mesurés à l'aide de ce type d'outils, d'assurer la mesure du styrène,
- Ia deuxième action a consisté à réaliser de manière plus ponctuelle une aide technique aux AASQA dans le domaine de la mesure des COV.

2 – RECEPTION TECHNIQUE D'UN ANALYSEUR DE COV

L'analyseur testé a été spécialement modifié par la société AAA Technology de manière à permettre d'étendre la gamme des COV dosés et en particulier à permettre la quantification spécifique du styrène. Ce composé présente un intérêt particulier pour le réseau ESPOL compte tenu du fait que des émetteurs industriels mettent en œuvre ce composé dans leur process. Par conséquent, il est intéressant de pouvoir quantifier quels sont les niveaux de concentrations pour ce composé dans l'air ambiant. Ainsi, des modifications ont été réalisées aussi bien au niveau de certains éléments de sa structure que de certains paramètres de fonctionnement.

Dans un premier temps, l'appareil et son principe de fonctionnement et notamment les modifications qui ont été apportées sont rapidement décrits. Ses performances analytiques (répétabilité, reproductibilité, linéarité, limites de détection, sélectivité) sont ensuite exposées.

2.1. – Présentation de l'analyseur

2.1.1 - Description

L'analyseur AirmoVOC C₆-C₁₂ (Ref : 22 XR BTX 2491105) est un appareil entièrement automatisé qui a la potentialité d'assurer le prélèvement et l'analyse des COV de 6 à 12 atomes de carbone dans l'air ambiant. Lors de l'étude qui a été menée, cette mesure n'a été testée que sur une gamme restreinte de composés : le styrène, le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes.

Il se présente sous forme compacte (rack 19", 4 U), il est équipé d'un ordinateur annexe permettant à la fois de programmer l'ensemble des conditions de fonctionnement (durée du cycle, durée d'échantillonnage, température de piégeage et de thermodésorption, paramètres analytiques d'analyse chromatographique...) et LCSQA - Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement permettant également de fournir les résultats de l'ensemble des analyses en cours ou antérieurement réalisées ainsi que les informations nécessaires au contrôle et à la programmation de l'outil analytique.

Comme l'indique la figure 1, il est constitué principalement :

- une cartouche de prélèvement contenant un adsorbant permettant d'assurer la préconcentration quantitative des COV visés,

- d'un piège de focalisation constitué d'une micro-colonne capillaire et rempli d'un adsorbant (masse réduite par rapport à la cartouche de prélèvement),

- d'une colonne capillaire en silice fondue dont la paroi interne est recouverte d'une phase stationnaire polaire (type CARBOWAX) permettant l'élution très rapide des composés apolaires (ex : alcanes). La colonne est placée dans un four dont la température est préprogrammée,

- d'un détecteur à ionisation de flamme (FID),

- d'une pompe, externe à l'analyseur, qui assure le prélèvement de l'air à analyser,

- une électrovanne six voies qui permet d'orienter les flux de gaz échantillonné ou de gaz vecteur (H₂) dans différentes directions sur la cartouche de prélèvement et le piège de focalisation selon l'étape dans laquelle se trouve l'analyseur,

- d'un orifice sonique qui agit comme une perte de charge constante et permet de réguler le débit de prélèvement à une valeur d'environ 13mL.min⁻¹,

- d'un capteur de pression, P1, situé entre l'orifice sonique et la cartouche de prélèvement permettant de mesurer la perte de charge P afin de déterminer le volume moyen de gaz échantillonné. Le volume est calculé à partir de la perte de charge mesurée et des valeurs de débit et de pression lors du calibrage de débit échantillon réalisé en usine,

- d'une vanne piézoélectrique et un capteur de pression, qui assurent la régulation et la mesure de la pression d'hydrogène alimentant l'analyseur,

- d'un porte-filtre poussières équipé d'une membrane en téflon permettant de protéger l'orifice critique de régulation du débit d'échantillonnage des éventuelles poussières,

- d'une vanne à aiguille permettant la régulation du débit d'air alimentant le détecteur FID

- d'un générateur d'hydrogène permettant à la fois d'alimenter la colonne chromatographique en gaz vecteur et le FID en gaz combustible

- d'un générateur d'air permettant d'alimenter la vanne pneumatique 6 voies et le FID en gaz comburant

2.1.2 - Fonctionnement de l'analyseur

L'échantillon d'air est aspiré à travers une cartouche de prélèvement. Après désorption des composés retenus sur l'adsorbant de la cartouche et reconcentration à température ambiante dans le piège de focalisation, les COV sont injectés dans une colonne capillaire qui assure la séparation chromatographique des 7 composés visés (benzène, toluène, éthylbenzène, paraxylène, métaxylène, orthoxylène et styrène). La mesure quantitative est effectuée par un détecteur ionisation de flamme (FID).



Figure 1 : Schéma fluide de l'analyseur « CHROMATOTEC, AimoVOC C6-C12 », version styrène Etape de prélèvement de l'échantillon

Comme l'indiquent les figures 1, 2 et 3, l'analyseur effectue simultanément l'échantillonnage de l'air sur une cartouche et l'analyse chromatographique de l'échantillonnage ayant eu lieu précédemment sur cette même cartouche.

Echantillonnage (cf figure 1): l'air est aspiré à un débit d'environ 13mL/min, régulé à l'aide d'un orifice sonique, pendant 20 minutes à travers la cartouche de préconcentration maintenue à température ambiante. La vanne six voies est en position « prélèvement ». Le volume prélevé est de l'ordre de 260mL d'air ambiant extérieur. Il est déterminé pour chaque prélèvement en fonction de la perte de charge mesurée au cours du prélèvement à l'aide du capteur et des valeurs de débit et de pression lors de calibrage de débit échantillon (réalisé en usine).

Désorption de la cartouche de prélèvement (cf figure 2): à la suite de l'échantillonnage sur la cartouche, les COV retenus sont désorbés par chauffage rapide (quelques secondes) de la cartouche de prélèvement, de la température ambiante à 350 °C, sous balayage d'hydrogène à un débit de l'ordre de 1,5 mL/min (débit de la colonne chromatographique). Simultanément, la vanne six voies bascule en position « désorption ». L'hydrogène balaye la cartouche de prélèvement et les COV désorbés sont entraînés vers le piège de focalisation où ils sont de nouveau adsorbés à température ambiante mais dans un volume beaucoup plus petit (quantité d'adsorbant beaucoup plus faible). La durée de cette étape de désorption et de transfert des COV de la cartouche de prélèvement vers le piège de focalisation est de 115 secondes.

Désorption du piège et injection (cf figure 3): le piège de focalisation est chauffé de la température ambiante à une température supérieure à $350 \,^\circ$ C en quelques dixièmes de seconde afin d'obtenir une injection "flash".(la température indiquée sur le synoptique de l'analyseur indique 420 °C) La durée du chauffage est de 90 secondes. La vanne six voies reste dans la même position. La figure 3 met en évidence l'étape de désorption du piège et d'injection suivie de l'analyse chromatographique. Les différents composés sont alors entraînés dans la colonne capillaire afin d'y être séparés, le débit de gaz vecteur (H₂) étant de l'ordre de 1,5 mL/min. La cartouche de prélèvement revient progressivement à la température ambiante afin de se préparer au prélèvement ultérieur.

Analyse chromatographique : La programmation de température de la colonne chromatographique démarre avant l'injection. La colonne, initialement à 38° C, est préchauffée jusque 40° C à une vitesse de 2° C/min. Au moment de l'injection, la programmation de température est la suivante : 40° C (180 sec), $12,5^{\circ}$ C/min $\rightarrow 140^{\circ}$ C (360 secondes), la durée de l'analyse chromatographique est de 18 min avec une acquisition sur une durée de 15 minutes. La colonne chromatographique est ensuite refroidie jusque 38° C.



Figure 2 : Schéma fluide de l'analyseur « CHROMATOTEC, AimoVOC C6-C12 », version styrène Etape de désorption de la cartouche de prélèvement et transfert sur piège de focalisation



Figure 3 : Schéma fluide de l'analyseur « CHROMATOTEC, AimoVOC C6-C12 », version styrène Etape de désorption du piège de focalisation et injection

2.1.3 - Résultat de l'analyse

Le logiciel Vistachrom permet le tracé des chromatogrammes des figures 4 et 5 correspondant aux analyses d'air ambiant et d'étalon.

L'utilisation d'une colonne polaire entraîne la séparation du para et du métaxylène et donc la présence de deux pics chromatographiques pour ces deux composés ce qui est différent de ce qui est obtenu avec les autres analyseurs automatiques de BTEX habituellement en place dans les Associations de Surveillance de la Qualité de l'Air.

D'après le chromatogramme du mélange gazeux étalon présenté sur la figure 4, il apparaît une très bonne séparation de l'ensemble des composés visés.

D'après le chromatogramme obtenu lors de l'analyse d'un air ambiant et présenté sur la figure 5, il apparaît en plus des composés visés des pics d'intensité plus faibles correspondant à d'autres COV présents dans l'échantillon. Ceci est lié à l'utilisation du détecteur FID pour assurer la détection. L'une des caractéristiques de ce détecteur est qu'il permet de détecter l'ensemble des composés hydrocarbonés présents dans l'échantillon.

Il faut noter une durée de l'analyse chromatographique de l'ordre de 15 minutes. Par conséquent, les temps de rétention des composés visés sont relativement longs par rapport à d'autres analyseurs automatiques qui fonctionnent sur une base quart-horaire.

2.2 – Performances analytiques

2.2.1 - Vérification du volume de perçage

Compte tenu du volume échantillonné (260mL/min) et de la température de consigne de la cartouche de prélèvement lors de l'échantillonnage (température ambiante), nous avons préféré nous assurer qu'il n'y a pas un phénomène de perçage des composés visés lors de l'échantillonnage ce qui empêcherait une analyse quantitative. Pour vérifier ceci, il a été décidé d'échantillonner le mélange gazeux étalon avec différentes volumes (entre 60 et 260mL environ) et de s'assurer de la proportionnalité des surfaces avec le volume échantillonné.

Le mélange gazeux étalon utilisé pour réaliser ce test est un mélange fourni par Praxair et repéré dans la suite de ce rapport « Praxair ppb », les concentrations des différents COV, de l'ordre de la ppb, ont été évaluées par le LNE et la composition est donnée dans le tableau I. A noter que l'éthylbenzène et le styrène sont présents. Dans le mélange gazeux étalon mais leurs concentrations n'ont pas été certifiées.



Figure 4 : Chromatogramme obtenu lors de l'analyse d'un mélange gazeux étalon



Figure 5 : Chromatogramme obtenu lors de l'analyse d'un air ambiant de Douai

LCSQA - Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement

Composé	Teneur nominale (ppb)	Teneur certifiée (ppb)
benzène	11,00	11,131
toluène	11,00	11,401
éthylbenzène	11,00	
ortho-xylène	11,00	10,052
styrène	11,00	

Tableau I : Composition de la bouteille,« Praxair ppb » à des concentrations de l'ordre de la ppb

Plusieurs analyses ont été réalisées pour chacun des volumes échantillonnés. Compte tenu du fait qu'il n'est pas possible de faire varier le débit d'échantillonnage, c'est la durée d'échantillonnage qui a été modifiée. Les analyses réalisées ont été les suivantes :

- > 2 échantillonnages de 5 minutes (volume échantillonné : env. 63mL)
- > 3 échantillonnages de 10 minutes (volume échantillonné : env. 126mL)
- > 3 échantillonnages de 15 minutes (volume échantillonné : env. 190mL)
- > 3 échantillonnages de 20 minutes (volume échantillonné : env. 252mL)

L'ensemble des résultats est présenté sur la figure 6. Les résultats des différents volumes échantillonnés du mélange gazeux « Praxair ppb » montrent qu'il existe une bonne proportionnalité entre les analyses réalisées pour les différents volumes échantillonnés d'environ 60mL à environ 260mL. Les courbes : Aire de pic = f(volume échantillonné), qu'il est possible de tracer, sont des droites (cf figure 6). Ceci indique donc qu'il n'y a pas de perçage pour les composés à partir de C₆ avec les conditions analytiques imposées pour l'analyseur testé.

2.2.2 - Répétabilité

2.2.2.1- Répétabilité des aires

Elle a été établie grâce à des injections successives pendant une nuit du même mélange gazeux étalon provenant de la bouteille référencée « Praxair ppb ». Les résultats des mesures des aires, leurs moyennes et leurs écart-types relatifs sont rassemblés dans le tableau II. Seules les 20 dernières injections ont été utilisées pour évaluer les coefficients de variation. Toutefois, l'ensemble des valeurs est conservé dans le tableau récapitulatif, celles qui sont non prises en compte pour l'évaluation des coefficients de variation sont notées en italique.

Les coefficients de variation (CV) des aires sont, pour l'ensemble des composés, compris entre 1 et 2%.



Figure 6 : Courbes aire de pic = f(volume échantillonné)

Il est intéressant de noter que les valeurs des coefficients de variation établis suite à cette série de tests sont du même ordre de grandeur que celles obtenues lors des essais réalisés lors de l'étude de l'analyseur VOC 71M option 1,3-butadiène (Rapport LCSQA/EMD, novembre 2001) pour des concentrations en COV visées du même ordre de grandeur.

date et heure	Volume	Aires de pic (unité d'aire)				
d'échantillonnage	(mL)	Benzène	Toluène	éthylbenzène	orthoxylène	styrène
07/12/2006 17:55	255,68	14902	17834,4		19238	19446,8
07/12/2006 18:25	255,7	14377,1	18206,7	19861,5	19176,2	18949,7
07/12/2006 18:55	255,71	14022,7	18180,4	19780,4	18507,4	19393,6
07/12/2006 19:25	255,73	14872,1	17531,2	19992,8	19005,6	19995,7
07/12/2006 19:55	255,72	14702,9	17271	19643,9	19022,6	19324,1
07/12/2006 20:25	255,76	14341,7	17620,1		18693,2	19669,3
07/12/2006 20:55	255,79	14379,4	17519,9	19555,4	19104,6	19836,8
07/12/2006 21:25	255,82	14275,6	17136,6	19634,3	19711,6	19829,5
07/12/2006 21:55	255,86	14279,6	17146,1	20256,6	19252,5	19573,5
07/12/2006 22:25	255,79	14453,5	17862,9		19370,2	19925,4
07/12/2006 22:55	255,77	14105,9	18191,2	19293,7	18256,4	19403,2
07/12/2006 23:25	255,77	14500,8	17939,2	20023,8	19229,2	19882,6
07/12/2006 23:55	255,75	14505,1	18150,7	19906,7	18940,8	20208,2
08/12/2006 00:25	255,66	14147,6	18276,6	20336,4	19675	19850,1
08/12/2006 00:55	255,61	14161,1	18110,6		19379,5	19958,9
08/12/2006 01:25	255,47	14347,7	18251	20024,4	18726,4	20240,7
08/12/2006 01:55	255,3	14832,8	18471,3	17934,7	19662,4	19848,2
08/12/2006 02:25	255,23	14578,5	18024,3	20112,6	19098,6	19821,1
08/12/2006 02:55	255,15	14583,3	18260,8	20192,7	19458,5	19851,4
08/12/2006 03:25	254,98	14290	18108	19846,2	19575,3	20051,8
08/12/2006 03:55	254,76	14459,2	18268,7	20030,9	18962,8	19766,1
08/12/2006 04:25	254,54	14275	18123,7	19843,7	19497,7	19500,8
08/12/2006 04:55	254,29	14398,8	17516,3	19971,5	19025,6	19914,1
08/12/2006 05:25	254,1	14324,5	18175,2	19870,5	19528,1	19821,1
08/12/2006 05:55	253,65	14357,1	18155,3		19606,4	20093,2
08/12/2006 06:25	253,5	14654,8	18159,9		18815,4	19900,5
08/12/2006 06:55	253,23	14603,6	18197,7	19860,4	19153,9	19729,8
08/12/2006 07:25	253	14733,3	18206,7	19951,5	19589,7	19840,6
08/12/2006 07:55	252,88	14720,2	18221,3	19815,9	19407,9	19813,4
moyenne	255	14452	18134	19813	19248	19871
CV %	0,4	1,4	1,1	2,8	1,9	1,0

Tableau II : Répétabilité des aires à partir d'injections d'un étalon

2.2.2.2- Répétabilité des temps de rétention

Les temps de rétention des composés visés servent de base à la reconnaissance automatique des pics lors de l'analyse de l'air atmosphérique. L'essai de répétabilité a été réalisé des injections successives pendant une nuit du même mélange gazeux étalon provenant de la bouteille référencée « Praxair ppb ».

Les résultats des mesures des temps de rétention, leurs moyennes et leurs écart-types relatifs sont rassemblés dans le tableau III. Comme pour la répétabilité des surfaces de pics, seules les 20 dernières injections ont été utilisées pour évaluer les coefficients de variation. Toutefois, l'ensemble des valeurs est conservé dans le tableau récapitulatif, celles qui sont non prises en compte pour l'évaluation des coefficients de variation sont notées en italique.

date et heure	Volume	Temps de rétention (seconde)				
d'échantillonnage	(mL)	Benzène	Toluène	éthylbenzène	orthoxylène	styrène
07/12/2006 17:55	255,68	433,6	540,6		678,88	745,04
07/12/2006 18:25	255,7	433,6	540,46	624,68	678,38	744,32
07/12/2006 18:55	255,71	433,3	540,3	624,64	678,36	744,36
07/12/2006 19:25	255,73	433,66	540,58	624,78	678,48	744,44
07/12/2006 19:55	255,72	433,66	540,4	624,48	678,04	743,78
07/12/2006 20:25	255,76	433,8	540,88		678,88	744,94
07/12/2006 20:55	255,79	433,44	540,32	624,36	677,92	743,64
07/12/2006 21:25	255,82	433,42	540,36	624,54	678,2	744,1
07/12/2006 21:55	255,86	433,44	540,26	624,34	677,92	743,66
07/12/2006 22:25	255,79	433,74	540,8		678,8	744,96
07/12/2006 22:55	255,77	433,74	540,46	624,5	678,06	743,84
07/12/2006 23:25	255,77	433,88	540,82	624,96	678,64	744,62
07/12/2006 23:55	255,75	433,66	540,64	624,8	678,52	744,5
08/12/2006 00:25	255,66	433,52	540,54	624,8	678,5	744,48
08/12/2006 00:55	255,61	433,92	540,92		678,94	745,04
08/12/2006 01:25	255,47	433,58	540,44	624,62	678,3	744,22
08/12/2006 01:55	255,3	433,68	540,46	624,5	678,08	743,84
08/12/2006 02:25	255,23	433,5	540,26	624,38	677,96	743,72
08/12/2006 02:55	255,15	433,6	540,54	624,74	678,44	744,42
08/12/2006 03:25	254,98	433,72	540,68	624,98	678,76	744,92
08/12/2006 03:55	254,76	433,7	540,62	624,74	678,44	744,36
08/12/2006 04:25	254,54	433,66	540,6	624,74	678,42	744,4
08/12/2006 04:55	254,29	433,74	540,68	624,76	678,4	744,32
08/12/2006 05:25	254,1	434,08	540,82	624,94	678,6	744,52
08/12/2006 05:55	253,65	433,88	540,98		678,98	745,12
08/12/2006 06:25	253,5	433,9	540,96		678,98	745,08
08/12/2006 06:55	253,23	433,56	540,56	624,68	678,34	744,24
08/12/2006 07:25	253	433,44	540,44	624,42	678	743,74
08/12/2006 07:55	252,88	433,7	540,72	624,84	678,54	744,56
moyenn	е	433,7	540,6	624,7	678,5	744,4
CV %		0,04	0,04	0,03	0,05	0,06

Tableau III : Répétabilité des temps de rétention à partir d'injections
d'un mélange gazeux étalon

Comme l'indique le tableau III, la répétabilité des temps de rétention est très bonne, le coefficient de variation est inférieur à 0,1 % quel que soit le composé. Il est intéressant de noter que les temps de rétention sont compris entre 433 secondes pour le benzène et 744 secondes pour le styrène compte tenu du fonctionnement de l'analyseur sur la base d'une demi-heure. Les temps de rétention, relativement longs par rapport à d'autres analyseurs automatiques qui fonctionnent sur une base quart-horaire, peuvent permettre d'espérer une bonne séparation chromatographique et ainsi la limitation des coélutions.

La très bonne répétabilité des temps de rétention peut laisser espérer la mise en place d'une méthode d'identification automatique des pics chromatographiques relativement robuste.

2.2.3 - Linéarité

Cet analyseur peut fonctionner avec plusieurs gammes de sensibilité. Ces gammes de sensibilité de l'électromètre permettent ainsi d'atténuer plus ou moins le signal obtenu. Pour réaliser l'ensemble des tests et notamment pour évaluer la linéarité de l'analyseur, nous nous sommes placés avec le gain maximum de manière à avoir une sensibilité maximale de l'analyseur.

Afin de vérifier la linéarité de la réponse de l'analyseur pour l'ensemble des composés visés, nous avons travaillé avec deux mélanges gazeux étalon différents. Le premier mélange gazeux étalon correspond à celui décrit dans le tableau I avec des teneurs de l'ordre de la ppb. Le second mélange gazeux étalon, également fourni par Praxair, contient les mêmes composés mais à des teneurs de l'ordre de la ppm. Ce mélange gazeux étalon est repéré dans la suite de ce rapport « Praxair ppm ». Les concentrations des différents COV, rassemblées dans le tableau IV, sont celles qui ont été délivrées par le fournisseur.

Composé	Teneur fournisseur (ppm)
benzène	1,00
toluène	1,00
ortho-xylène	1,00
styrène	1,00

Tableau IV : Composition de la bouteille,« Praxair ppm » à des concentrations de l'ordre de la ppm

L'utilisation de ces deux bouteilles de gaz étalon et de différents facteurs de dilution permettent d'obtenir une gamme de concentration des différents composés de 0,2 à 100ppb.

Pour chaque facteur de dilution, l'analyse a été répétée plusieurs fois afin de s'assurer de la fiabilité de la mesure et de déterminer une valeur moyenne.

Les figures 7 à 10 présentent les résultats obtenus sur une gamme de concentration relativement importante (de 0,2 à 100ppb environ pour chacun des composés testés). Il apparaît pour l'ensemble des COV visés une réponse linéaire du détecteur sur l'ensemble de la gamme de concentration étudiée.





Figure 7 : Etude de la linéarité de la réponse de l'analyseur CHROMATOTEC AimoVOC C6-C12 (option styrène) pour le benzène

LCSQA - Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement





Figure 8 : Etude de la linéarité de la réponse de l'analyseur CHROMATOTEC AimoVOC C6-C12 (option styrène) pour le toluène

LCSQA - Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement



Figure 9 : Etude de la linéarité de la réponse de l'analyseur CHROMATOTEC AimoVOC C6-C12 (option styrène) pour l'orthoxylène



Figure 10 : Etude de la linéarité de la réponse de l'analyseur CHROMATOTEC AimoVOC C6-C12 (option styrène) pour le styrène

6 **ppb** 8

10

12

LCSQA - Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement

4

ж

2

0 🖌

0

2.2.4 – Effet mémoire

Afin de déterminer l'effet mémoire de l'analyseur, ce dernier est placé en analyse d'air zéro humide à la suite de l'analyse d'un étalon relativement fortement concentré (concentrations de l'ordre de 75ppb).

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V. Il convient de ne pas prendre en compte l'injection juste consécutive à l'analyse du mélange gazeux étalon pour évaluer cet effet mémoire puisque cette analyse correspond également à la purge de l'ensemble des lignes fluidiques de l'analyseur avec l'air zéro.

Il est possible de constater que les teneurs des différents COV diminuent de manière d'autant plus rapide que la volatilité du composé est importante. Ainsi dés la deuxième injection d'air zéro la teneur en benzène chute à une valeur inférieure à 0,3ppb alors qu'il faut attendre l'injection 4 pour que la teneur en toluène diminue à une valeur inférieure à 0,3ppb, l'injection 9 pour l'ortho-xylène et l'injection 14 pour le styrène.

		teneur (ppb)				
		benzène	toluène	o-xylène	styrène	
Injection	étalon	75,37	70,84	73,23	74,73	
	Injec	tion Air Zéro	humide (R	H = 100%)		
inj.1	0h30	2,10	5,05	14,12	16,37	
inj.2	1h00	0,30	0,79	2,61	3,77	
inj.3	1h30	0,20	0,41	1,22	1,86	
inj.4	2h00	0,07	0,25	0,78	1,23	
inj.5	2h30	<0,07	0,25	0,57	0,97	
inj.6	3h00	<0,07	0,24	0,43	0,78	
inj.7	3h30	<0,07	0,09	0,35	0,61	
inj.8	4h00	<0,07	0,15	0,32	0,61	
inj.9	4h30	<0,07	0,11	0,28	0,45	
inj.10	5h00	<0,07	0,10	0,23	0,42	
inj.11	5h30	<0,07	0,15	0,18	0,34	
inj.12	6h00	<0,07	0,07	0,19	0,33	
inj.13	6h30	<0,07	<0,07	0,17	0,35	
inj.14	7h00	<0,07	<0,07	0,09	0,29	
inj.15	7h30	<0,07	<0,07	0,15	0,26	
inj.16	8h00	<0,07	<0,07	0,13	0,23	
inj.17	8h30	<0.07	0,06	0,16	0,21	

Tableau V : Evaluation de l'effet mémoire de l'analyseur (résultats des analyses d'air zéro humide conduites consécutivement à un point de concentration haut :environ 75ppb)

2.2.5 – Limites de détection

Les limites de détection intrinsègues et les limites de détection pratiques ont été déterminées.

2.2.5.1- Limite de détection intrinsèque

La limite de détection ou seuil de détection d'un composé est la valeur audessous de laquelle l'analyseur n'est plus capable de quantifier le pic correspondant dans le bruit de fond. Elle peut être déterminée de différentes façons.

Détermination à partir du rapport signal/bruit.

La détermination de ce rapport est effectuée par dilutions successives d'un étalon jusqu'à apparition du bruit de fond sur le chromatogramme.

Le principe du calcul est le suivant, soient :

- c = concentration nominale du composé détecté,
- h = hauteur du pic du composé considéré,
- b = hauteur du bruit de fond (écart entre le maximum et le minimum du tracé).

La limite de détection LD correspond au rapport signal/bruit = 3, d'où LD = (3 b x c)/h.

Cette procédure a été appliquée à plusieurs chromatogrammes, comme celui présenté sur les figures 11 et 11bis correspondant à l'analyse du mélange gazeux étalon dilué avec de l'air.

L'utilisation de cette technique a permis la détermination des limites de détection rassemblées dans le tableau VI.

Il est à noter de manière générale des limites de détection relativement fortes comparativement à ce qui est généralement observé avec d'autres analyseurs automatiques de BTEX (limites de détection de l'ordre de 0,05 à 0,1µg/m³). Ceci peut s'expliquer par le volume échantillonné relativement faible (de l'ordre de 250mL). Pour le benzène, cette valeur est juste suffisante pour correspondre à la norme 14 662-3 qui impose que l'analyseur automatique doit être avoir une limite de détection supérieure à $0.5\mu g/m^3$.

Composés	benzène	toluène	ortho-xylène	styrène
Injection 1 (ppb)	0,160	0,100	0,071	0,090
Injection 2 (ppb)	0,100	0,100	0,101	0,110
Injection 3 (ppb)	0,160	0,110	0,102	0,128
Valeur retenue (ppb)	0,150	0,100	0,100	0,110
Valeur retenue (µg/m ³)	0,49	0,38	0,44	0,48

Tableau VI : Limites de détection intrinsèques à partir du rapport signal/bruit







Figure 11bis : Extraits de chromatogrammes permettant de déterminer les limites de détection à partir du rapport signal/bruit

LCSQA - Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement

Détermination à partir de l'écart-type

Une autre technique peut être utilisée pour déterminer les limites de détection. La technique statistique consiste à répéter l'analyse d'un étalon à des concentrations proches de la limite de détection un nombre de fois statistiquement représentatif et à déterminer cette limite de détection à partir de l'utilisation de l'écart type des teneurs déterminées et du paramètre de Student.

En effet, d'après la bibliographie (William A. Mc Clenny, Loachim D. Pleil, Oary F. Evas revue "Journal of the Air and Waste Management ", Vol.41, P. 1308-1318, octobre 1991) il est possible de déterminer la limite de détection d'un composé à partir du calcul de l'écart-type obtenu à partir de n mesures de la concentration proche de la limite de détection, en ce composé, en appliquant la relation suivante :

$LD = t \times S$

- t = paramètre de Student, égal à 3,14 au niveau de confiance théorique de 99% pour un degré de liberté de 6 (nombre de mesures -1),
- S = écart-type des concentrations (en μ g/m³) mesurées sur la série d'étalons, faiblement concentrés, analysés

Cette méthode de détermination des limites de détection est celle qui est indiquée dans la norme 14 662-3 relative à la mesure du benzène dans l'air ambiant à l'aide d'analyseur automatique.

Pour réaliser cette détermination, l'écart-type a été calculé à partir des résultats de 7 injections du mélange gazeux étalon « Praxair ppb » dilué pour réaliser le point de concentration le plus faible de l'étude de linéarité (cf § 3.2) soit lors de l'analyse de teneurs de l'ordre de 0,2ppb pour l'ensemble des composés visés.

L'utilisation de cette technique a permis la détermination des limites de détection rassemblées dans le tableau VII.

Il est à noter que les limites de détection déterminées à l'aide de cette technique sont un peu plus faibles, pour l'ensemble des composés, que celles déterminées précédemment à partir du rapport signal/bruit. Ceci peut s'expliquer par la très bonne répétabilité mentionné précédemment (§ 3.1.1).

	benzène	toluène	ortho-xylène	styrène
Teneur injection 1 (ppb)	0,22	0,18	0,19	0,19
Teneur injection 2 (ppb)	0,27	0,21	0,17	0,16
Teneur injection 3 (ppb)	0,20	0,19	0,16	0,16
Teneur injection 4 (ppb)	0,20	0,19	0,16	0,16
Teneur injection 5 (ppb)	0,22	0,18	0,20	0,20
Teneur injection 6 (ppb)	0,20	0,20	0,16	0,18
Teneur injection 7 (ppb)	0,19	0,17	0,15	0,16
Teneur moyenne (ppb)	0,214	0,189	0,170	0,173
Coefficient de variation (CV)	0,027	0,013	0,018	0,017
limite de détection (ppb)	0,085	0,042	0,057	0,054
limite de détection (µg/m ³)	0,28	0,16	0,25	0,23

Tableau VII. Limites de détection intrinsèques à partir de l'écart type

Cette méthode de détermination des limites de détection, même si elle est préconisée dans la norme 14 662-3, montre, au travers des résultats obtenus, ses limites. En effet, à titre d'exemple la limite de détection déterminée pour le benzène à l'aide de cette méthode est de 0,085ppb soit 85ppt et il est possible de constater sur le chromatogramme de la figure 11 qu'il n'est pas possible d'intégrer un pic chromatographique correspondant à cette concentration compte tenu du bruit de fond de l'analyseur. Ainsi, nous privilégierons les valeurs obtenues lors de la détermination des limites de détection à partir du rapport signal/bruit car elles sont véritablement le reflet des potentialités de l'outil analytique lors de l'analyse d'un air ambiant.

2.2.5.2- Limites de détection pratiques

Lors des traitements des données chromatographiques, un minimum d'aire doit être imposé afin de rejeter de l'intégration les plus petits pics.

A ce minimum d'aire correspondent des limites de détection pratiques qui ont été déterminées à l'aide de la formule de calcul de la concentration.

A titre indicatif les limites de détection obtenues avec deux minimum d'aire différents sont rassemblées dans le tableau VIII. Compte tenu des potentialités de l'analyseur en termes de limites de détection intrinsèques (cf §3.4.1.1) et des exigences minimales de la norme 14 662-3 relative à la mesure du benzène dans l'air ambiant à l'aide d'analyseur automatique, il est impératif de ne pas imposer un minimum d'air inférieur ne permettant pas de mesurer une concentration de 0,5µg/m³ (200 unités d'aire dans le cas de cet analyseur).

composé	aire	Limite de détection pratique		aire Limite de déte		détection ique
Compose	(unité d'aire)	(ppb)	(µg/m ³)	(unité d'aire)	(ppb)	(µg/m ³)
benzène	50	0,04	0,12	200	0,15	0,50
toluène	50	0,03	0,12	200	0,13	0,48
éthyl benzène	50	0,03	0,12	200	0,11	0,49
méta+para-xylène	50	0,03	0,12	200	0,10	0,46
ortho-xylène	50	0,03	0,12	200	0,11	0,49

Tableau VIII. Limites de détection pratiques

2.2.6 – Analyse du blanc

Afin de mettre en évidence la présence d'éventuelles impuretés dues à la ligne d'échantillonnage et d'analyse, l'analyseur a prélevé durant plusieurs heures de l'air zéro provenant d'un générateur (« blanc ») dans les mêmes conditions qu'un échantillon d'air ambiant. Le chromatogramme du blanc est présenté sur la figure 12.

Il met en évidence l'absence de pics pour la majorité des composés testés sauf pour le styrène pour lequel un pic correspondant à une concentration de l'ordre de la limite de détection $(0,5\mu g/m^3)$ reste quantifiable. Par conséquent, les limites de détection pratiques retenues sont celles correspondant au minimum d'aire qui sera imposé par l'utilisateur dans la mesure où elles permettent de mesurer une concentration minimale en benzène de $0,5\mu g/m^3$.

2.2.7 - Coélutions

En chromatographie, l'identification étant basée sur le temps de rétention, il est nécessaire de mettre en évidence les COV qui ont le même temps de rétention que les composés visés (cas de coélutions), ou des temps de rétention très proches.

Les chromatogrammes des figures 13 et 14 mettent en évidence les COV susceptibles d'interférer avec les composés visés, la liste de composés qui ont été testés n'étant pas exhaustive

Compte tenu de la nature de la phase stationnaire de la colonne qui a été mise en place dans cet analyseur, il est possible de constater que les composés très peu polaires (tels que les alcanes) sont élués assez rapidement.

Aucune coélution n'a été mise en évidence pour les composés visés. Seule une séparation partielle entre le styrène et le 2-éthyltoluène est observée.

Compte tenu du fait que l'analyseur est équipé d'un détecteur FID non spécifique, les coefficients de réponse des composés peuvent être considérés proportionnels au nombre d'atomes de carbone du composés visés. Ainsi donc si la concentration est 2-éthyltoluène devient significative, ceci peut entraîner une quantification erronée des concentrations en styrène.

LCSQA - Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement



Figure 12 : Chromatogramme d'un « blanc », obtenu lors de l'analyse d'air zéro



2491MON2 File = D:\Vistachrom\#2491105\Data\2006\12\15\20061215_1053_2491MON2.Chrom 9000 60 8500 431,20 8000 7500 2,3 diméthylpentane BENZENE 7000 tétrachlorométhane + n-nonane 2 méthylhexane 6500 s 2,2,3 triméthylbutane 6000 9 5500 + TAME 223,10 s méthylcyclohexane 5000 + 4500 60 70% 280% ane 189,30 s cyclohexane n-octane 4000 양문 3500 8 144,60 3000 243,20 s 2500 2000 1500 -1000 500 0 -500 150 200 250 300 350 400

Figure 13 : Chromatogramme des composés susceptibles d'interférer avec le benzène



Retention Time = 189,96 s Detector value = 8107



Figure 14 Chromatogramme des composés susceptibles d'interférer avec le toluène, les xylènes et le styrène

2.3 – Analyses d'air ambiant

Compte tenu de l'objectif de cette étude qui était essentiellement de réaliser la réception technique d'un analyseur de COV (permettant la mesure en plus des BTEX, celle du styrène) de manière à évaluer un certain nombre de performances techniques de l'analyseur (répétabilité, linéarité, limite de détection...), seuls quelques jours ont été consacrés à l'analyse d'air ambiant sur le site de Douai.

Ainsi des analyses d'air ambiant ont été conduites du 8 au 11 décembre puis du 15 au 18 décembre 2006 avec pour principal objectif de mettre en œuvre une méthode d'identification automatique des pics chromatographiques, de vérifier cette identification automatique et ainsi de valider la méthode d'identification automatique des pics.

2.3.1 - Principe de la méthode d'identification automatique

De manière générale, la reconnaissance automatique des pics d'un chromatogramme d'air ambiant est basée sur le temps de rétention t_R de référence du composé auquel correspond une tolérance. Pour l'analyseur testé, une fenêtre de reconnaissance est associée à chaque composé pour tenir compte de la légère variation possible du temps de rétention d'une analyse à l'autre. Ce sont donc les valeurs de ces fenêtres de reconnaissance qui sont programmées dans le logiciel.

Les temps de rétention de référence utilisés lors du démarrage des analyses d'air ambiant sont les temps de rétention moyens déterminés lors de la mise en place de l'analyseur et de l'injection d'air ambiant extérieur.

Il est possible de choisir, pour l'ensemble des composés, dans la fenêtre de temps de rétention, soit le pic le plus grand, soit le pic le plus proche du temps de rétention paramétré pour un composé donné, soit éventuellement la sommes des pics présents dans la fenêtre de reconnaissance, afin de l'attribuer à ces composés.

2.3.2- Validation des données

L'identification automatique des composés est vérifiée par le suivi des temps de rétention. Le tracé des courbes : temps de rétention en fonction du temps, est réalisé pour chacun des composés. Un décrochement dans la courbe non consécutif à une action du manipulateur sur le débit de gaz vecteur ou l'attribution à un autre composé met en évidence une anomalie. Dans ce cas l'identification du composé est vérifiée par l'observation du chromatogramme. Une erreur ponctuelle peut être corrigée par le calcul manuel de la teneur réelle. Une erreur répétitive met en évidence une méthode d'identification automatique qui n'est pas optimale et nécessite une modification de la méthode de reconnaissance des pics. A titre d'exemple le tableau IX rassemble les paramètres d'identification automatique des pics qui ont été utilisés lors de l'analyse de l'air ambiant sur le site de Douai.

	Temps de rétention minimum (s)	Temps de rétention maximum (s)	Mode d'identification
benzène	428	440	+ haut
toluène	535	547	+ haut
éthyl benzène	621	628	+ centré
para-xylène	629	635	+ centré
méta-xylène	635	645	+ centré
ortho-xylène	672	684	+ haut
styrène	738	751	+ haut

 Tableau IX : Paramètres d'identification des pics chromatographiques

Il est à noter que la fenêtre de reconnaissance est relativement large pour le benzène, le toluène, l'ortho-xylène et le styrène car ces composés sont relativement isolés, par contre pour l'éthylbenzène et le para et le méta-xylène la fenêtre est beaucoup plus étroite car ces trois composés sont très proches l'un de l'autre.

2.3.3- Résultats de l'analyse d'air ambiant

Le premier point à noter est que les concentrations en composés visés sur le site de Douai au cours de ces deux périodes ont été relativement faibles (moins de 1ppb pour le benzène, 2,1ppb pour le toluène et moins de 0,6ppb pour l'ensemble des autres composés visés).

Au cours de la première période d'observation (de 8 au 11 décembre 2006) aucune erreur d'identification n'a été relevé (cf figure 15).

Par contre plusieurs erreurs d'identification ont pu être relevées pour la période d'observation du 15 au 18 décembre 2006 comme cela peut être observé sur la figure 16. Ces erreurs ont concerné l'éthylbenzène et les xylènes. Ces résultats mettent en évidence l'importance de la phase de validation des données lors de l'utilisation d'analyseurs automatiques mettant en jeu une technique de séparation chromatographique.



Figure 15 : courbe temps de rétention = f(temps) en vue de la validation des données



igure 16 : courbe temps de rétention = f(temps) en vue de la validation des données

3 – ASSISTANCE TECHNIQUE AUX RESEAUX

L'objectif est d'apporter une aide technique lors du fonctionnement en mode online ou en mode off-line des analyseurs de COV. Lors de problèmes de fonctionnement rencontrés par certaines AASQA, une aide au diagnostic est apportée et éventuellement, lorsque cela est possible, des conseils sont donnés pour permettre un fonctionnement optimum.

Concernant les analyseurs COV, les aides apportées au cours l'année 2006 ont consisté essentiellement à des conseils téléphoniques en particulier dans la mise en œuvre de la mesure des COV toxiques dont la mise au point a fait l'objet d'une étude LCSQA en 2003 et 2004. La principale action qui a été réalisée, outre les conseils téléphoniques qui ont été dispensés, est la préparation de canisters contenant à la fois 31 COV précurseurs d'ozone (visés par la directive ozone) mais aussi les COV toxiques dont la mise en œuvre de la mesure est possible à l'aide des analyseurs Perkin Elmer en place dans les AASQA. Ainsi, six canisters ont été préparés pour l'ASPA/LIC et deux canisters pour le GIERSA. Pour chacune des AASQA, le chromatogramme obtenu lors de l'analyse du canister au laboratoire COV de l'EMD a été joint et l'ensemble des pics repéré de manière à permettre l'indentification des différents composés lors de l'analyse de l'échantillon contenu dans le canister. Une aide a également été dispensée au GIERSA dans la mise en œuvre du dispositif de nettoyage des canisters avec en particulier l'analyse de canisters dont le nettoyage avait été réalisé au GIERSA. Avec le même objectif de réaliser la mesure de COV suite à un échantillonnage d'air sur site à l'aide de canisters avec l'analyseur Perkin Elmer, le même type d'action a été conduit avec AIRMARAIX. Dans ce cadre, AIRMARAIX a fait l'acquisition d'un dispositif de nettoyage de canisters et des conseils ont été apportés sur la mise en œuvre du dispositif de nettoyage des canisters et plus particulièrement d'une méthode de nettoyage des canisters permettant d'obtenir des canisters « nettoyés » avec une bonne qualité c'est à dire répondant aux critères de certification exigés par l'utilisateur. Il s'agit dans ce cas essentiellement de contacts téléphoniques.

Un dernier type d'action a consisté en la préparation de pièges de préconcentration permettant la mesure des 31 COV avec un volume de perçage supérieur à 600mL, c'est au total 16 pièges qui ont été préparés au cours de l'année 2006. En effet, la composition de ces pièges a été mise au point à l'EMD au cours de l'étude visant à permettre la mesure automatique des 31 COV visés dans la directive ozone et les pièges ne sont donc pas des produits standard de la gamme Perkin Elmer. Des pièges ont également été préparés en vue du dosage des BTEX à partir de l'échantillonnage de ces composés à l'aide de tube Radiello. Pour cette application, 7 pièges ont été préparés.

4 – CONCLUSION

La principale action qui a été menée dans le cadre de l'assistance technique à la mesure des COV a consisté à réaliser à réaliser la réception technique d'un analyseur de COV pour le réseau ESPOL de manière à évaluer un certain nombre de performances techniques de l'analyseur (répétabilité, linéarité, limite de détection...). Les composés visés sont les BTEX et le styrène.

Dans un premier temps, le volume de perçage a été vérifié afin de s'assurer qu'il n'y a pas un phénomène de perçage des composés visés lors de l'échantillonnage ce qui empêcherait une analyse quantitative. Pour vérifier ceci, différents volumes d'un mélange gazeux étalon ont été analysés et il a été constaté une bonne proportionnalité des aires des pics avec le volume échantillonné pour des volumes variant entre 60 et 260mL. Ceci indique donc qu'il n'y a pas de perçage pour les composés à partir de C₆ avec les conditions analytiques imposées pour l'analyseur testé.

La répétabilité de la réponse de l'analyseur a ensuite été établie grâce à des injections successives d'un même mélange gazeux étalon. Les résultats des mesures des aires mettent en évidence des coefficients de variation (CV) des aires pour l'ensemble des composés compris entre 1 et 2 %. A partir des mêmes analyses, la répétabilité des temps de rétention a été calculée. Cette répétabilité des temps de rétention est très bonne, le coefficient de variation est inférieur à 0,1 % quel que soit le composé.

L'étude de l'effet mémoire a mis en évidence que, suite à l'analyse d'un étalon à des concentrations de l'ordre de 75ppb, les teneurs des différents COV diminuent de manière d'autant plus rapide que la volatilité du composé est importante. Cependant, cet effet reste relativement sensible même après plusieurs injections d'air zéro.

La linéarité de la réponse de l'analyseur a été testée sur une gamme de concentration relativement large : de 0,3 à 100ppb pour chacun des composés testés. Il apparaît pour l'ensemble des COV visés une réponse linéaire du détecteur sur l'ensemble de la gamme de concentration étudiée.

Les limites de détection ont ensuite été établies. En utilisant la technique généralement admise pour les analyses chromatographiques qui est de considérer que la limite de détection correspond à un signal supérieur à trois fois le bruit de fond des limites de détection comprises entre 0,4 et $0,5 \,\mu g/m^3$ ont été déterminées. Comparativement à ce qui est généralement observé avec d'autres analyseurs automatiques de BTEX (limites de détection de l'ordre de 0,05 à 0,1 $\mu g/m^3$), il est à noter de manière générale des limites de détection relativement fortes. Pour le benzène, cette valeur est juste suffisante pour être conforme à la norme 14 662-3 qui impose que l'analyseur automatique doit être avoir une limite de détection supérieure à 0,5 $\mu g/m^3$.

L'étude des coélutions a été menée au travers de l'analyse d'une trentaine de composés supplémentaires. Compte tenu de la nature de la phase stationnaire de la colonne qui a été mise en place dans cet analyseur, il est possible de constater que les composés très peu polaires (tels que les alcanes) sont élués assez rapidement. Aucune coélution n'a été mise en évidence pour les composés visés. Seule une séparation partielle entre le styrène et le 2-éthyltoluène est observée.

L'analyse d'air ambiant au cours de deux durées de 2,5 jours a pu mettre en évidence plusieurs erreurs d'identification au cours de la seconde période d'observation. Ces résultats ont mis en évidence l'importance de la phase de validation des données lors de l'utilisation d'analyseurs automatiques mettant en jeu une technique de séparation chromatographique.

Des actions ont également été menées dans le cadre de l'assistance technique dans le domaine de la mesure des COV. Dans ce cadre, les principales actions menées ont été :

- préparation de canisters remplis d'un mélange gazeux étalon contenant à la fois les 31 COV précurseurs d'ozone mais aussi des COV toxiques chlorés de manière à réaliser le repérage des COV toxiques sur des chaînes analytiques dédiées en particulier à l'analyse de canisters,
- aide au diagnostic lorsque des problèmes techniques de fonctionnement des analyseurs sont observés ou lors de mise en place d'analyses plus spécifiques (analyse de tubes en mode off-line, mise en place de procédure de nettoyage des canisters),
- la préparation de pièges de préconcentration pour les analyseurs de COV Perkin Elmer.

ANNEXE

Document de référence de l'étude

MESURES :

POLLUANTS NON REGLEMENTES - COV

ETUDE N° 16 : MESURE DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS

EMD

Objectifs

- Aide technique pour le fonctionnement des analyseurs de COV (préparation de pièges de préconcentration, aide au diagnostic lors de résultats surprenants ...)
- Réception technique d'un analyseur de COV
- Etudier la possibilité de mesurer les COV toxiques chlorés à l'aide des échantillonneurs passifs utilisés par les BTX.

Travaux antérieurs et en cours

- Mise au point et tests sur le terrain de la mesure des COV précurseurs d'ozone tels que spécifiés en annexe VI de la directive européenne relative à l'ozone dans l'air ambiant
- Dans le cadre du programme ADEME de la surveillance des précurseurs de l'ozone, des analyseurs de COV ont été implantés dans quelques réseaux de surveillance de la qualité de l'air. L'EMD a mis son expérience au service de la formation et de l'assistance du personnel des réseaux. Suite à l'installation du matériel par le fournisseur.
- Une étude concernant la comparaison des méthodes de l'étalonnage des analyseurs de COV a été réalisée. Les différentes techniques d'étalonnage (coefficients de réponse pratiques ou « théoriques ») ont été étudiées afin d'apporter des éléments indispensables aux réseaux de surveillance qui sont équipés d'analyseurs de COV.
- Etudes LCSQA de 2002-2004 portant sur l'évaluation du tube Radiello pour la mesure des BTEX (estimation des paramètres métrologiques de la méthode, essais en chambre d'exposition et évaluation sur site)
- Essais d'évaluation complémentaires menés sur le tube Radiello pour la mesure du benzène effectués dans le cadre des activités du GT ''Incertitudes'' et du GT ''Surveillance du benzène''
- Etudes LCSQA de 2003 et 2004 sur la mise au point de la mesure en continu de COV toxiques (développement de la méthode et définition des conditions analytiques pour la quantification de 11 composés toxiques chlorés à l'aide de l'analyseur Perkin Elmer en mode on-line)

Travaux proposés

- Préparation de pièges de préconcentration pour les analyseurs de COV Perkin Elmer avec une périodicité d'environ 6 mois, aide au diagnostic lors de problèmes de fonctionnement des outils analytiques.
- Réalisation, à l'EMD, de la réception technique d'un analyseur de COV pour le réseau ESPOL de manière à évaluer un certain nombre de performances techniques de l'analyseur (répétabilité, linéarité, limite de détection...).
• Etude de faisabilité de la mesure des COV toxiques chlorés à l'aide du tube Radiello analysé par thermodésorption

Les composés visés sont les cinq composés chlorés de la liste de l'OMS (1,2-dichloroéthane, dichlorométhane, chloroéthylène, trichloroéthylène et tétrachloroéthylène) et quelques autres composés d'intérêt pour les AASQA (1,1,1-trichloroéthane, chlorobenzène et dichlorobenzène par ex., qui ont été détectés dans des canisters prélevés à proximité de sites industriels). Le programme d'évaluation prévu dans cette étude se basera sur les méthodes d'essai spécifiées dans la norme CEN 13528 (2003) relative à l'évaluation des performances d'un échantillonneur passif. Ce programme comprend une série d'essais à mener en laboratoire pour mettre au point et valider la méthode analytique, déterminer les paramètres métrologiques relatifs à la méthode d'échantillonnage passif (débits d'échantillonnage, limites de détection, valeurs des blancs et efficacité de désorption), définir les conditions de conservation des échantillons et estimer les effets des facteurs environnementaux sur les mesures du tube. Les résultats seront confrontés aux exigences de la norme pour les différents critères d'évaluation.

Le programme de travail est prévu sur deux ans.

La première année, l'évaluation débutera par :

- L'adaptation et la validation de la méthode analytique (droites d'étalonnage, limites de détection analytique et répétabilités analytiques)
- Les tests de conservation des cartouches avant et après l'exposition,
- La détermination des premiers paramètres métrologiques de la méthode d'échantillonnage passif :
- les efficacités de désorption,
- les limites de détection,
- les valeurs des blancs.

La deuxième année, l'évaluation se poursuivra par :

- La détermination des débits d'échantillonnage obtenus avec le capteur pour les composés organiques volatils visés (essais en chambre d'exposition dans des conditions standard),
- Les tests relatifs à la sélectivité du système analytique (co-élution d'interférents chimiques potentiels),
- Les essais en chambre d'exposition relatifs à l'influence des facteurs environnementaux (humidité, température, niveaux des concentrations) sur les débits d'échantillonnage,
- Les essais en chambre d'exposition sur l'influence du phénomène de rétrodiffusion sur les débits d'échantillonnage.

Collaborations

- AASQA.
- INERIS.
- MEDD, ADEME
- Fournisseurs d'étalons
- Fondation Salvatore Maugeri

Durée des travaux

- Un an pour les deux premiers points
- Deux ans pour le troisième point (COV toxiques chlorés)

Personnel en charge des travaux

- 200 h ingénieur équivalent temps plein : N.LOCOGE, A. TOMAS, H. PLAISANCE
- 200 h technicien équivalent temps plein : T.LEONARDIS, I.FRONVAL, L. DEPELCHIN