



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Utilisation du Turbomatrix / GC Perkin Elmer pour l'analyse de COV prélevés sur tubes

Premiers essais

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

Convention 41/2000

I. ZDANEVITCH

Direction des Risques Chroniques

Utilisation du Turbomatrix / GC Perkin Elmer pour l'analyse de COV prélevés sur tubes

Premiers essais

Laboratoire *Central de Surveillance*

de la Qualité de l'Air

Convention 41/2000

DECEMBRE 26 mars 2003

D. GUILLARD – I. ZDANEVITCH

Ce document comporte 48 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction		Vérification	Approbation
NOM	Isabelle ZDANEVITCH	Danièle GUILLARD	Rémi PERRET	Martine RAMEL
Qualité	Ingénieur de l'Unité Qualité de l'Air	Technicienne de l'Unité Qualité de l'Air	Responsable de l'Unité Qualité de l'Air	Responsable du LCSQA
Visa				

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ	5
2. INTRODUCTION	7
3. PROGRAMME D’ESSAIS	8
4. CONFIGURATION DES MATERIELS ET CONDITIONS OPERATOIRES	9
4.1 Configuration de la chaîne évaluée	9
4.2 Logiciels	10
4.3 Fluides	10
4.4 Tubes d’adsorbant	11
5. MISE EN ROUTE	14
6. DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE REPONSE ; ETALONNAGE	17
6.1 But de l’essai ; choix du mélange de référence	17
6.2 Déroulement de l’essai	18
6.3 Résultats	18
7. ANALYSE DE L’AIR DE DILUTION	21
8. REPETABILITE DU MODE ON-LINE SUR LE MELANGE DE TRAVAIL	23
8.1 Buts de l’essai	23
8.2 Réalisation de l’essai	23
8.3 Résultats	23
8.4 Conclusions	27
9. QUALIFICATION DES TUBES	27
9.1 Analyse des tubes neufs	27
9.2 Conditionnement	27
9.3 Importance du blanc de piège (« trap heat »)	27
9.4 Analyses d’air de zéro prélevé sur tubes	28
10. REPETABILITE DU PRELEVEMENT SUR TUBES DU MELANGE DE TRAVAIL – TAUX DE RECUPERATION	30
10.1 But de l’essai	30
10.2 Réalisation de l’essai	30
10.3 Résultats	30

10.4 Taux de récupération.....	33
10.5 Influence des blancs de tube	38
10.6 Temps de rétention.....	40
10.7 Conclusion de ces essais	40
11. ETUDE DE LA LINEARITE.....	42
11.1 But de l'essai.....	42
11.2 Résultats	42
11.3 Examen des écarts de linéarité	42
12. CONCLUSIONS. POURSUITE DE L'ETUDE	50
13. RÉFÉRENCES	51

1. RESUME

Plusieurs AASQA se sont équipées récemment de chaînes d'analyse de composés organiques volatils Perkin Elmer, qui comprennent un préconcentrateur-thermodésorbeur automatique et un passeur de tubes d'adsorbants, et un chromatographe en phase gazeuse à colonnes capillaires et détecteurs FID, ECD ou spectromètre de masse. Le préconcentrateur TURBOMATRIX, qui représente une génération plus récente du modèle ATD 400, est également capable de réaliser des prélèvements en direct ou mode on-line. Ce mode de fonctionnement a été largement étudié et validé par l'Ecole des Mines de Douai. En revanche, le mode désorption de tubes, sur cette nouvelle configuration, n'a pas fait l'objet d'évaluation approfondie. Nous avons donc proposé dans le cadre des travaux d'évaluations d'appareils du LCSQA, une étude de la récupération des composés organiques volatils piégés sur tube, en prenant le fonctionnement en mode on-line comme référence.

Le présent rapport donne les résultats d'une première série d'essais, réalisée entre fin novembre 2001 et fin février 2002, sur un appareil prêté par la société Perkin Elmer. La configuration du chromatographe (mode « multi-dimensionnel » à deux colonnes) permet l'analyse simultanée des COV légers (de 2 à 5 atomes de carbone) et lourds (de 6 à 12), les tubes à 3 zones d'adsorbant permettant quant à eux le piégeage de composés à partir de 3 atomes de carbone. Nous avons donc examiné la récupération de prélèvements d'un mélange de travail comprenant 34 COV entre 2 et 10 atomes de carbone, dans une gamme de concentrations individuelles allant de 1,3 à 10 ppbv. La répétabilité et la linéarité ont été examinées en mode on-line et sur des prélèvements sur tubes. Ces résultats nous ont donné accès aux taux de récupération des différents composés sur les tubes, par rapport au mode on-line.

Les répétabilités, qu'il s'agisse des temps de rétention ou des surfaces des pics chromatographiques, sont bonnes dans l'ensemble, bien que nous ayons eu à retraiter la majorité des chromatogrammes. En effet, l'attribution automatique des pics par le logiciel ne se faisait pas correctement, malgré des temps de rétention stables et des fenêtres d'intégration élargies. Ce phénomène ne semble pas se reproduire sur le nouvel appareil que nous avons acquis en remplacement de l'appareil prêté.

Les linéarités sont également correctes, mais nous n'avons examiné que 4 concentrations dans un domaine limité, de 1 à 10 ppbv environ. Les écarts de linéarité sont similaires en mode on-line et sur les tubes. Ils sont inférieurs à 3 % relatifs pour les composés légers (jusqu'à C4), et en général inférieurs à 6 % pour les composés lourds, avec des écarts plus importants pour le 1,2,3-triméthyl-benzène à la concentration la plus basse (1,3 ppbv).

En revanche, si les répétabilités sont –en général- à peine moins bonnes sur les tubes qu'en mode on-line, la récupération des composés prélevés sur les tubes n'est pas complète. Le taux de récupération par rapport à une analyse du même volume en mode on-line, est de :

- moins de 50 % pour les C2,
- environ 90 % pour les C3,
- de 80 à 90 % des C4 aux C7,
- 70 à 80 % pour les C8 et C9, aux concentrations les plus élevées (6 et 10 ppbv).

Les paramètres de thermodésorption primaire devront donc être affinés, si possible (nous avons utilisé les paramètres précisés par Perkin Elmer). Le calcul des concentrations des prélèvements sur tubes, à partir d'une calibration réalisée en mode on-line, est source d'une erreur de 20 à 30 % pour les composés les plus lourds. Cette erreur est d'autant plus importante :

- que la concentration est élevée,
- que le nombre de composés dans le mélange d'étalonnage est faible, impliquant l'utilisation de facteurs de réponse théoriques pour les composés non étalonnés.

De plus, certains tubes présentent des anomalies au niveau des dimensions, ou du piégeage des composés les plus légers, montrant une composition en adsorbants non conforme. Le contrôle qualité des tubes à réception est donc très important.

2. INTRODUCTION

Depuis la fin de l'année 2000, certaines AASQA se sont équipées de chaînes d'analyse de composés organiques volatils, de la marque Perkin Elmer, constituées par un appareil comprenant un thermodésorbeur automatique et un piège de préconcentration, le Turbomatrix (génération suivante des appareils ATD 50 et ATD 400), et un chromatographe en phase gazeuse (Autosystem GC), à une ou deux colonnes, avec un ou des détecteurs FID, ECD, spectromètre de masse Turbomass. Ces appareils, selon leur configuration et leur mode de fonctionnement, peuvent soit travailler en mode d'introduction directe « on-line », permettant le dosage d'un certain nombre de COV en continu ou l'analyse de prélèvements en canisters, soit la thermodésorption de prélèvements sur tubes, actifs ou passifs. La configuration du chromatographe en double colonne permet l'analyse simultanée des composés de 2 à 10 atomes de carbone, donc typiquement l'application pour la surveillance des précurseurs de l'ozone, alors que le fonctionnement en simple colonne (obligatoire avec le spectromètre de masse) donne accès à des composés plus complexes, comme les hydrocarbures chlorés ou autres toxiques des listes de l'OMS ou de l'US EPA (TO 14 et TO 17). Les associations ont connu divers problèmes lors de l'installation de ces appareils [1].

Dans le cadre du LCSQA, l'Ecole des Mines de Douai a travaillé depuis de nombreuses années à la validation des analyseurs automatiques et préconcentrateurs du type TCT CHROMPACK ou ATD 400 PERKIN ELMER [2]. L'INERIS avait pour sa part largement étudié et étudie encore, le prélèvement tant sur tubes actifs que passifs, des BTX et d'autres hydrocarbures, avec une extraction par thermodésorption, principalement par ATD 400. Celle-ci est préférable à la désorption par solvant, utilisée pour les prélèvements sur charbon actif, parce qu'elle est moins nocive pour l'environnement (le solvant employé étant généralement du disulfure de carbone, toxique) et parce que le tube d'adsorbant est réutilisable de nombreuses fois, au contraire du charbon actif qui après désorption doit être recyclé. Nous avons donc proposé dans le cadre du LCSQA, de valider le fonctionnement de la nouvelle génération de l'appareil Perkin Elmer Turbomatrix, pour l'analyse de tubes actifs et passifs, et en particulier de comparer la récupération de l'échantillon par rapport au mode d'introduction on-line, supposé validé.

Contrairement au déroulement d'une évaluation classique d'analyseur en continu (exemples : analyseurs d'ozone, d'oxydes d'azote, d'ammoniac) qui était effectuée jusqu'à fin 2001 selon la norme NF X 20-300, l'évaluation d'une chaîne analytique complexe telle que celle-ci englobe un nombre d'essais tel que le programme n'est pas réalisable dans un laps de temps de quelques mois : voir la première ébauche de programme, telle qu'elle a été envoyée à Perkin Elmer par le MATE, en annexe A. Aussi, à la demande du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, le constructeur, Perkin Elmer, a prêté un appareil complet : Turbomatrix, chromatographe en phase gazeuse avec deux colonnes, double FID, PC et logiciels de pilotage et d'acquisition, pour une durée de 6 mois, les essais non effectués dans cette période seraient à effectuer sur un appareil acquis par l'INERIS. Ainsi, nous avons eu un prêt, de mai 2001 à février 2002 (l'appareil n'ayant fonctionné en réalité que de novembre 2001 à février 2002), l'appareil acquis par l'INERIS pour la suite des essais venant le remplacer fin février 2002.

Nous devons signaler que certains essais de la norme NF X 20-300 ne sont pas pertinents sur ce type d'appareil : par exemple, la détermination du temps de réponse.

La construction du programme a tenu compte des travaux déjà réalisés par l'EMD. En particulier, le programme d'essais à réaliser par l'INERIS en 2001 a été validé lors d'une réunion le 12 avril 2001, en présence de l'EMD et de Perkin Elmer (voir le projet de programme en annexe B). Les variations par rapport à ce programme sont principalement dues au manque de temps, puisque le démarrage de ce type d'appareil peut être très long, et nous avons rencontré les mêmes difficultés que certaines des AASQA.

3. PROGRAMME D'ESSAIS

Par rapport au programme initialement prévu, qui est reproduit en annexe B, nous avons réalisé les principaux essais, à savoir :

- 1) Installation de l'appareil, mise en route, démarrage de l'analyse et de l'extraction des échantillons : utilisation des paramètres d'analyse et de thermodésorption préconisés et réglés par Perkin Elmer. (points 1 à 3 du programme initial)
- 2) Séparation des pics, répétabilité et détermination des temps de rétention et des coefficients de réponse, sur un prélèvement de 600 ml d'un mélange étalon de 30 COV dans une gamme de concentrations comprises entre 1 et 10 ppbv, fourni par le National Physical Laboratory. Les données concernant ce mélange sont fournies en annexe C.
- 3) Mise au point d'un mélange de travail, réalisé à partir d'une bouteille de 34 COV à 1 ppmv, diluée par un prédilueur-dilueur à buses soniques à 16 points : répétitions de prélèvements de 600 ml puis de 1 l, en mode on-line. Vérification de la séparation et des temps de rétention des pics. Au passage, la qualité du blanc (pureté de l'air de dilution) a été vérifiée. Les concentrations du mélange à 1 ppmv ont pu être vérifiées par rapport au mélange NPL.
- 4) Essais sur des tubes d'adsorbants à 3 zones : vérification de la qualité des tubes, du taux de récupération des composés par rapport au mode on-line, soit :
 - vérification des dimensions des tubes,
 - conditionnement des tubes, vérification du blanc,
 - prélèvements actifs (par pompage) de 1 l du mélange de travail.
- 5) Première partie de l'étude de la linéarité : on a travaillé à partir de la dilution la plus faible du mélange de travail (soit 10 ppbv), et on a effectué des essais à 4 concentrations entre 1 et 10 ppbv, en prélevant toujours un volume d'un litre, et ce, au moins 6 fois, en mode on-line et sur les tubes actifs.
- 6) On a régulièrement effectué des chauffages de pièges (« trap heat »), afin de vérifier le blanc de piège, avant chaque série d'essais.

- 7) Le point qui n'a pas été abordé faute de temps, est la poursuite de la linéarité, avec la concentration la plus élevée du mélange de travail (soit 10 ppbv), avec des volumes prélevés de plus en plus importants, de façon à augmenter la quantité de matière analysée. On peut ainsi déterminer le volume de perçage pour le piège, et pour les tubes.

4. CONFIGURATION DES MATERIELS ET CONDITIONS OPERATOIRES

Nous décrivons ici l'ensemble des conditions et paramètres utilisés pour l'ensemble des essais. Lorsque pour un essai, des conditions ou paramètres particuliers ont été mis en œuvre, cela est précisé dans le paragraphe relatif à l'essai.

4.1 CONFIGURATION DE LA CHAINE EVALUEE

Le matériel prêté par Perkin Elmer se composait des éléments suivants :

- Un préconcentrateur-thermodésorbeur automatique Turbomatrix (voir schéma de principe en Figure 1), avec un carrousel supportant 50 tubes, et mode d'introduction directe. Le piège-préconcentrateur fourni par Perkin Elmer, est constitué de Carbotrap B et de Carbosieve S III comme ceux réalisés à l'attention des AASQA par l'Ecole des Mines de Douai, mais dans des proportions qui peuvent être légèrement différentes. Ce piège est refroidi par effet Peltier à -30°C lors de la phase de préconcentration et chauffé de façon très rapide, à 40° par seconde, pour réaliser l'introduction flash en tête de colonne. Le Turbomatrix prêté par Perkin ELMER (n° série M41 L 01012117) était neuf. Il comportait les 4 options suivantes :
 - introduction directe (mode « on-line ») qui permet de prélever l'air ambiant ou d'analyser des prélèvements par canisters,
 - introduction d'échantillons prélevés sur tubes actifs ou passifs, par désorption primaire du tube,
 - introduction directe et séparée d'un mélange étalon (port « standard inject. »),
 - possibilité de chauffer le piège seul sous courant d'hélium (désorption secondaire) : mode « trap heat » permettant de vérifier le blanc du piège.
- Un chromatographe en phase gazeuse à deux colonnes et deux détecteurs à ionisation de flamme, avec un système « multi-dimensionnel » qui a déjà été étudié et validé par l'Ecole des Mines de Douai (réf. 2). Ce système permet d'analyser simultanément les composés légers et les plus lourds, sur deux colonnes adaptées. Le chromatographe (n° série 610 N 006 28 01) était un appareil de démonstration prêté par le Centre de Développement aux Etats-Unis, qui fonctionnait donc en 110 V, et qui a dû être modifié par Perkin Elmer France pour fonctionner en 230 V. Les colonnes utilisées sont les suivantes :
 - pour les COV légers, canal B du chromatographe : colonne alumino-plot référence CP $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$: $50\text{ m}\times 0,32\text{ mm}\times 5\text{ }\mu\text{m}$
 - pour les COV lourds, canal A du chromatographe : colonne SGE en silice fondue, film de méthyl-silicone, référence 50QC2/BP1, $50\text{ m}\times 0,22\text{ mm}\times 1\text{ }\mu\text{m}$

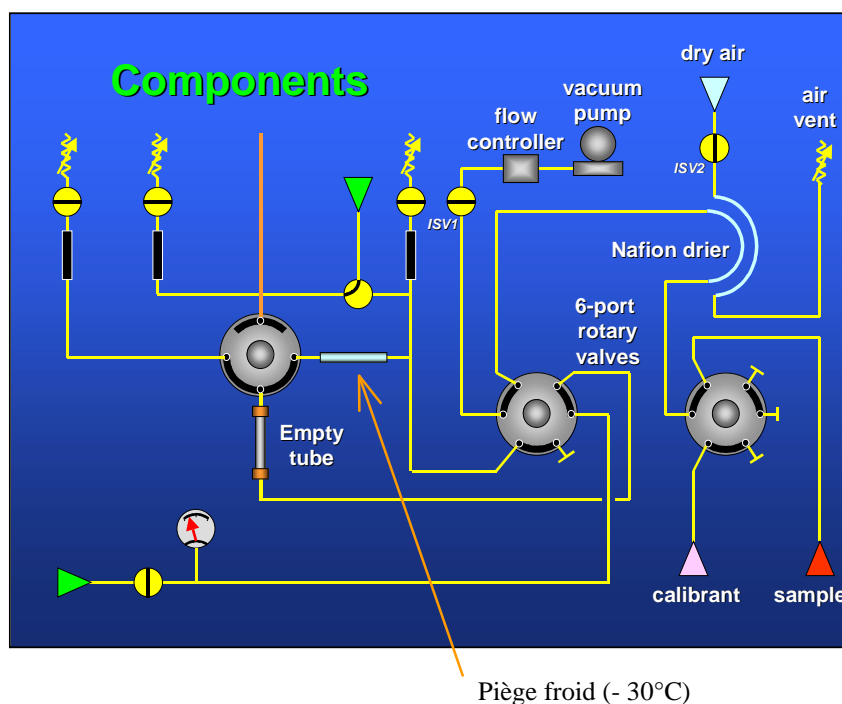


Figure 1 : schéma du thermodésorbeur Turbomatrix (mode on-line)

4.2 LOGICIELS

Les deux logiciels sont pilotés par le même PC, qui communique à la fois avec le thermodésorbeur et le chromatographe.

Pilotage du thermodésorbeur : logiciel Turbomatrix sous Windows NT, version 1.0

Pilotage du GC, acquisition des spectres et calcul des concentrations : logiciel Turbochrom WorkStation sous Windows NT, version 6.12.

Firm ware Turbomatrix 1.63 puis 1.84

4.3 FLUIDES

4.3.1 Gaz alimentant le Turbomatrix et le chromatographe

- Air : comme pour les appareils généralement installés dans les AASQA, l'air alimentant le Turbomatrix et la flamme des FID est fourni par un compresseur – épurateur Domnic Hunter, fourni par Perkin Elmer en même temps que l'appareil. Cet air est fourni à une pression de 6 bars et sert à l'hydraulique du thermodésorbeur et à alimenter la flamme des FID. L'air passe sur une cartouche desséchante et alimente une membrane Nafion dont le rôle est de sécher le flux de prélèvement sur le mode on-line.
- Hélium : utilisé comme gaz vecteur, à la fois dans le thermodésorbeur (désorption primaire des tubes, transport des composés à analyser vers le piège, désorption du piège) et pour les deux colonnes ainsi que pour la contre-pression (« mid-point pressure ») qui s'exerce en sortie de première colonne, pour envoyer les composés

légers dans la deuxième colonne. Fourni par Messer France, il est de qualité 6.0 soit de pureté > 99,9999 %.

- Hydrogène : il alimente les flammes des deux chromatographes. Il est fourni par une bouteille de qualité N55 soit 99,9995 %.
- Le mélange de travail est dilué entre 100 et 1000 fois. Les essais réalisés devront donc tenir compte, s'il y a lieu, de la qualité du diluant : l'air de zéro réalisé à partir de l'air du réseau de l'INERIS, purifié par un purificateur Whatman.

4.3.2 Mélanges de gaz : étalons et mélange de travail

4.3.2.1 Mélange étalon :

Il s'agit d'un mélange réalisé par le National Physical Laboratory (Teddington, UK), comprenant 30 COV de 2 à 8 atomes de carbone, dans des concentrations de 1 à 10 ppbv. Ce mélange a été élaboré par le NPL lors du projet européen d'intercomparaison AMOHA (« Accurate Measurement Of Hydrocarbons in Air »), et le nombre de bouteilles préparées, leurs durées d'utilisation ainsi que le nombre d'analyses effectuées sur ce mélange permet au NPL de garantir la concentration initiale de chaque composant à 2 % relatifs près. Le certificat d'analyse est fourni en annexe C. Différents fournisseurs possibles de mélanges de COV sont cités en annexe.

4.3.2.2 Mélange de travail :

Il est réalisé à partir d'une bouteille d'un mélange de 34 COV à haute concentration (1 ppmv), fournie par Air Liquide. La composition, garantie à 10 % près, et le certificat d'analyse correspondant, sont reportés en annexe D. Ce mélange est dilué par de l'air du réseau INERIS purifié à l'aide d'un dilueur LNI à buses soniques à 16 points (le tableau de dilution est fourni en annexe D). Les concentrations ainsi atteintes vont de environ 1 à 10 ppbv.

4.4 TUBES D'ADSORBANT

4.4.1 Composition

En fonction des composés à prélever, différents types d'adsorbants peuvent être choisis [3], [4]. Nous avons acquis chez Perkin Elmer une trentaine de tubes pour prélèvement actif de composés de 3 à 10 atomes de carbone, dénommés « Carbotrap 300 », et comportant 3 lits d'adsorbants [5] : Carbopack C (préconisé pour les composés de 8 à 16 atomes de carbone), Carbopack B (C5 à C14), Carbosieve S III (C3 et C4, halogénés volatils et fréons). Le chargement des tubes en adsorbant, ainsi que le premier conditionnement, est réalisé par Supelco. Perkin Elmer ne fait que distribuer ces tubes. Les diamètres extérieurs des tubes en acier sont de 6,35 mm (¼ de pouce), et chaque tube porte un numéro d'identification unique, gravé. Les tubes sont fermés par bouchons de type Swagelock en laiton, avec des férules en Téflon. La fiche technique des tubes est reportée en annexe D. Pour l'analyse, les bouchons Swagelock sont remplacés par des bouchons spécifiques en deux parties, également en laiton, avec une férule en Téflon, et qui sont pris par les mâchoires de l'automate. Le serrage de ces bouchons est critique (voir le paragraphe contrôle). Perkin Elmer indique une étanchéité de plusieurs semaines avec ces bouchons.

Ce paramètre n'a pu être examiné faute de temps, mais sera étudié par la suite. Perkin Elmer nous a indiqué que ce type de bouchon serait probablement changé en 2002 pour être remplacé par des bouchons en Téflon, en une seule pièce, avec joints, comme ceux utilisés sur les ATD400.

Les deux premiers adsorbants sont des noirs de carbone graphitisés, de porosité et surface spécifique différentes. Les dénominations « Carbotrap » et « Carbopack » sont sensiblement équivalentes, il s'agit du même type d'adsorbant, mais de granulométries différentes. Le Carbopack C/Carbotrap C a une surface spécifique de 12 m²/g, le Carbotrap/Carbopack B une surface de 100 m²/g. Ces deux adsorbants sont plutôt hydrophobes, et aucune précaution particulière n'est nécessaire contre l'humidité, pour des humidités relatives inférieures à 65 % des températures inférieures à 30 °C, et des volumes prélevés jusqu'à deux litres [6]. En cas d'humidités plus importantes, le document Perkin Elmer préconise de descendre le volume prélevé à 0,5 litre. Le Carbosieve SIII est un tamis moléculaire de carbone, de surface spécifique 1000 m²/g, et qui est plus hydrophile que les noirs de carbone graphitisés. L'humidité pose donc un problème sur ce type d'adsorbant. Plusieurs méthodes permettent de limiter les problèmes dus à l'humidité :

- la limitation du volume prélevé à 1, voire à 0,5 litre [3], [7],
- une purge sèche à l'hélium ou à l'azote ultra-purs, le balayage pouvant être effectué sur le tube en dehors du désorbeur, ou directement sur le Turbomatrix en utilisant par exemple la boucle de standard interne (indication fournie par Perkin Elmer et l'ASPA)

4.4.2 Contrôle des tubes

Des différences dans le diamètre des tubes peuvent poser un problème au niveau de la mise en place des bouchons pour l'analyse et de leur manipulation par le bras du thermodésorbeur. Nous avons donc mesuré les diamètres de tous les tubes, aux deux extrémités, et à 15 mm de celles-ci. Les résultats sont reportés en Tableau 1. La dispersion dans ces diamètres fait que d'un tube à l'autre, les bouchons ne tiennent pas aussi bien. S'ils sont trop serrés, les mâchoires du bras ne peuvent pas les enlever, et s'ils sont trop lâches, l'étanchéité n'est pas assurée ; de plus, ils peuvent tomber au cours des manipulations par le robot. Dans tous les cas, le thermodésorbeur peut se bloquer. Nous n'avons donc pas utilisé tous les tubes, mais seulement ceux dont les dimensions étaient proches.

Avant utilisation, bien qu'ils soient donnés comme prêts à l'emploi, les tubes ont été désorbés une première fois sous hélium, d'une demi-heure à deux heures, avec des températures allant de 300 à 350 °C. Le blanc de tubes était ensuite vérifié par analyse. La désorption pendant deux heures ne procure pas un meilleur blanc que celle d'une demi-heure (ce qui pourrait être différent si les tubes étaient utilisés en zone très polluée).


Nous avons également remarqué à l'usage que de la poussière d'adsorbant tombe parfois des tubes ; une partie de ces particules peut aller se déposer sur les filtres qui se trouvent de part et d'autre du logement du tube échantillon sur le thermodésorbeur. Ces filtres sont donc à changer régulièrement (ce phénomène ne se produit pas en mode on-line).

MESURE DE DIMENSION DES TUBES

Tubes SUPELCO / Perkin Elmer

CAT. N° 25050 / PE N° N930-7000

LES TUBES 1 A 9 DU CARROUSEL SONT D'UNE ETANCHEITE DOUTEUSE		mesure n°1 en mm	mesure n°2 en mm	mesure n°3 en mm	mesure n°4 en mm
n° tube	n° carrousel				
15232	1	6.34	6.34	6.34	6.34
9350	2	6.35	6.35	6.36	6.36
10510	3	6.35	6.35	6.36	6.36
9632	4	6.36	6.36	6.35	6.35
9991	5	6.35	6.35	6.37	6.37
10127	6	6.35	6.35	6.35	6.35
9717	7	6.36	6.36	6.37	6.37
9297	8	6.35	6.35	6.35	6.35
10692	9	6.35	6.35	6.35	6.35
9347	10	6.35	6.35	6.35	6.35
9474	11	6.35	6.35	6.36	6.36
9404	12	6.36	6.35	6.36	6.36
9771	13	6.36	6.35	6.36	6.35
9730	14	6.35	6.34	6.35	6.34
9746	15	6.36	6.36	6.35	6.35
9758	16	6.35	6.35	6.35	6.36
15187	17	6.34	6.34	6.34	6.35
9718	18	6.36	6.35	6.35	6.36
11081	19	6.34	6.33	6.34	6.34
14863	20	6.36	6.36	6.36	6.36
10031	21	6.37	6.37	6.37	6.36
15087	22	6.36	6.36	6.37	6.37
10636	23	6.36	6.36	6.36	6.36
11847	24	6.36	6.37	6.37	6.37
9425	25	6.36	6.36	6.36	6.36
10247	26	6.35	6.36	6.36	6.35
9310	27	6.35	6.35	6.36	6.36
15057	28	6.35	6.36	6.36	6.36
11031	29	6.36	6.36	6.36	6.36
9384	30	6.36	6.37	6.36	6.37

Tube online A91332 → 6.38 6.37 6.37 6.38
 - des mesures sont effectuées au pied à coulisse ou lecture digitale
 - mesure 1: sommet du tube. côté 2 traits: 
 - mesure 2: faite entre les 2 traits
 - mesure 3: sommet du tube - bout sans trait
 - mesure 4: faite à ± 1,5cm de la mesure 3.

DRC AIRE DGu le05/10/01

Tableau 1 : dimensions des tubes 3 zones Perkin Elmer

4.4.3 Réalisation des prélèvements actifs

La Figure 2 représente le principe du prélèvement : une pompe Gilian à petit débit (maximum 750 ml/min) est connectée à la sortie du tube. La sortie de la pompe est reliée à un compteur à gaz à film d'eau afin de vérifier le volume prélevé. Sur le terrain, en général on n'utilise que la calibration de la pompe Gilian, effectuée avant chaque campagne, et vérifiée au retour. Le débit de prélèvement a été fixé à 100 ml/min, pour un volume d'un litre, soit 10 minutes pour chaque prélèvement. Les débits sur de tels tubes peuvent être compris entre 20 et 200 ml/minute.

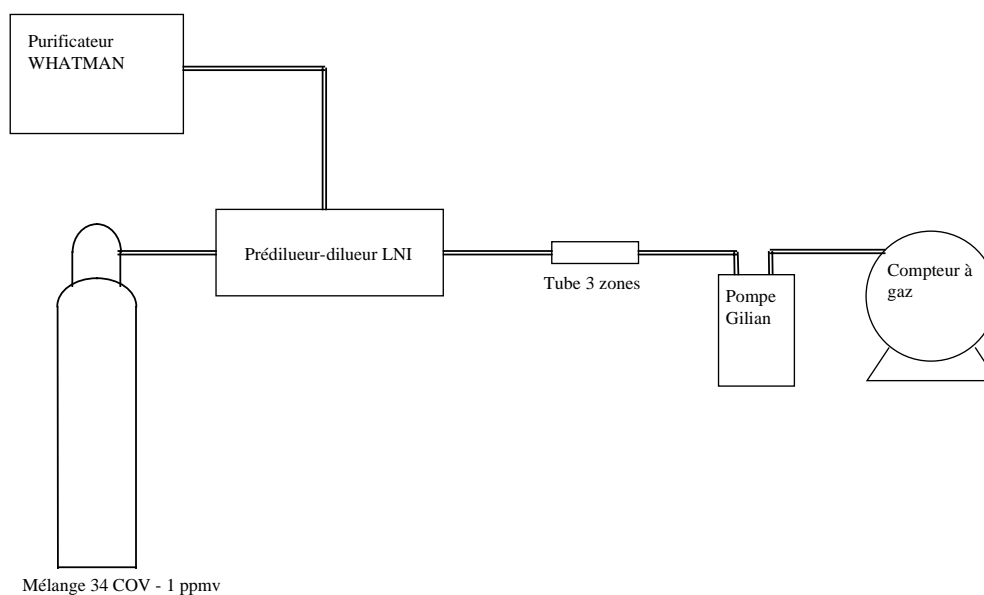


Figure 2 : principe du prélèvement du mélange de travail sur tube d'adsorbant

5. MISE EN ROUTE

L'appareil a été livré et mis en route fin mai 2001, avec une première formation au fonctionnement réalisée sur 2 jours en juin 2001. La mise en route proprement dite a duré de début septembre à fin novembre 2001.

Les principales difficultés que nous avons eu à résoudre, avec l'aide de Perkin Elmer, ont été les suivantes :

- 1) Problèmes de logiciel de pilotage du thermodésorbteur : la première version du logiciel, fournie avec l'appareil, occasionnait de nombreux défauts et dysfonctionnements du bras. La nouvelle version a été installée pour la première fois en France à l'INERIS, le 16 octobre 2001. Les problèmes rencontrés avec la première version concernaient principalement le non – retour du tube sur le carrousel après l'analyse, et des mauvaises prises (tube 2 au lieu du tube 1). Il est à noter que des dysfonctionnements du bras peuvent se produire si la pression d'air comprimé est insuffisante (6 bars).
- 2) Problèmes fluidiques, sur la ligne de purification du gaz vecteur, sur la pompe servant à réaliser le prélèvement on-line. Enfin, un décalage de 4 psi s'est produit entre les deux capteurs de pression, ce qui empêche tout fonctionnement de l'appareil.

L'équilibrage de la pression de basculement entre colonnes (le « mid-point pressure ») et le laps de temps pour ce basculement ont été réglés de façon à optimiser la séparation des pics. Les répétitions des injections du mélange de référence (la bouteille NPL de 30 COV) avaient néanmoins été réalisées avant cette intervention. Suite à cette intervention, certains composés qui étaient élués sur la première colonne (la DB1 pour les produits lourds) se sont trouvés élués sur la colonne alumino-plot : c'est le cas des 2 et 3-méthyl-pentane. Les chromatogrammes suivants sont reportés : en Figure 3, les 30 composés légers et lourds du mélange NPL (volume prélevé, 600 ml), en Figure 4, les 34 composés du mélange de travail de l'Air Liquide, dilué 100 fois, soit à environ 10 ppbv (volume prélevé : 1 litre).

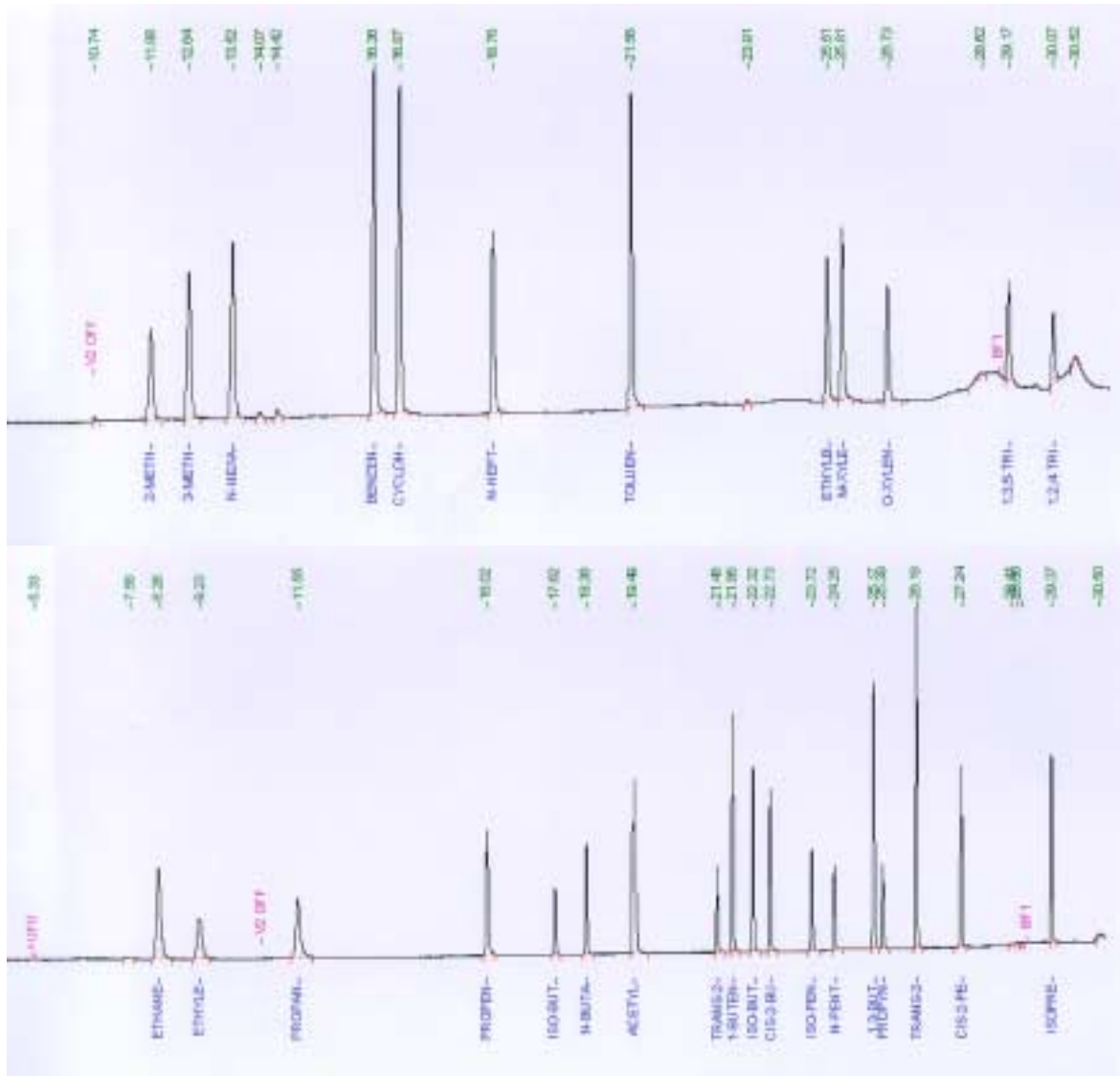


Figure 3 : chromatogrammes du mélange NPL (600 ml)

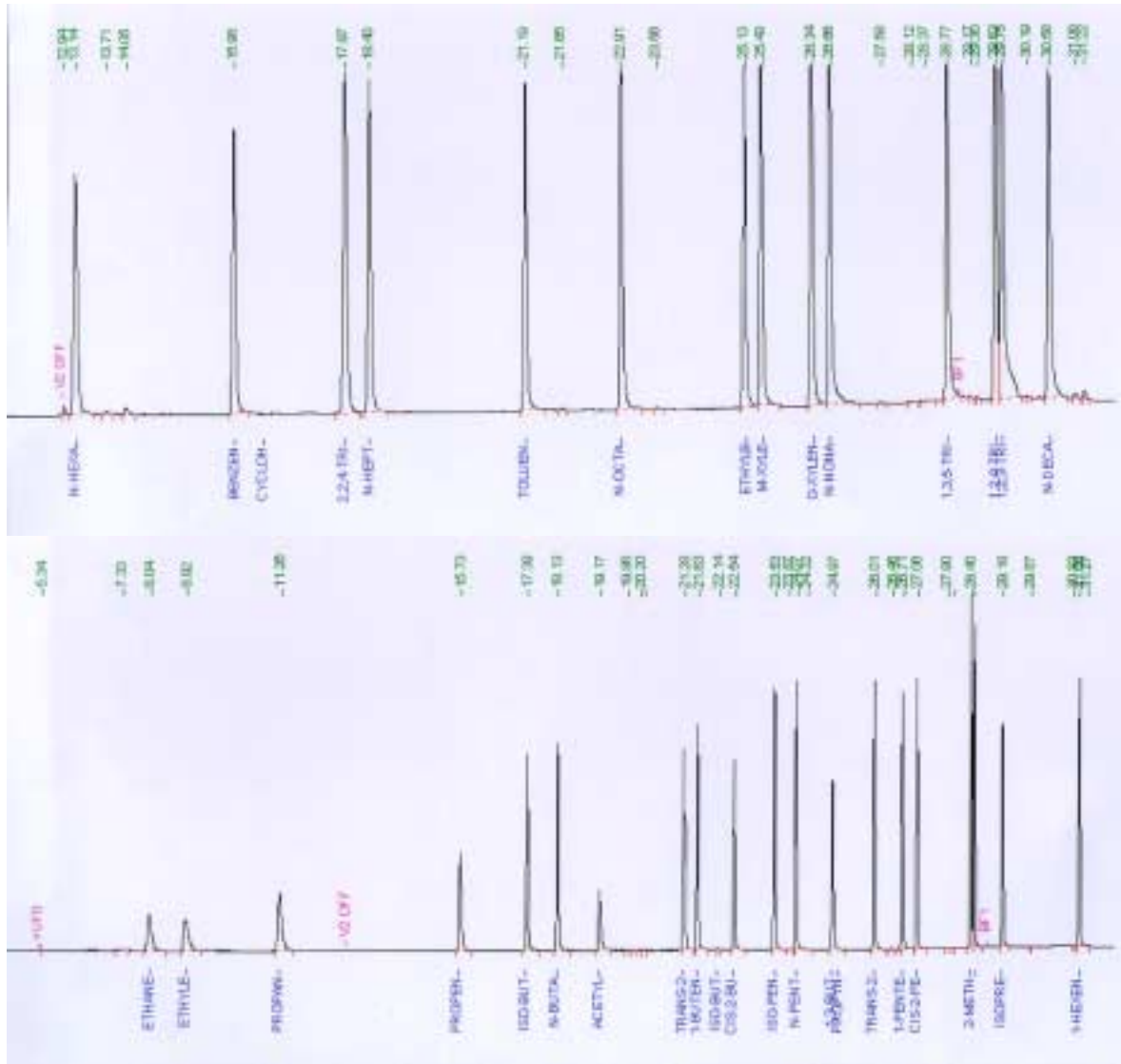


Figure 4 : chromatogrammes du mélange de travail dilué (1 litre)

6. DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE REPONSE ; ETALONNAGE

6.1 BUT DE L'ESSAI ; CHOIX DU MELANGE DE REFERENCE

il s'agit de déterminer la valeur de la réponse du FID pour chacun des composés séparés, en fonction d'une quantité de composé déterminée, de façon à calculer ensuite, pour chaque échantillon, la quantité analysée pour les différents composés présents. Cette quantité analysée, rapportée au volume d'air prélevé, permet de déterminer la concentration de chacun des COV. Ces coefficients de réponse peuvent être établis de plusieurs manières : on peut soit injecter une quantité connue d'un ou de quelques COV, et calculer la réponse théorique des autres composés, en utilisant les facteurs de réponse théorique des FID aux différentes familles d'hydrocarbures, soit injecter une quantité connue d'un mélange le plus complet possible des COV que l'on souhaite analyser. On peut

- pour les composés liquides à température ambiante, par injection sur un tube, d'un volume précis d'une solution étalon comprenant un ou plusieurs composés dilués dans un solvant qui sera bien séparé des composés à analyser (en général du méthanol),
- pour les composés gazeux, par piégeage sur tube ou introduction directe par le mode on-line, d'un volume d'air ou d'azote dans lequel les composés à étalonner sont dilués. Il peut s'agir d'un mélange certifié Cofrac, par exemple de propane ou de butane, ou de mélanges à plusieurs composés (par exemple, un mélange de butènes et butadiène à 10 ppmv)...
- pour les mélanges les plus complets, à partir d'une bouteille comprimée d'un mélange gazeux à basse concentration (ppmv ou ppbv) : dans ces gammes de concentrations, les composés les plus lourds, au moins jusqu'au dodécane, se trouvent en phase vapeur. Une seule injection permet d'étalonner une trentaine de composés. Pour les composés qui ne figurent tout de même pas dans le mélange, le facteur de réponse théorique sera plus proche de la réalité en considérant le composé présent dans le mélange le plus voisin du composé absent. Par exemple, ce type de mélange ne comprend pas toujours les trois isomères du triméthyl-benzène ; les coefficients de réponse de chacun de ces trois isomères peuvent être considérés comme identiques.
- Les matériaux de référence utilisés pour les deux premières méthodes sont moins onéreux qu'un mélange de gaz à 30 composés, et sont également plus rapides à approvisionner, mais les incertitudes sur les facteurs de réponse des composés absents augmentent l'incertitude sur la mesure, ce qui peut poser un problème lorsque l'on cherche à analyser des composés dans des concentrations ambiantes de l'ordre de la ppbv. Nous avons donc utilisé la méthode du mélange gazeux à 30 composés, dans une gamme de concentrations inférieures à 10 ppbv.

6.2 DEROULEMENT DE L'ESSAI

Nous avons procédé à des répétitions d'injections de ce mélange de référence, directement de la sortie du détendeur à double étage vers l'entrée « standard injection » du thermodésorbeur. Le volume prélevé est de 600 ml, comme préconisé par l'Ecole des Mines de Douai (référence 2) pour éviter la rupture sur le piège, de l'acétylène.

Conditions opératoires :

Turbomatrix

- Prélèvement on-line, donc à travers un tube vide
- Option « standard inject » (prélèvement du gaz à travers le port « calibration »)
- Cycle : 38 minutes
- Piège froid : 2 zones (Carbotrap, Carbosieve SIII) fourni par Perkin Elmer
- Test de fuite 36,2 psi (pression du Turbomatrix)
- Prélèvement on-line : 20 ml/min pendant 30 minutes (soit 0,6 l) ; piège à - 30 °C
- Température de la vanne : 200 °C
- Purge : 1 minute
- Désorption du piège : 10 minutes
- Température du piège : de -30 à + 300 °C à 40 °/sec
- Température de la ligne de transfert : 200 °C
- Inlet split : non
- Outlet split : 4,5 ml/min
- Débit d'air sur la membrane Nafion : environ 200 ml/min (10 fois le débit de prélèvement)
- Désorption des tubes : 250 °C, 10 minutes

Autosystem GC

- Equipement : 2 colonnes, 2 détecteurs à ionisation de flamme
- Programme de température du four :
45 °C (10 minutes) → 170 °C à 7,5 °/min → 200 °C à 15 °/min, 200 °C (10 minutes)
- Temps de basculement entre les deux colonnes : 10,2 minutes ; contre-pression 16,2 psi
- Détecteurs FID : température = 250 °C, débits d'air = 450 ml/min, H₂ = 45 ml/min

6.3 RESULTATS

Les premiers résultats (voir Tableau 2) ont été obtenus fin novembre 2001 : les 2 et 3-méthylpentane, qui étaient élués et séparés sur la colonne BP1 ont ensuite été détectés sur l'alumino-plot. Néanmoins, les temps de rétention étaient stables (écart-type ≤ 0,2 %) et les surfaces de pics avaient une reproductibilité correcte : écart-type < 4 % pour tous les composés, sauf pour le 1,3,5 et le 1,2,4-triméthylbenzène, un peu plus dispersés (s ≈ 9 et 13 % respectivement).

Composé	Concentration déterminée par NPL, ppbv	Temps rétentions		Surfaces	
		Moyennes	Ecart-types%	Moyennes	Ecart-types%
ethane	6,82	8,27	0,1	40406	0,99
ethylene	3,56	9,23	0,07	20120	2,15
propane	3,03	11,55	0,09	26561	1,22
propene	3,42	16,01	0,17	29028	1,94
iso-butane	1	17,62	0,11	11892	1,45
n-butane	1,58	18,35	0,11	18922	1
acetylene	7,56	19,47	0,21	44416	1,19
trans-2-butene	1,13	21,48	0,12	13931	1,39
1-butene	3,34	21,83	0,13	39383	1,48
iso-butene	3,37	22,31	0,12	29978	0,69
cis-2-butene	2,24	22,72	0,12	26467	1,41
iso-pentane	1,16	23,71	0,09	17111	1,28
n-pentane	0,93	24,25	0,09	13692	1
1,3-butadiene	4,54	25,16	0,12	49422	1,13
propyne	2,11	25,37	0,15	15840	1,53
trans-2-pentene	3,89	26,18	0,1	56504	1,14
cis-2-pentene	2	27,24	0,09	28470	1,38
isoprene	2,44	29,36	0,09	31286	1,47
2-methylpentane	1,49	11,9	0,14	24829	1,37
3-methylpentane	2,31	12,66	0,13	39213	1,25
n-hexane	2,62	13,54	0,12	43691	1,44
benzene	4,49	16,38	0,1	74596	2,65
cyclohexane	3,97	16,89	0,1	67309	1,19
n-heptane	2,02	18,77	0,09	37664	1,95
toluene	3,47	21,57	0,09	61526	2,29
ethylbenzene	1,42	25,53	0,08	27858	3,29
m-xylene	1,76	25,83	0,08	33586	3,63
o-xylene	1,16	26,74	0,07	21998	3,33
1,3,5-trimethylbenzene	1,04	29,18	0,07	19413	8,45
1,2,4-trimethylbenzene	0,89	30,08	0,07	14475	12,84

Tableau 2 : moyennes sur 10 injections (600 ml) du mélange NPL

Facteurs de réponse : ils sont obtenus en divisant l'aire de pic par la masse de composé injecté, considérée comme soit la masse totale, soit la masse de carbone seulement. Cette dernière expression permet de s'affranchir du nombre variables d'atomes d'hydrogènes selon la famille de molécules. Ces facteurs de réponse, en unités d'aire de pic par ng de composé ou de carbone, permettent ensuite de calculer la masse de composés analysés pour tout échantillon. Dans une famille de composés, le facteur de réponse doit être similaire. Nous donnons en Tableau 3 et en Figure 5 les résultats pour le mélange NPL.

Composé	Nb atomes C	Surface par ng C
ethane	2	9883
ethylene	2	9428
acétylène	2	9800
propane	3	9748
propène	3	9439
propylène	3	8337
iso-butane	4	9918
n-butane	4	10012
trans-2-butene	4	10319
1-butene	4	9846
iso-butene	4	7420
cis-2-butene	4	9839
1,3-butadiene	4	7268
iso-pentane	5	9834
n-pentane	5	9850
trans-2-pentene	5	9692
cis-2-pentene	5	9498
isoprène	5	8555
2-methylpentane	5	9266
3-methylpentane	5	9439
n-hexane	6	9273
benzène	6	9238
cyclohexane	6	9427
n-heptane	7	8886
toluène	7	8451
ethylbenzene	7	8181
m-xylene	7	7959
o-xylene	7	7913
1,3,5-trimethylbenzene	8	6909
1,2,4-trimethylbenzene	8	6031

Tableau 3 : facteurs de réponse, par ng de carbone, pour les 30 COV du mélange NPL

On constate en réalité que certains composés ont un facteur de réponse plus faible que d'autres, en particulier les COV réactifs (propylène, 1,3-butadiène, isoprène) qui sont peut-être en partie perdus lors de la désorption, et les composés les plus lourds : à partir de 7 atomes de carbone, qui peuvent être partiellement retenus dans les lignes. De plus, on sait que la réponse d'un détecteur à ionisation de flamme peut varier d'une série homologue à une autre, c'est pourquoi on se pose de plus en plus la question de l'étalonnage par des

mélanges à 27 ou 30 composés plutôt que par l'utilisation d'un ou 2 étalons certifiés et des facteurs de réponse théoriques (voir les travaux de l'Ecole des Mines de Douai à ce sujet).

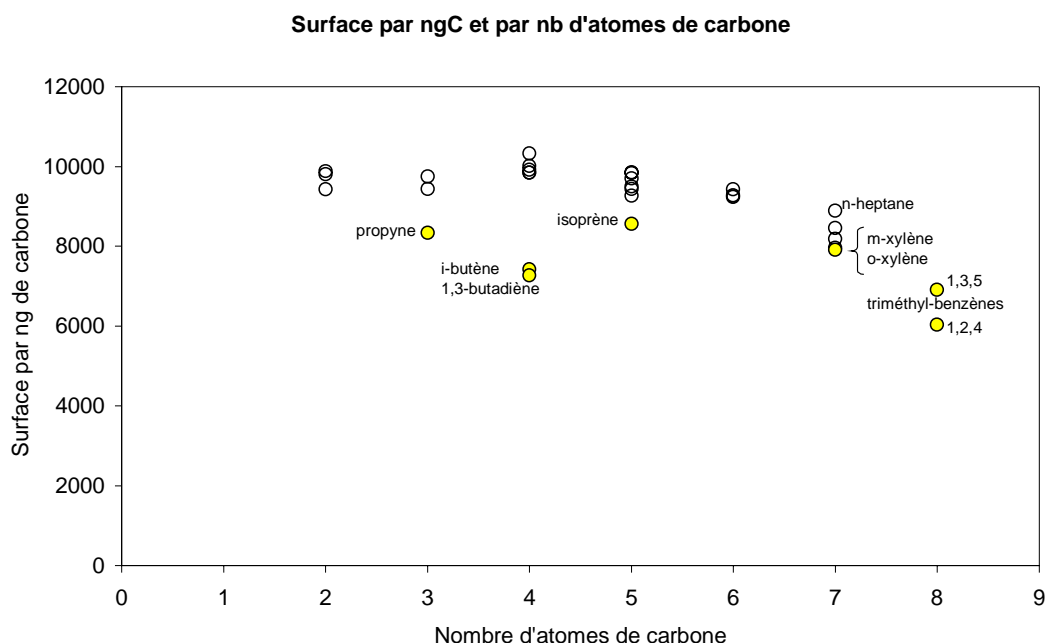


Figure 5 : facteurs de réponse des FID par ng de carbone, en fonction du nombre de carbones, pour les 30 composés du mélange NPL (mode on-line, 600 ml de mélange)

7. ANALYSE DE L'AIR DE DILUTION

Nous avons d'abord vérifié la qualité de l'air de dilution par une répétition d'analyses de 1 litre de cet air seul, prélevé en mode on-line. Les chromatogrammes sont donnés en Figure 6, pour les composés légers, et Figure 7 pour les lourds.

Conclusion : l'air de zéro est de bonne qualité globale. Il semble toutefois contenir un peu de benzène (mais le pic du benzène est toujours présent, même sur les blancs de tube : voir le paragraphe 9.4).

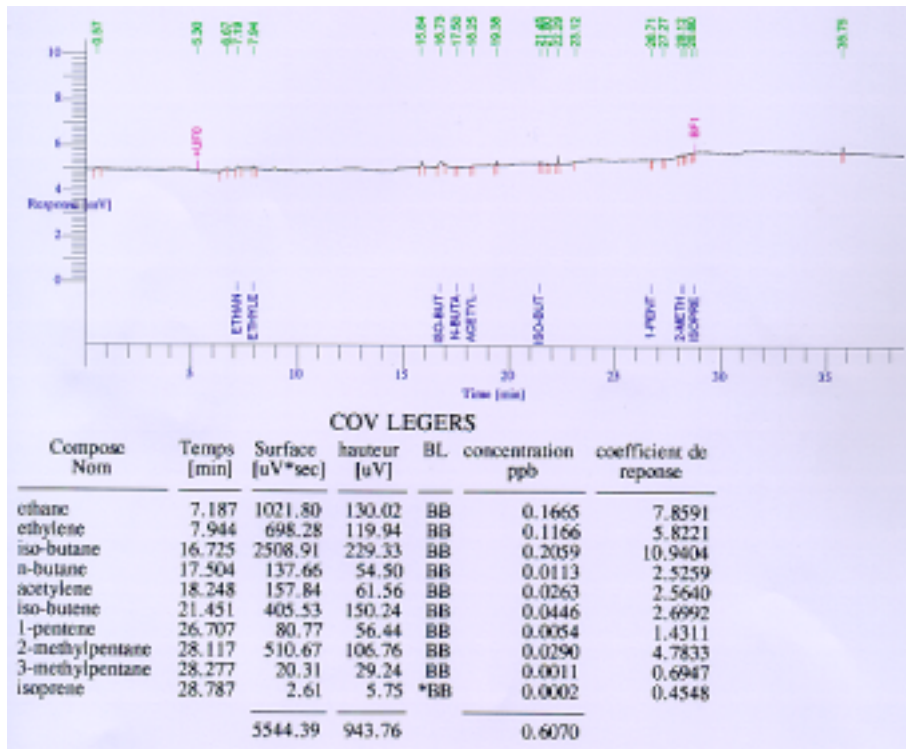


Figure 6 : chromatogramme de l'air de dilution (légers)

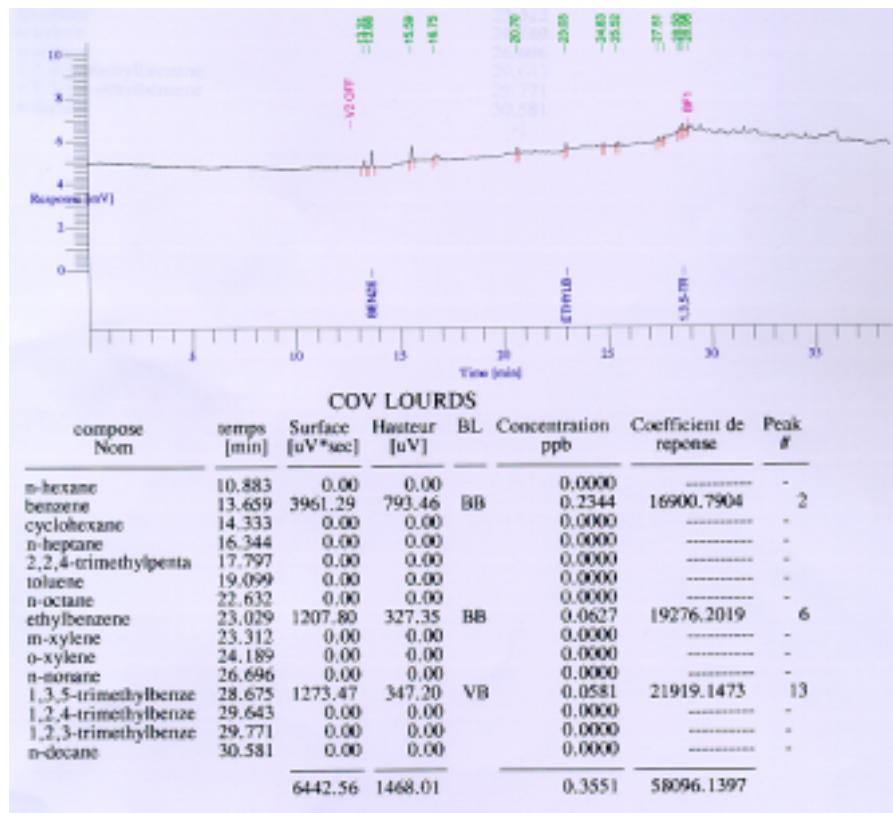


Figure 7 : chromatogramme de l'air de dilution (lourds)

8. REPETABILITE DU MODE ON-LINE SUR LE MELANGE DE TRAVAIL

8.1 BUTS DE L'ESSAI

- vérifier la répétabilité globale, qui comprend la dilution du mélange Air Liquide avec de l'air de zéro, le prélèvement en mode on-line et l'analyse des 34 composés. Cette détermination servira de référence pour la même étude effectuée sur les tubes 3 zones,
- vérifier la concentration du mélange Air Liquide (en tenant compte du facteur de dilution), avec comme référence le mélange NPL.

8.2 REALISATION DE L'ESSAI

Le prélèvement est réalisé en mode on-line, par la voie « sample », avec un débit de 25 ml/min pendant 40 minutes, soit 1 litre. Le mélange de travail est dilué pour obtenir une concentration de 10 ppbv pour chacun des constituants.

Les coefficients de réponse des composés absents du mélange NPL ont été calculés, une fois les pics identifiés sur le chromatogramme, en se basant sur la réponse des composés voisins présents dans le mélange de référence.

L'essai a été répété sur 10 prélèvements.

8.3 RESULTATS

Le Tableau 4 donne les valeurs moyennes des temps de rétention et des surfaces de pics, avec les écart-types correspondants. Les écart-types sur les surfaces sont très faibles, inférieurs à 2 % pour tous les composés, ce qui est meilleur que les résultats obtenus sur le mélange NPL (voir au paragraphe 6), mais les concentrations sont plus élevées : 10 ppbv au lieu de 1 pour les composés les plus lourds. Seul le « pic » d'i-butène présente un écart-type élevé, mais ce composé étant absent du mélange de référence, les pics sont du niveau du blanc, et sont donc de ce fait très dispersés.

Composé	Temps rétentions		Surfaces	
	Temps rétention, min	Ecart-type%	Surfaces	Ecart-type%
ethane	8,04	0,03	55462	1,17
ethylene	8,95	0,17	52399	1,36
propane	11,28	0,18	82175	1,28
propene	15,8	0,26	76809	1,02
iso-butane	17,44	0,18	112450	1,24
n-butane	18,18	0,17	116359	1,21
acetylene	19,27	0,27	52516	1,42
trans-2-butene	21,34	0,17	112808	1,09
1-butene	21,7	0,17	126796	1,18
iso-butene	22,2	0,17	879	11,82
cis-2-butene	22,59	0,16	107715	1,28
iso-pentane	23,58	0,14	151567	1,24
n-pentane	24,06	0,33	150496	1,26
1,3-butadiene	24,99	0,09	115567	1,41
propyne	-----	-----	-----	-----
trans-2-pentene	26,06	0,13	148403	1,2
1-pentene	26,76	0,14	145146	1,12
cis-2-pentene	27,11	0,13	145635	1,15
2-methylpentane	28,4	0,01	176838	0,8
3-methylpentane	28,46	0,09	174915	1,92
isoprene	29,21	0,09	132182	0,97
1-hexene	31,04	0,15	166629	0,85
n-hexane	13,11	0,1	170055	1,1
benzene	15,95	0,08	174984	1,44
cyclohexane	-----	-----	-----	-----
2,2,4-trimethylpentane	17,93	0,07	221635	1,02
n-heptane	18,36	0,07	194214	1,44
toluene	21,15	0,08	174292	1,87
n-octane	22,87	0,07	207433	1,81
ethylbenzene	25,09	0,07	200436	1,4
m-xylene	25,39	0,07	201580	1,23
o-xylene	26,3	0,07	204039	1,46
n-nonane	26,62	0,07	226576	1,83
1,3,5-trimethylbenzene	28,73	0,06	220719	0,86
1,2,4-trimethylbenzene	29,6	0,06	190914	1,97
1,2,3-trimethylbenzene	29,72	0,06	252074	1,59
n-decane	30,55	0,06	202462	1,94

Tableau 4 : 10 injections 1 litre du mélange de travail (10 ppbv)

A partir du n-hexane : composés élués sur la colonne DB1 ; les composés en **gras** sont absents du mélange

Le Tableau 5 donne les temps de rétention comparés du mélange NPL et du mélange de travail. Ces temps sont légèrement différents, à cause d'une petite variation sur la contre-pression et sur le temps de basculement entre les deux colonnes, mais en revanche les écart-types sont du même ordre de grandeur.

Composé	Concentrations déterminées par NPL, ppbv	Mélange NPL - 9 analyses 600ml		Mélange de travail dilué - 10analyses - 1 L	
		Temps rétentions		Temps rétentions	
		Moyennes	Ecart-types%	Moyennes	Ecart-types%
ethane	6,82	8,27	0,1	8,04	0,03
ethylene	3,56	9,23	0,07	8,95	0,17
propane	3,03	11,55	0,09	11,28	0,18
propene	3,42	16,01	0,17	15,8	0,26
iso-butane	1	17,62	0,11	17,44	0,18
n-butane	1,58	18,35	0,11	18,18	0,17
acetylene	7,56	19,47	0,21	19,27	0,27
trans-2-butene	1,13	21,48	0,12	21,34	0,17
1-butene	3,34	21,83	0,13	----	----
iso-butene	3,37	22,31	0,12	22,2	0,17
cis-2-butene	2,24	22,72	0,12	22,59	0,16
iso-pentane	1,16	23,71	0,09	23,58	0,14
n-pentane	0,93	24,25	0,09	24,06	0,33
1,3-butadiene	4,54	25,16	0,12	24,99	0,09
propyne	2,11	25,37	0,15	---	---
trans-2-pentene	3,89	26,18	0,1	26,06	0,13
1-pentène		----	----	26,76	0,14
cis-2-pentene	2	27,24	0,09	27,11	0,13
isoprene	2,44	29,36	0,09	29,21	0,09
1- hexène		----	----	31,04	0,15
2-methylpentane	1,49	11,9	0,14	28,4	0,01
3-methylpentane	2,31	12,66	0,13	28,46	0,09
n-hexane	2,62	13,54	0,12	13,11	0,1
benzene	4,49	16,38	0,1	15,95	0,08
cyclohexane	3,97	16,89	0,1	----	----
2,2,4-trimethylpentane		----	----	17,93	0,07
n-heptane	2,02	18,77	0,09	18,36	0,07
toluene	3,47	21,57	0,09	21,15	0,08
n-octane				22,87	0,07
ethylbenzene	1,42	25,53	0,08	25,09	0,07
m-xylene	1,76	25,83	0,08	25,39	0,07
o-xylene	1,16	26,74	0,07	26,3	0,07
n-nonane				26,62	0,07
1,3,5-trimethylbenzene	1,04	29,18	0,07	28,73	0,06
1,2,4-trimethylbenzene	0,89	30,08	0,07	29,6	0,06
1,2,3-trimethylbenzene		----	----	29,72	0,06
n-décane		----	----	30,55	0,06

---- composés non présents dans le mélange

 composés élués sur la colonne "COV légers"


 composés élués sur la colonne "COV lourds"

Tableau 5 : temps de rétention comparés entre les deux mélanges

Le Tableau 6 donne les concentrations du mélange Air Liquide, recalculées à partir d'un étalonnage avec le mélange NPL, comparées aux valeurs indiquées par l'Air Liquide qui sont données à 10 % près. Les concentrations des 7 composés ne figurant pas dans le mélange NPL sont calculées avec un facteur de réponse théorique. 3 composés présentent une différence de plus de 10 % entre la valeur que nous avons déterminée, et la valeur donnée par Air Liquide :

- le 1,2,3-triméthylbenzène : ce pic présente un épaulement important à sa base, ce qui provoque une erreur dans la détermination de la concentration,
- le cis-2-butène : nous n'avons pas trouvé de cause évidente à cet écart,
- le décane : cette détermination étant théorique, elle n'est peut-être pas optimale (le facteur de réponse réel peut être différent du facteur théorique, du fait du poids élevé de ce composé).

Bouteille "AIR LIQUIDE" DR081107	valeurs recalculées en ppmv à partir de l'étalonnage avec le Mélange "NPL" en ppbv	Mélange de travail : teneurs des COV données par le certificat "AIR LIQUIDE" en ppmv
1,2,3-TRIMETHYLBENZENE *	1,28	1,06
1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	1,10	1,03
1,3,5-TRIMETHYLBENZENE	1,03	1,08
ETHYLBENZENE	1,06	1,06
2,2,4TRIMETHYLPENTANE *	1,07	1,06
1,3-BUTADIENE	1,07	1,04
BUTENE-2 TRANS	0,90	0,96
BUTENE-2 CIS	0,90	1,07
PENTENE - 1 *	1,00	1,06
PENTENE - 2 TRANS	1,02	1,06
PENTENE - 2 CIS	1,03	1,04
ISOPRENE	1,05	1,06
HEXENE 1 *	1,06	1,04
OCTANE *	1,01	1,03
METAXYLENE	1,14	1,06
ORTHOXYLENE	1,12	1,08
PROPYLENE	0,90	0,94
BUTENE - 1	1,07	0,96
BENZENE	1,05	1,07
TOLUENE	1,00	1,02
PROPANE	0,92	0,97
ISO-BUTANE	0,94	0,99
ACETYLENE	0,89	0,98
ETHYLENE	0,89	0,99
ISO-PENTANE	1,01	1,04
NORMAL-PENTANE	1,02	1,04
3-METHYLPENTANE	1,00	1,03
2-METHYLPENTANE	1,02	1,05
NONANE *	1,00	1,05
DECANE *	0,83	1,04

- Les valeurs du mélange de travail analysé en mode ON LINE "sample" ont été calculées à partir de la bouteille de référence "NPL" analysée en mode ON LINE "standard inject"
 * : les valeurs en italiques sont calculées à partir d'un facteur de réponse théorique

Tableau 6 : concentrations du mélange Air Liquide recalculées à partir du mélange NPL

8.4 CONCLUSIONS

Tous les calculs de concentration du mélange de travail dilué seront faits à partir du certificat d'analyse de l'Air Liquide.

L'appareil est bien stabilisé, les pics bien séparés, les temps de rétention et les aires de pics reproductibles. A ce stade, nous n'avons pas eu à retraiter les chromatogrammes.

9. QUALIFICATION DES TUBES

9.1 ANALYSE DES TUBES NEUFS

20 tubes, sur les 30 reçus, ont été analysés. Les tubes réceptionnés sont réputés « propres » et fournis avec un certificat d'analyse (1 par série de 10 tubes). Les tubes présentent toutefois un certain nombre de composés, avec des pics correspondants à des concentrations (pour un prélèvement théorique d'un litre) de 0,05 à plus de 1 ppbv. Il convient donc de conditionner et d'analyser systématiquement les tubes à leur réception.

9.2 CONDITIONNEMENT

Les tubes ayant déjà été conditionnés avant leur livraison, nous avons procédé à un reconditionnement que l'on peut qualifier de routine. Différents essais de temps et de température de conditionnement ont été menés. L'optimum n'est pas nécessairement le temps le plus long, lorsque les tubes ne sont pas contaminés : une demi-heure à 350 °C suffit. Cependant, pour des tubes neufs non conditionnés, ou qui ont servi pour des prélèvements très chargés, un reconditionnement de plusieurs heures peut être nécessaire. La température optimale de conditionnement devrait dépasser celle de désorption d'environ 50°.

9.3 IMPORTANCE DU BLANC DE PIEGE (« TRAP HEAT »)

Lors de cette procédure, le piège est chauffé et balayé par le gaz vecteur comme s'il avait servi à prélever un échantillon, et les composés éventuellement désorbés sont analysés par le GC (voir en Figure 8). L'application de cette procédure permet de vérifier le bon fonctionnement et la propreté, à la fois du piège et de la ligne d'analyse. Elle devrait être appliquée avant toute nouvelle série d'analyses. Nous avons donc procédé à des blancs de piège réguliers. Initialement, le premier blanc n'était généralement pas bon, nous avons dû effectuer systématiquement un deuxième passage pour obtenir une ligne de base correcte : voir un exemple en annexe G. Nous avons alors remarqué que les blancs de tubes étaient toujours meilleurs lorsque l'on avait procédé à deux blancs de piège avant l'analyse. Ce point s'est amélioré par la suite, et nous n'effectuons plus qu'un blanc de piège avant une série d'analyses.

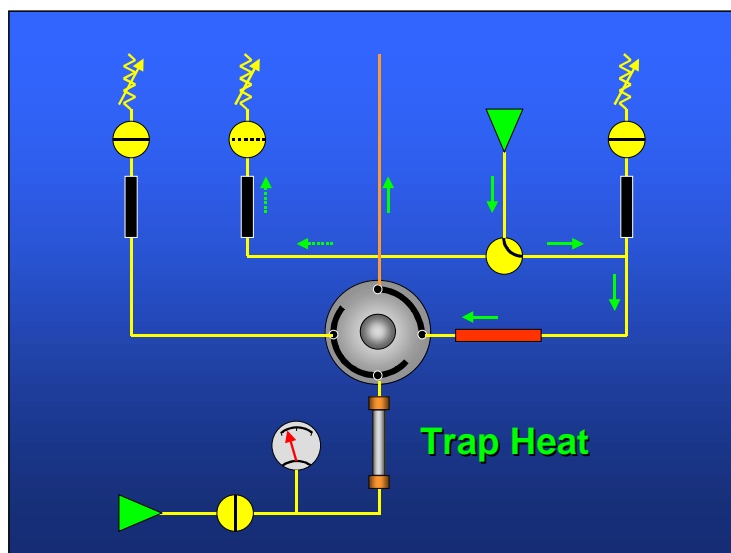


Figure 8 : blanc de piège (voir en Figure 1 pour l'interprétation des canalisations)

9.4 ANALYSES D'AIR DE ZERO PRELEVE SUR TUBES

Nous avons vu au paragraphe 7 que les analyses on-line d'air de zéro étaient correctes. Nous avons comparé sur 6 tubes choisis au hasard parmi les 20 initialement testés, le blanc de tube et l'analyse d'un prélèvement d'un litre de l'air de zéro. La séquence effectuée sur chaque tube a été la suivante : 30 minutes de conditionnement à 300 °C, l'analyse du blanc, l'analyse du tube dopé avec un litre d'air de zéro. L'ensemble des résultats est donné en annexe H, un exemple est fourni ci-après (Tableau 7).

L'ensemble des résultats montre que le blanc de tube n'est jamais meilleur que le prélèvement d'un litre d'air de zéro : ce prélèvement n'affecte donc pas la surface des pics. Tous les composés ne sont pas présents, que ce soit dans les blancs ou dans le prélèvement d'air de zéro. Seuls certains reviennent systématiquement, plutôt dans les légers, comme l'éthane et l'éthylène (ce qui est curieux parce que ce sont normalement les composés les moins bien retenus par les tubes 3 zones à température ambiante), et le benzène qui apparaît partout, avec une surface à peu près stable, de l'ordre de 6000 à 8000 unités d'aire, ce qui correspond à 0,4 ou 0,5 ppbv. Ce point, s'il apparaît à nouveau sur le système acquis en 2002, sera examiné plus en détail lors de la seconde partie de l'étude.

COV LEGERS

	Blanc de tube		Tube + 1l air purifié	
	T _R	Surface	T _R	Surface
ethane	7,95	3745	7,97	2673
ethylene	8,85	4258	8,92	3746
propane	11,14	861	11,25	492
propene	15,67	466	15,86	673
iso-butane	-----	-----	17,49	156
n-butane	-----	-----	18,23	214
acetylene	19,23	976	19,46	331
trans-2-butene	-----	-----	-----	-----
1-butene	-----	-----	21,79	134
iso-butene	22,11	201	22,27	368
cis-2-butene	-----	-----	-----	-----
iso-pentane	-----	-----	-----	-----
n-pentane	24,07	124	-----	-----
1,3-butadiene	-----	-----	-----	-----
propyne	-----	-----	-----	-----
trans-2-pentene	-----	-----	-----	-----
1-pentene	-----	-----	-----	-----
cis-2-pentene	-----	-----	-----	-----
2-methylpentane	-----	-----	-----	-----
3-methylpentane	-----	-----	-----	-----
isoprene	-----	-----	-----	-----
1-hexene	-----	-----	-----	-----

COV LOURDS

	Blanc de tube		Tube + 1l air purifié	
	T _R	Surface	T _R	Surface
n-hexane	-----	-----	-----	-----
benzene	15,93	6746	15,91	7949
cyclohexane	-----	-----	-----	-----
2,2,4-trimethylpentane	-----	-----	-----	-----
n-heptane	-----	-----	-----	-----
toluene	-----	-----	21,09	683
n-octane	-----	-----	-----	-----
ethylbenzene	-----	-----	-----	-----
m-xylene	-----	-----	-----	-----
o-xylene	-----	-----	-----	-----
n-nonane	-----	-----	-----	-----
1,3,5-trimethylbenzene	-----	-----	-----	-----
1,2,4-trimethylbenzene	-----	-----	-----	-----
1,2,3-trimethylbenzene	-----	-----	-----	-----
n-decane	-----	-----	-----	-----

Composé non présent dans le mélange

Tableau 7 : analyse de blanc de tube

10. REPETABILITE DU PRELEVEMENT SUR TUBES DU MELANGE DE TRAVAIL – TAUX DE RECUPERATION

10.1 BUT DE L'ESSAI

- Déterminer la répétabilité de la mesure sur des prélèvements d'un mélange connu sur tubes à 3 zones d'adsorbant, et comparer ces résultats à la répétabilité de l'analyse on-line,
- Déterminer le taux de récupération du prélèvement actif sur tubes pour tous les composés du mélange, la référence étant l'analyse du même volume en mode on-line.

10.2 REALISATION DE L'ESSAI

Nous avons réalisé quatre niveaux de concentrations du mélange de travail avec le dilueur LNI, entre 1,3 et 10 ppbv. Le taux de dilution était identique entre les prélèvements en mode on-line et les prélèvements sur tubes. Le volume prélevé était toujours le même, soit un litre :

- pour le mode on-line, avec un débit de 25 ml/min pendant 40 minutes,
- pour les tubes, avec un débit de 100 ml/min pendant 10 minutes, le volume prélevé étant contrôlé par un compteur de précision placé après la pompe (voir Figure 2).

Pour chaque niveau de concentration, la séquence était la suivante :

- 6 prélèvements on-line,
- 1 trap-heat,
- l'analyse de 6 tubes dopés avec un litre du mélange de travail, les prélèvements ayant été réalisés au même moment que les prélèvements en mode on-line,
- l'analyse des « blancs » de tubes (post-analyse après désorption).

10.3 RESULTATS

Le Tableau 8 (a et b) donne l'ensemble des résultats, le Tableau 9 reprend les répétabilités comparées entre mode on-line et off-line pour les 4 concentrations. Le détail est donné en annexe I.

D'une manière générale, que ce soit pour les COV légers (du propane à l'isoprène) ou les lourds (de l'hexène au décane) les écart-types sont plus importants sur le mode off-line que sur le mode on-line. Les tubes ne sont pas adaptés au prélèvement des composés à 2 atomes de carbone, mais nous donnons tout de même les résultats d'analyse de ces produits à titre indicatif. D'ailleurs, bien que le taux de récupération de ces composés soit faible par rapport au prélèvement en direct (voir paragraphe suivant), les écart-types sur les 5 tubes ne sont pas beaucoup plus élevés que pour les composés à partir de C3.

La différence entre les écart-types en mode on-line et tubes vient de l'étape supplémentaire du prélèvement sur tube, et englobe l'incertitude sur le volume de prélèvement (malgré l'utilisation d'un compteur de précision à niveau d'eau, étalonné à l'INERIS) et l'erreur apportée par la première étape de désorption du tube. Néanmoins, l'écart-type sur 5 tubes (un des 6 tubes utilisés n'ayant pas fonctionné correctement) reste acceptable, puisqu'il est inférieur à 10 % pour la plupart des composés, pour les 4 concentrations (même sur les

C2). Des écart-types plus élevés sont associés à des composés dont les pics sont peu séparés, ou qui sont élués en fin d'analyse, comme les triméthyl-benzène.

MODE ON LINE								
Composé	≈ 10 ppbv		≈ 6,5 ppbv		≈ 3,5 ppbv		≈ 1,2pbv	
	Surface ON LINE	Ecart-type %	Surface ON LINE	Ecart-type %	Surface ON LINE	Ecart-type%	Surface ON LINE	Ecart-type%
ethane	91894	1,8	61671	2,65	31003	1,9	11990	4,1
ethylene	77314	1,9	50080	2,47	25158	2,6	10258	4,3
propane	129982	3,7	90398	1,62	45291	2,0	17834	2,5
propene	120595	4,1	84300	1,68	42265	1,7	16575	2,3
iso-butane	182240	2,1	123915	1,46	62569	1,5	24232	2,5
n-butane	189203	1,9	127995	1,16	64679	1,2	25132	1,9
acetylene	86780	2,5	58546	1,73	29076	1,9	11350	2,2
trans-2-butene	184914	1,9	124792	1,44	63316	1,7	24494	1,7
1-butene	207068	1,9	140623	1,69	71025	1,6	27520	1,5
cis-2-butene	176876	1,8	119517	1,32	60080	1,3	23272	2,4
iso-pentane	245403	2,0	166618	1,22	84025	1,7	32757	1,4
n-pentane	243433	2,2	166102	1,16	83798	1,6	32397	1,1
1,3-butadiene	186783	1,9	126339	1,48	63718	1,8	24505	1,2
trans-2-pentene	240962	1,9	163495	1,43	82546	1,6	32018	1,2
1-pentene	235055	2,0	159597	1,38	80848	1,6	31324	1,9
cis-2-pentene	236278	2,1	160538	1,29	81141	1,6	31455	1,0
2-methylpentane	278075	2,6	191287	1,52	96417	1,8	37467	0,8
3-methylpentane	284859	2,6	195739	0,8	98958	1,5	38341	0,8
isoprene	212125	3,1	147022	2,99	71778	2,7	27962	1,4
hexene	264371	3,5	181510	1,59	91685	1,9	35352	0,5
n-hexane	297353	3,0	200060	3,49	103296	2,1	34137	11,1
benzene	304081	2,6	207843	1,71	104971	1,8	42411	2,0
isooctane	377221	3,6	260862	1,21	132234	2,5	51287	0,8
n-heptane	331849	3,9	229560	1,30	116228	1,9	44855	0,6
toluene	300877	3,8	208348	1,59	105490	1,7	40194	0,8
n-octane	363003	3,6	250116	1,09	125706	1,8	47827	1,5
ethylbenzene	349391	3,8	241149	1,41	126221	5,2	46453	1,0
m-xylene	355693	3,2	244354	1,32	126401	4,9	46707	1,8
o-xylene	360105	3,4	247505	1,48	126405	2,0	47738	0,9
nonane	412747	2,3	278811	1,00	139778	3,6	51543	2,0
1,3,5-trimethylbenzene	409737	2,2	275571	1,62	148081	7,6	51799	0,8
1,2,4-trimethylbenzene	361247	1,4	242525	2,18	128852	7,0	43592	1,3
1,2,3-trimethylbenzene	462719	3,0	304108	1,92	145082	10,5	46402	3,1
n-decane	369382	2,5	249056	3,18	124823	4,9	44215	2,7

MODE OFF LINE								
Composé	≈ 10 ppbv		≈ 6,5 ppbv		≈ 3,5 ppbv		≈ 1,2pbv	
	Surface OFF LINE	Ecart-type %	Surface OFF LINE	Ecart-type%	Surface OFF LINE	Ecart-type%	SurfaceOFF LINE	Ecart-type%
ethane	50779	7,7	32140	6,8	16511	7,2	9069	4,1
ethylene	25842	7,4	17349	9,7	10095	6,7	6563	3,4
propane	123641	3,1	79107	4,7	41436	3,6	17126	5,2
propene	112086	4,0	73111	4,4	36612	4,9	16172	4,5
iso-butane	153064	4,9	101015	5,4	51343	4,1	20656	4,1
n-butane	168949	3,4	108431	3,4	54536	3,0	22470	4,8
acetylene	9872	9,7	5985	10,5	3090	7,2	1541	8,7
trans-2-butene	163599	3,4	104865	3,3	52164	2,6	21420	5,1
1-butene	180338	4,1	116078	3,6	57918	3,3	23984	4,1
cis-2-butene	156053	3,2	100045	3,4	49800	3,3	20443	5,2
iso-pentane	213150	4,9	136678	5,3	71094	4,4	28459	10,8
n-pentane	217441	3,4	138443	4,2	70361	3,6	29210	7,9
1,3-butadiene	160724	3,7	104662	4,6	52461	4,0	20652	4,2
trans-2-pentene	211361	3,2	134441	3,9	68169	3,3	27520	5,5
1-pentene	209304	3,0	133002	4,7	66652	3,8	27618	5,8
cis-2-pentene	209005	3,1	132921	3,9	66956	3,4	27076	4,7
2-methylpentane	223457	9,5	146350	6,8	82113	4,0	32760	10,8
3-methylpentane	227552	9,2	150647	7,1	82481	3,6	33243	12,3
isoprene	179740	3,8	113852	5,3	59147	5,3	22823	7,9
hexene	238913	3,3	149878	5,1	75503	3,3	30840	6,9
n-hexane	262508	3,7	166926	5,8	80703	7,4	33477	9,0
benzene	283180	3,2	181835	5,2	96355	3,3	45448	9,2
isooctane	350751	3,0	224380	4,1	114027	4,6	45510	5,1
n-heptane	286096	4,2	186480	3,2	96522	5,2	39079	9,7
toluene	276801	2,7	176105	4,3	89838	4,3	36543	7,6
n-octane	286298	10,2	193642	6,4	107311	9,5	44232	5,6
ethylbenzene	293153	5,5	192727	3,4	100618	7,7	39989	7,7
m-xylene	296306	5,7	197336	3,6	102805	7,8	40873	7,2
o-xylene	291591	7,3	196786	4,4	106810	8,3	43322	5,3
nonane	300432	12,7	202564	12,4	119631	23,6	54430	35,1
1,3,5-trimethylbenzene	338289	3,2	225425	2,3	121390	6,7	48550	14,6
1,2,4-trimethylbenzene	263569	10,4	178722	11,2	105420	16,9	44786	34,0
1,2,3-trimethylbenzene	315361	12,8	212699	14,9	139177	48,7	38807	33,8
n-decane	274392	7,3	183809	8,3	99653	19,0	44493	37,1

Tableau 8 : Surfaces moyennes et écart-types : a, mode on-line, b : tubes

	Surface ON LINE	Surface OFF LINE	Surface ON LINE	Surface OFF LINE	Surface ON LINE	Surface OFF LINE	Surface ON LINE	Surface OFF LINE
Composé	≈10ppbv		≈6,5ppbv		≈3,5ppbv		≈1,2ppbv	
ethane	1,8	7,7	2,7	6,8	1,9	7,2	4,1	4,1
ethylene	1,9	7,4	2,5	9,7	2,6	6,7	4,3	3,4
propane	3,7	3,1	1,6	4,7	2,0	3,6	2,5	5,2
propene	4,1	4,0	1,7	4,4	1,7	4,9	2,3	4,5
iso-butane	2,1	4,9	1,5	5,4	1,5	4,1	2,5	4,1
n-butane	1,9	3,4	1,2	3,4	1,2	3,0	1,9	4,8
acetylene	2,5	9,7	1,7	10,5	1,9	7,2	2,2	8,7
trans-2-butene	1,9	3,4	1,4	3,3	1,7	2,6	1,7	5,1
1-butene	1,9	4,1	1,7	3,6	1,6	3,3	1,5	4,1
cis-2-butene	1,8	3,2	1,3	3,4	1,3	3,3	2,4	5,2
iso-pentane	2,0	4,9	1,2	5,3	1,7	4,4	1,4	10,8
n-pentane	2,2	3,4	1,2	4,2	1,6	3,6	1,1	7,9
1,3-butadiene	1,9	3,7	1,5	4,6	1,8	4,0	1,2	4,2
trans-2-pentene	1,9	3,2	1,4	3,9	1,6	3,3	1,2	5,5
1-pentene	2,0	3,0	1,4	4,7	1,6	3,8	1,9	5,8
cis-2-pentene	2,1	3,1	1,3	3,9	1,6	3,4	1,0	4,7
2-methylpentane	2,6	9,5	1,5	6,8	1,8	4,0	0,8	10,8
3-methylpentane	2,6	9,2	0,8	7,1	1,5	3,6	0,8	12,3
isoprene	3,1	3,8	3,0	5,3	2,7	5,3	1,4	7,9
hexene	3,5	3,3	1,6	5,1	1,9	3,3	0,5	6,9
n-hexane	3,0	3,7	3,5	5,8	2,1	7,4	11,1	9,0
benzene	2,6	3,2	1,7	5,2	1,8	3,3	2,0	9,2
isooctane	3,6	3,0	1,2	4,1	2,5	4,6	0,8	5,1
n-heptane	3,9	4,2	1,3	3,2	1,9	5,2	0,6	9,7
toluene	3,8	2,7	1,6	4,3	1,7	4,3	0,8	7,6
n-octane	3,6	10,2	1,1	6,4	1,8	9,5	1,5	5,6
ethylbenzene	3,8	5,5	1,4	3,4	5,2	7,7	1,0	7,7
m-xylene	3,2	5,7	1,3	3,6	4,9	7,8	1,8	7,2
o-xylene	3,4	7,3	1,5	4,4	2,0	8,3	0,9	5,3
nonane	2,3	12,7	1,0	12,4	3,6	23,6	2,0	35,1
1,3,5-trimethylbenzene	2,2	3,2	1,6	2,3	7,6	6,7	0,8	14,6
1,2,4-trimethylbenzene	1,4	10,4	2,2	11,2	7,0	16,9	1,3	34,0
1,2,3-trimethylbenzene	3,0	12,8	1,9	14,9	10,5	48,7	3,1	33,8
n-decane	2,5	7,3	3,2	8,3	4,9	19,0	2,7	37,1
MOYENNE	2,6	5,6	1,7	5,8	2,7	7,6	2,0	10,2

Remarque: Sur les 20 tubes livrés à l'Inéris 6 ont été choisis au hasard pour les essais; un tube défectueux n'a donné aucun résultat

Tableau 9 : comparaison de la répétabilité entre les essais ON LINE et OFF LINE
(les écart-types sont en %)

Remarque : problème de quantification du benzène par le logiciel : on a vu au paragraphe 9.4 que les analyses des blancs et de l'air de zéro comportaient un pic de benzène, de surface 6000 à 8000 unités d'aire, et qui d'après le logiciel correspondait à une concentration (sur 1 litre) de 0,4 à 0,5 ppbv de benzène. Or si l'on examine le tableau 26, pour la concentration de 1,2 ppbv, la surface du pic de benzène est de l'ordre de 42000 unités d'aire, soit près de 7 fois plus que le pic de l'air de zéro, pour une concentration seulement 2,3 fois supérieure. Compte-tenu des variations de conditions opératoires du chromatographe au cours des essais, nous avons procédé à plusieurs calibrations. Nous nous sommes aperçus que lors de la prise en compte par le logiciel d'une nouvelle calibration, en gardant la même méthode de traitement puisque les temps de rétention étaient stables, tous les fichiers de résultats obtenus avec cette méthode étaient automatiquement recalculés avec la nouvelle calibration (qui bien sûr n'était pas valable pour les analyses les plus anciennes). La seule manière d'éviter ce problème est de changer le nom de la méthode de traitement chaque fois que l'on procède à une nouvelle

calibration, même si à part les coefficients de réponse, tous les autres paramètres sont identiques.

10.4 TAUX DE RECUPERATION

Nous avons comparé les surfaces de pics obtenues, composé par composé, en mode on-line et sur les prélèvements sur tubes, toujours pour un volume d'un litre, aux 4 concentrations étudiées. Le Tableau 10 donne les récupérations moyennes, composé par composé, pour les 4 concentrations, et les écart-types (calculés sur 5, voire 4 résultats pour la concentration 6,5 ppbv). L'ensemble des résultats est donné en annexe J. Les figures 9 à 12 représentent les surfaces moyennes pour les 2 modes, pour les 4 concentrations, avec les écart-types associés. La Figure 13 représente le taux de récupération entre les analyses d'un prélèvement d'un litre sur tube et en mode on-line, pour chacune des concentrations. Les taux de récupération, à part pour les C2 dont on sait qu'ils sont mal adsorbés à température ambiante sur le Carbosieve SIII, ne sont pas très différents d'un composé à l'autre, mais sont inférieurs à 100 % : la quantité analysée sur un tube, pour un même volume de prélèvement, représente environ 80 à 90 % de ce qui est analysé sur un prélèvement en direct. Les taux de récupération sont toujours plus importants pour la concentration 1,3 ppbv, ce qui fait penser à des conditions de désorption primaire et un temps de piégeage secondaire non optimisés. Les composés les plus notables sont :

- éthane, éthylène, acétylène : récupérations de l'ordre de 50, 30 et 10 %,
- propane : de 87 à 96 % de récupération,
- 1,3 butadiène et isoprène (composés réactifs) : récupérations autour de 80 %,
- benzène, toluène : de l'ordre de 90 et 88 % de récupération respectivement,
- nonane et 1,2,3-triméthylbenzène (composés les plus lourds) : de 70 à près de 100 % de récupération, selon la concentration.

On voit donc que, sauf pour les composés en C2, les concentrations de COV prélevées sur tube auront une erreur maximale de 30 % relatifs par rapport à un prélèvement et une calibration en mode on-line. Il faut néanmoins faire attention au fait que les récupérations les plus faibles sont obtenues pour les concentrations les plus élevées (ici nous nous sommes limités à 10 ppbv, valeurs qui peuvent être largement dépassées pour certains prélèvements à l'air ambiant). Une amélioration du calcul de la concentration devrait être obtenue en calibrant la chaîne Turbomatrix+GC par l'intermédiaire de tubes étalons.

COMPOSE	recupération moyenne % ≈10 ppbv	Ecart type relatif en %	recupération moyenne % ≈6,5 ppbv	Ecart type relatif en %	recupération moyenne % ≈3,5 ppbv	Ecart type relatif en %	recupération moyenne % ≈1,2 ppbv	Ecart typerelatif en %
ethane	55,26	8,59	52,12	6,76	53,26	7,21	75,63	4,10
ethylene	33,42	8,31	34,64	9,66	40,13	6,65	63,98	3,39
propane	95,12	3,50	87,51	4,74	91,49	3,64	96,03	5,23
propene	92,94	4,42	86,73	4,39	86,62	4,89	97,57	4,48
iso-butane	83,99	5,48	81,52	5,43	82,06	4,05	85,24	4,06
n-butane	89,30	3,79	84,72	3,39	84,32	3,04	89,41	4,80
acetylene	11,38	10,79	10,22	10,54	10,63	7,25	13,58	8,65
trans-2-butene	88,47	3,84	84,03	3,34	82,39	2,57	87,45	5,05
1-butene	87,09	4,57	82,55	3,63	81,55	3,34	87,15	4,11
cis-2-butene	88,23	3,54	83,71	3,41	82,89	3,25	87,84	5,22
iso-pentane	86,86	5,52	82,03	5,28	84,61	4,42	86,88	10,80
n-pentane	89,32	3,82	83,35	4,24	83,97	3,56	90,16	7,89
1,3-butadiene	86,05	4,19	82,84	4,56	82,33	3,95	84,28	4,21
trans-2-pentene	87,72	3,55	82,23	3,88	82,58	3,28	85,95	5,52
1-pentene	89,04	3,32	83,34	4,66	82,44	3,85	88,17	5,77
cis-2-pentene	88,46	3,47	82,80	3,94	82,52	3,40	86,08	4,72
2-methylpentane	80,36	10,58	76,51	6,75	85,89	5,01	87,44	10,84
3-methylpentane	79,88	10,31	76,96	7,13	83,35	3,63	86,70	12,28
isoprene	84,73	4,19	77,44	5,27	82,40	5,33	81,62	7,88
1-hexene	90,37	3,69	82,57	5,14	82,35	3,26	87,24	6,89
n-hexane	88,28	4,09	83,44	5,77	78,13	7,44	98,07	8,99
benzene	93,13	3,58	87,49	5,23	91,79	3,26	107,16	9,18
2,2,4-trimethylpentane	92,98	3,36	86,02	4,13	86,23	4,56	88,74	5,13
n-heptane	86,21	4,69	81,23	3,23	83,05	5,15	87,12	9,67
toluene	92,00	3,07	84,52	4,30	85,16	4,31	90,92	7,56
n-octane	78,87	11,45	77,42	6,37	85,37	9,53	92,48	5,65
ethylbenzene	83,90	6,14	79,92	3,44	79,72	7,68	86,08	7,70
m-xylene	83,30	6,40	80,76	3,58	81,33	7,75	87,51	7,24
o-xylene	80,97	8,13	79,51	4,37	84,50	8,34	90,75	5,25
n-nonane	72,79	14,17	72,65	12,40	85,59	23,62	105,60	35,10
1,3,5-trimethylbenzene	82,56	3,58	81,80	2,33	81,98	6,73	93,73	14,62
1,2,4-trimethylbenzene	72,96	11,61	73,69	11,24	81,81	16,88	102,74	34,01
1,2,3-trimethylbenzene	68,15	14,34	69,94	14,93	95,93	48,67	83,63	33,83
n-decane	74,28	8,11	73,80	8,27	79,84	19,01	100,63	37,06

Tableau 10 : taux moyens de récupération sur les tubes par rapport au mode on-line, pour les 4 concentrations étudiées

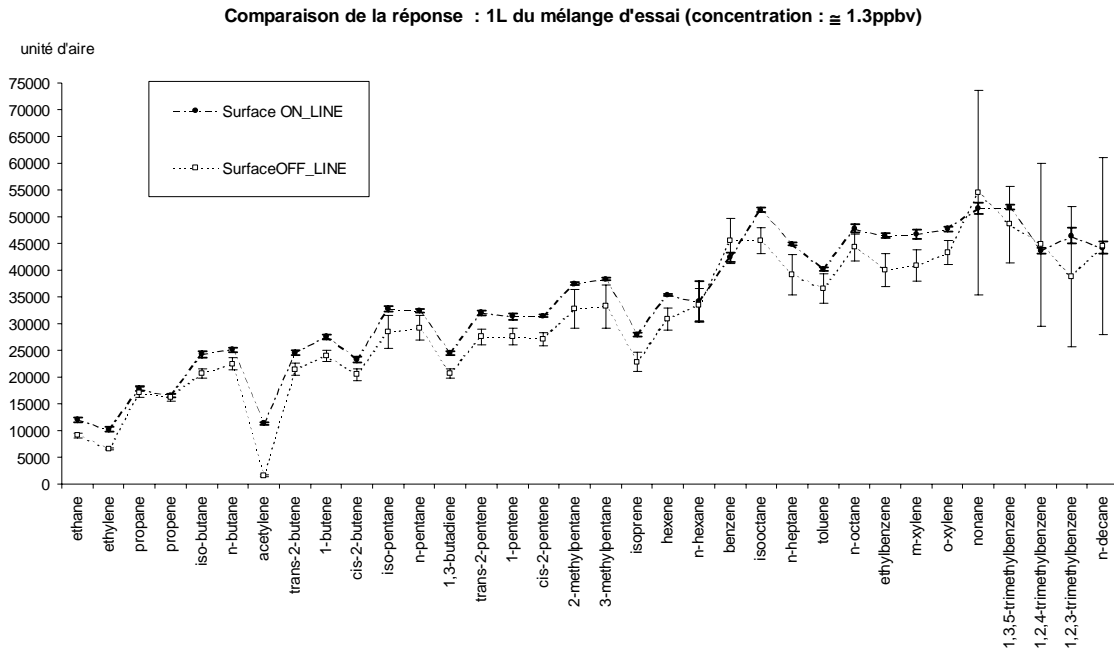


Figure 9 : comparaison de la réponse on-line et sur tubes, pour un mélange à 1,3 ppbv

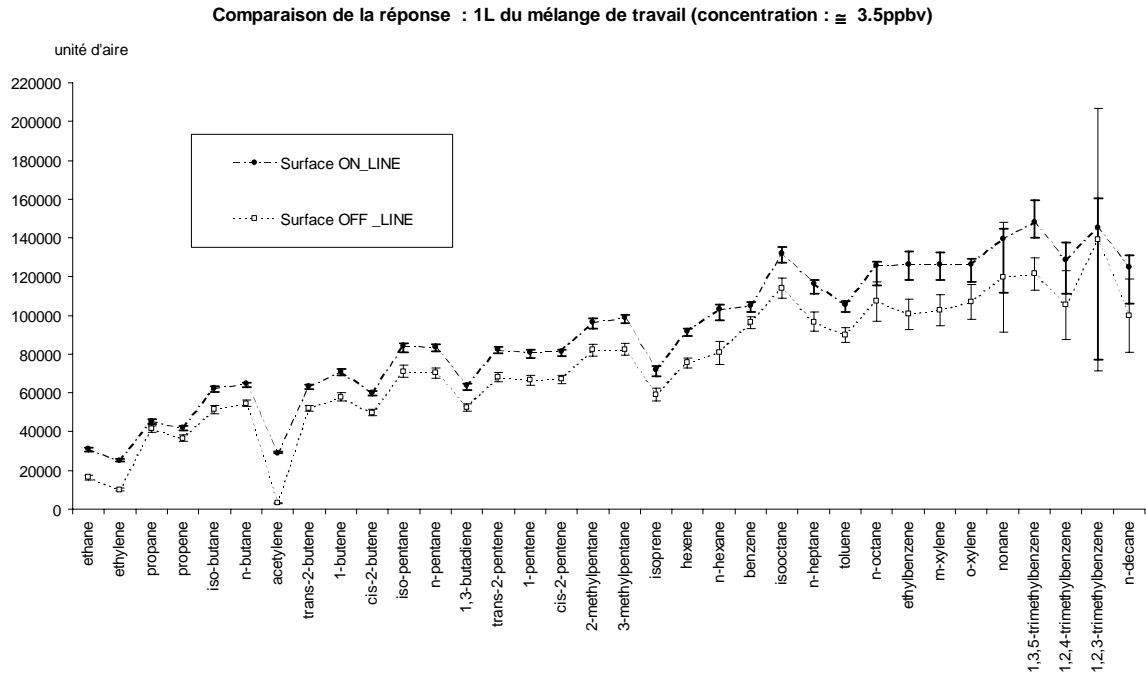


Figure 10 : comparaison de la réponse on-line et sur tubes, pour un mélange à 3,5 ppbv

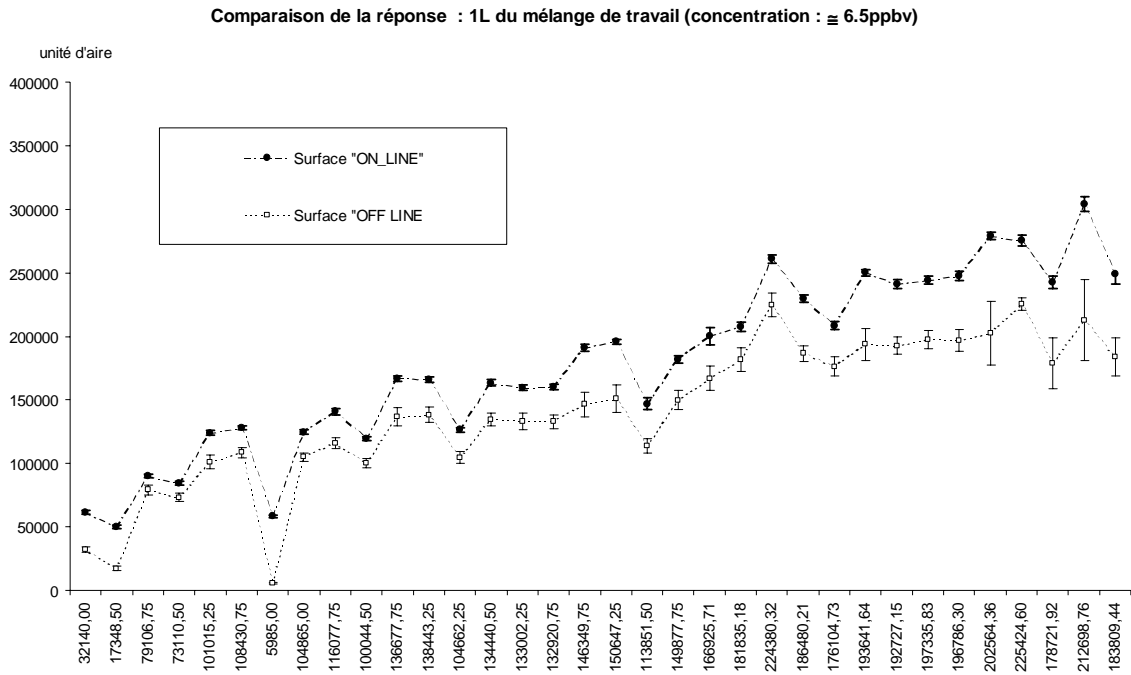


Figure 11 : comparaison de la réponse on-line et sur tubes, pour un mélange à 6,5 ppbv

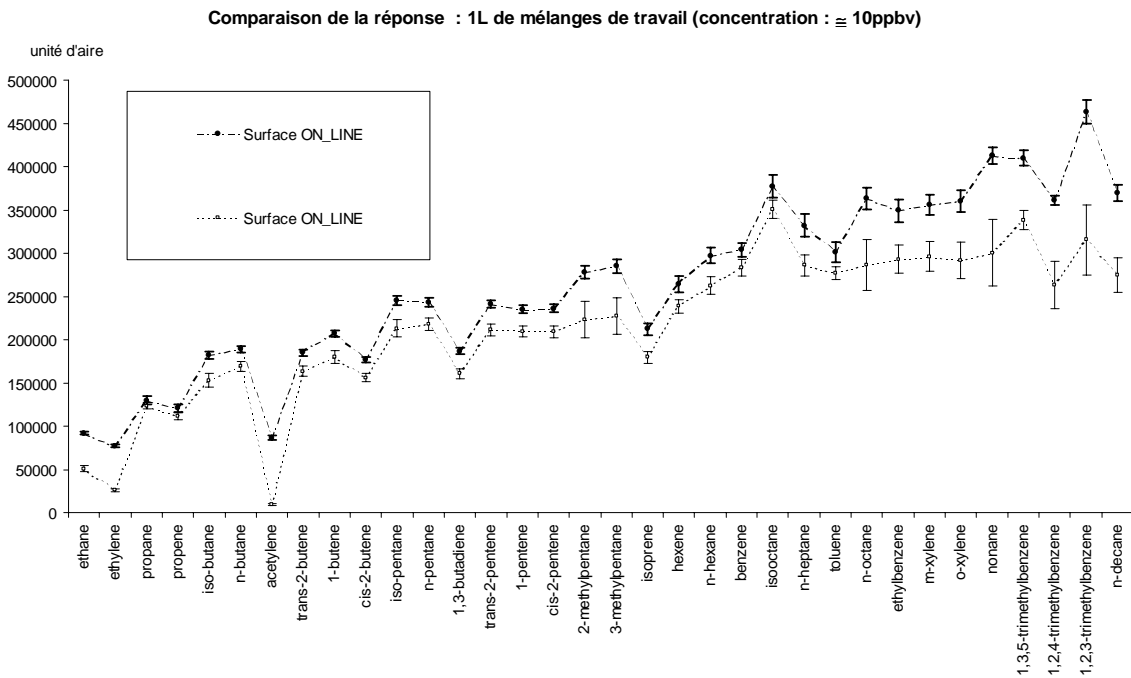


Figure 12 : comparaison de la réponse on-line et sur tubes, pour un mélange à 10 ppbv

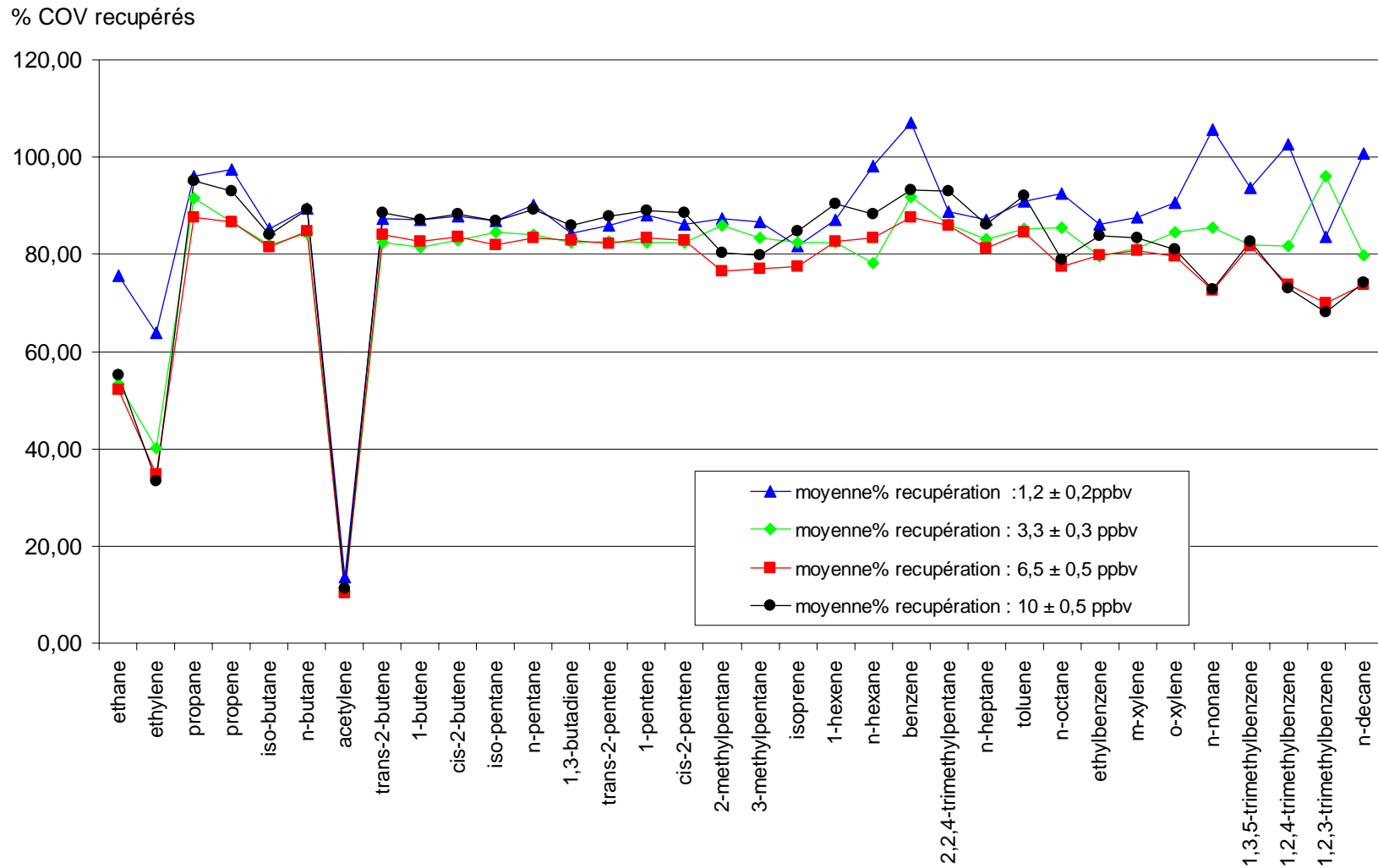


Figure 13 : taux de récupération sur les tubes par rapport au mode on-line pour les différentes concentrations du mélange de travail entre 1,3 et 10 ppbv

10.5 INFLUENCE DES BLANCS DE TUBE

Comme nous l'avons vu en introduction de ce chapitre, nous avons procédé à une post-analyse des tubes après chaque analyse d'un prélèvement, et donc avant chaque nouveau dopage. Cette analyse doit normalement correspondre à un blanc si la désorption de l'échantillon est complète. De plus, les essais ont été réalisés en allant de la concentration la plus élevée à la moins élevée, ce qui est a priori défavorable si la désorption primaire du tube n'est pas complète. Le Tableau 11 donne les résultats moyennés pour chaque série de concentrations. En effet, on voit que ces « blancs » sont bien plus élevés que ceux obtenus sur les tubes neufs non dopés, et en particulier que pour la concentration la plus élevée, les composés les plus lourds présentent encore une surface de pic notable. Ceci montre que, soit la désorption primaire du tube n'est pas complète, soit il y a piégeage partiel de ces composés dans les lignes et qu'on les retrouve lors des analyses suivantes. Pour les composés intermédiaires (C4 à C6), la post-analyse la plus mauvaise est celle réalisée après la concentration 3,5 ppbv. Nous n'avons pas trouvé d'explication à ce phénomène pour le moment. De plus, l'ensemble des résultats est très dispersé, ce qui peut montrer qu'il n'y a pas de comportement systématique, et dans ces conditions l'optimisation de la désorption risque d'être difficile.

La Figure 14 représente les taux de récupération moyens des prélèvements sur tubes par rapport au mode on-line, en tenant compte des blancs. Les résultats ne changent pas fondamentalement, à part pour la concentration la plus faible, pour laquelle la soustraction des blancs est plus importante, et pour les composés les plus lourds à 3,5 ppbv où le taux de récupération s'améliore légèrement.

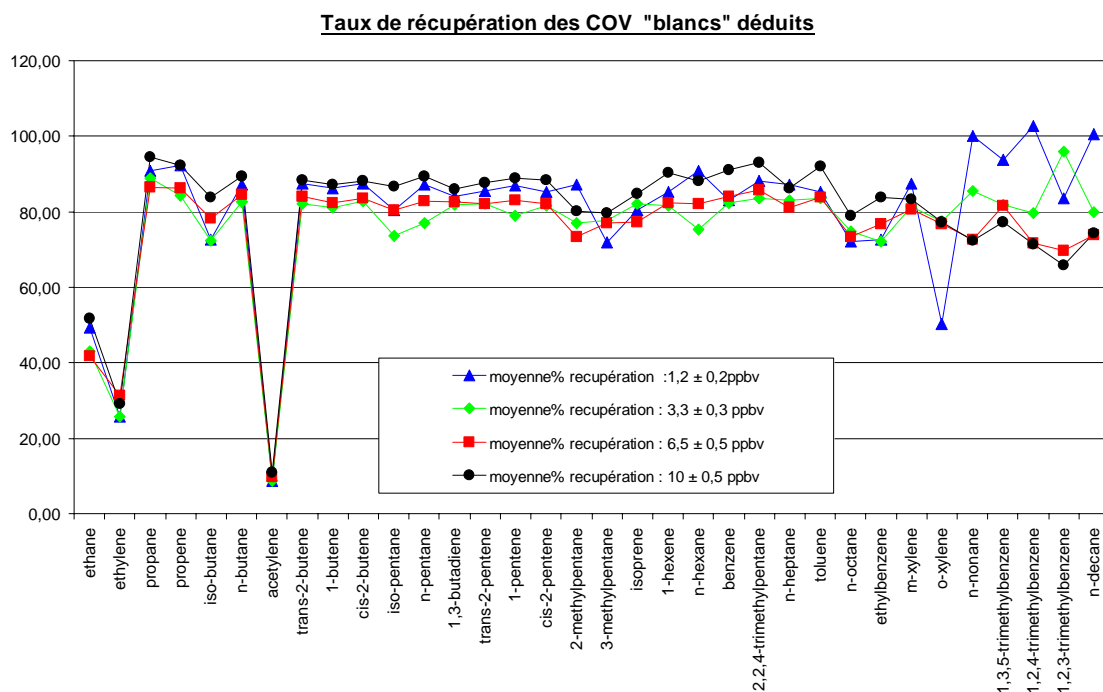


Figure 14 : taux de récupération sur les tubes en tenant compte des blancs, pour les 4 concentrations

CONCENTRATION	BLANC Surface OFF LINE		BLANC Surface OFF LINE		BLANC Surface OFF LINE		BLANC Surface OFF LINE	
	≈ 10 ppbv		≈ 6,5 ppbv		≈ 3,5 ppbv		≈ 1,2 ppbv	
	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
ethane	3236	638	6392	2709	3700	846	3149	1367
ethylene	3231	200	1707	1974	3798	463	3930	1612
propane	757	324	1022	1322	1105	243	911	389
propene	739	53	397	461	1714	582	864	488
iso-butane	354	175	3991	4642	6510	3901	3033	1759
n-butane	26	58	281	356	1092	1361	581	455
acetylene	399	102	344	370	618	75	549	237
trans-2-butene	27	60	0	0	279	428	55	22
1-butene	0	0	176	226	651	690	274	204
cis-2-butene	11	24	263	409	281	479	211	119
iso-pentane	121	166	2899	3376	8417	11691	2126	1186
n-pentane	84	118	753	1054	5661	10161	995	835
1,3-butadiene	0	0	328	221	639	756	178	73
trans-2-pentene	56	54	206	253	388	392	278	158
1-pentene	79	109	500	815	2198	5578	385	281
cis-2-pentene	352	399	1154	1802	416	744	229	150
2-methylpentane	465	340	6153	6354	7813	5298	218	89
3-methylpentane	527	648	75	149	5324	5048	5675	3226
isoprene	0	0	277	339	279	986	516	391
hexene	43	95	434	566	557	508	675	723
n-hexane	95	212	2580	1212	2923	1777	2496	1947
benzene	6347	326	7296	2110	10022	1354	10207	4719
isooctane	0	0	435	502	4309	8839	821	440
n-heptane	0	0	0	0	0	0	0	0
toluene	143	319	1541	806	1590	1302	2280	1362
n-octane	0	0	10111	4365	13391	9972	9673	6823
ethylbenzene	88	196	7644	3014	9678	7848	6268	4143
m-xylene	0	0	0	0	0	0	0	0
o-xylene	13446	30065	6964	2727	8890	5454	19353	21505
nonane	1635	3656	0	0	0	0	14040	5732
1,3,5-trimethylbenzene	21989	23097	604	697	0	0	0	0
1,2,4-trimethylbenzene	5595	12437	4682	933	2802	4369	0	0
1,2,3-trimethylbenzene	10553	16187	776	1552	0	0	0	0
n-decane	0	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 11 : moyenne et écart-types absolus des blancs de tubes pour les 4 concentrations

10.6 TEMPS DE RETENTION

Le Tableau 12 donne l'évolution des temps de rétention sur l'ensemble de ces essais. Les principales conclusions sont les suivantes : les dispersions sont correctes mais 90 % des chromatogrammes ont dû être retraités malgré un élargissement important des fenêtres d'identification lorsque les pics étaient bien séparés. Ce phénomène (que nous pensons dû au logiciel) occasionne une gêne importante pour l'examen des blancs de tubes qui a dû être effectué visuellement. Les temps de rétention sont assez proches entre le mode on-line et le mode off-line (moins de 1 % de différence au plus), ce qui est logique parce que le temps de rétention ne découle que des paramètres temporels de la thermodésorption du piège et du transfert des composés vers les colonnes, qui sont en principe indépendants du mode de piégeage (à partir d'une bouteille ou par la désorption d'un tube). Néanmoins les écart-types sur chaque temps sont inférieurs à cette légère différence puisqu'ils sont généralement de l'ordre de 0,05 à 0,15 %. Le problème a été résolu lors du démarrage du nouvel appareil : il s'agissait d'un problème de gestion sur le disque dur, des fichiers des méthodes et des données brutes.

Sur le nouvel appareillage acquis début 2002 par l'INERIS, nous n'avons en général pas à retraiter les chromatogrammes, sauf en ce qui concerne des couples de composés dont les pics sont très proches.

10.7 CONCLUSION DE CES ESSAIS

Cette étude montre que plusieurs facteurs sont à prendre en compte pour assurer la qualité des résultats :

- le blanc de piège,
- le blanc du GC,
- la qualité de l'air de zéro,
- la qualité du prélèvement sur tubes,
- la qualité de la désorption des tubes dopés,
- la qualité des tubes eux-mêmes (adsorbants) et l'étanchéité.

MODE ON LINE								
Composé	≈ 10 ppbv		≈ 6,5 ppbv		≈ 3,5 ppbv		≈ 1,2pbv	
	Temps rétentions		Temps rétention		Temps rétention		Temps rétention	
	Moyenne	Ecart-type %	Moyenne	Ecart-type%	Moyenne	Ecart-type%	Moyenne	Ecart-type%
ethane	8	0,22	8	0,19	8,00	0,29	8,01	0,06
ethylene	8,85	0,78	8,86	0,59	8,85	0,92	8,95	0,23
propane	11,12	0,87	11,12	0,78	11,11	1,16	11,26	0,17
propene	15,53	1,3	15,55	1,17	15,57	1,26	15,81	0,30
iso-butane	17,24	0,91	17,24	0,82	17,25	0,85	17,45	0,19
n-butane	18	0,88	17,99	0,8	18,01	0,77	18,19	0,19
acetylene	18,96	1,59	19	1,36	19,06	1,16	19,36	0,35
trans-2-butene	21,12	0,96	21,13	0,85	21,16	0,69	21,36	0,18
1-butene	21,47	1,01	21,48	0,89	21,52	0,72	21,72	0,20
cis-2-butene	22,37	0,94	22,38	0,84	22,42	0,67	22,62	0,17
iso-pentane	23,38	0,77	23,38	0,67	23,40	0,59	23,60	0,14
n-pentane	23,92	0,75	23,92	0,66	23,95	0,58	24,14	0,14
1,3-butadiene	24,79	0,97	24,8	0,86	24,86	0,65	25,08	0,17
trans-2-pentene	25,84	0,77	25,84	0,68	25,88	0,54	26,08	0,14
1-pentene	26,52	0,81	26,53	0,72	26,57	0,57	26,78	0,14
cis-2-pentene	26,89	0,76	26,9	0,68	26,94	0,52	27,14	0,13
2-methylpentane	28,24	0,6	28,25	0,52	28,28	0,42	28,47	0,12
3-methylpentane	28,33	0,6	28,34	0,52	28,37	0,43	28,56	0,11
isoprene	29	0,71	29,03	0,63	29,08	0,43	29,28	0,13
hexene	30,89	0,73	30,92	0,62	30,98	0,38	31,19	0,15
n-hexane	13,04	0,99	12,97	0,08	12,98	0,04	12,93	0,15
benzene	15,83	0,1	15,81	0,07	15,82	0,03	15,78	0,10
isooctane	17,81	0,08	17,79	0,05	17,80	0,05	17,76	0,11
n-heptane	18,24	0,08	18,23	0,05	18,24	0,03	18,19	0,10
toluene	21,01	0,07	20,99	0,04	21,00	0,04	20,95	0,06
n-octane	22,69	0,05	22,67	0,04	22,68	0,06	22,64	0,05
ethylbenzene	24,87	0,04	24,84	0,04	24,86	0,05	24,80	0,05
m-xylene	25,16	0,04	25,13	0,05	25,15	0,05	25,10	0,05
o-xylene	26,05	0,04	26,02	0,05	26,04	0,06	25,99	0,05
nonane	26,38	0,04	26,34	0,05	26,37	0,06	26,31	0,04
1,3,5-trimethylbenzene	28,47	0,04	28,43	0,05	28,45	0,07	28,40	0,04
1,2,4-trimethylbenzene	29,29	0,04	29,25	0,06	29,27	0,08	29,22	0,04
1,2,3-trimethylbenzene	29,41	0,04	29,38	0,05	29,40	0,07	29,35	0,04
n-decane	30,23	0,04	30,19	0,06	30,22	0,08	30,16	0,04

MODE OFF LINE								
Composé	≈ 10 ppbv		≈ 6,5 ppbv		≈ 3,5 ppbv		≈ 1,2pbv	
	Temps rétentions		Temps rétention		Temps rétention		Temps rétention	
	Moyenne	Ecart-type %	Moyenne	Ecart-type%	Moyenne	Ecart-type%	Moyenne	Ecart-type%
ethane	8	0,22	8	0,19	8,00	0,29	8,01	0,06
ethylene	8,85	0,78	8,86	0,59	8,85	0,92	8,95	0,23
propane	11,12	0,87	11,12	0,78	11,11	1,16	11,26	0,17
propene	15,53	1,3	15,55	1,17	15,57	1,26	15,81	0,30
iso-butane	17,24	0,91	17,24	0,82	17,25	0,85	17,45	0,19
n-butane	18	0,88	17,99	0,8	18,01	0,77	18,19	0,19
acetylene	18,96	1,59	19	1,36	19,06	1,16	19,36	0,35
trans-2-butene	21,12	0,96	21,13	0,85	21,16	0,69	21,36	0,18
1-butene	21,47	1,01	21,48	0,89	21,52	0,72	21,72	0,20
cis-2-butene	22,37	0,94	22,38	0,84	22,42	0,67	22,62	0,17
iso-pentane	23,38	0,77	23,38	0,67	23,40	0,59	23,60	0,14
n-pentane	23,92	0,75	23,92	0,66	23,95	0,58	24,14	0,14
1,3-butadiene	24,79	0,97	24,8	0,86	24,86	0,65	25,08	0,17
trans-2-pentene	25,84	0,77	25,84	0,68	25,88	0,54	26,08	0,14
1-pentene	26,52	0,81	26,53	0,72	26,57	0,57	26,78	0,14
cis-2-pentene	26,89	0,76	26,9	0,68	26,94	0,52	27,14	0,13
2-methylpentane	28,24	0,6	28,25	0,52	28,28	0,42	28,47	0,12
3-methylpentane	28,33	0,6	28,34	0,52	28,37	0,43	28,56	0,11
isoprene	29	0,71	29,03	0,63	29,08	0,43	29,28	0,13
hexene	30,89	0,73	30,92	0,62	30,98	0,38	31,19	0,15
n-hexane	13,04	0,99	12,97	0,08	12,98	0,04	12,93	0,15
benzene	15,83	0,1	15,81	0,07	15,82	0,03	15,78	0,10
isooctane	17,81	0,08	17,79	0,05	17,80	0,05	17,76	0,11
n-heptane	18,24	0,08	18,23	0,05	18,24	0,03	18,19	0,10
toluene	21,01	0,07	20,99	0,04	21,00	0,04	20,95	0,06
n-octane	22,69	0,05	22,67	0,04	22,68	0,06	22,64	0,05
ethylbenzene	24,87	0,04	24,84	0,04	24,86	0,05	24,80	0,05
m-xylene	25,16	0,04	25,13	0,05	25,15	0,05	25,10	0,05
o-xylene	26,05	0,04	26,02	0,05	26,04	0,06	25,99	0,05
nonane	26,38	0,04	26,34	0,05	26,37	0,06	26,31	0,04
1,3,5-trimethylbenzene	28,47	0,04	28,43	0,05	28,45	0,07	28,40	0,04
1,2,4-trimethylbenzene	29,29	0,04	29,25	0,06	29,27	0,08	29,22	0,04
1,2,3-trimethylbenzene	29,41	0,04	29,38	0,05	29,40	0,07	29,35	0,04
n-decane	30,23	0,04	30,19	0,06	30,22	0,08	30,16	0,04

Tableau 12 : temps de rétentions (moyennes, écart-types) comparés entre le mode on-line et les tubes

11. ETUDE DE LA LINEARITE

11.1 BUT DE L'ESSAI

Les 4 concentrations du mélange de travail utilisées pour l'étude du taux de récupération nous ont permis d'étudier la linéarité sur la gamme 1,2 – 10 ppbv, tant sur le mode on-line que pour les prélèvements sur tubes.

11.2 RESULTATS

Les figures 15 à 18 donnent quelques exemples de réponse en fonction de la concentration, en mode on-line et sur tube, pour quelques-uns des composés les plus caractéristiques. L'ensemble des courbes (réponses moyennes sur tubes et en on-line) pour tous les composés est donné en annexe J. Comme il a été montré au chapitre précédent, le taux de récupération sur tubes n'est en général pas de 100 % : les réponses en fonction de la concentration sont linéaires (un peu moins toutefois pour les tubes que sur le mode on-line), mais les pentes des droites obtenues en mode on-line et sur tubes ne correspondent pas.

11.3 EXAMEN DES ECARTS DE LINEARITE

Certains points de réponse obtenus sur les tubes s'écartent visiblement de la droite de régression calculée sur les 4 concentrations. Nous avons donc examiné en détail les écarts de linéarité pour certains composés les plus pertinents : soit les plus réactifs, soit les plus importants pour la santé, soit ceux dont les résultats étaient le plus dispersés (d'après les résultats du chapitre précédent). L'écart de linéarité est calculé comme suit :

$$\frac{(\text{réponse calculée} - \text{réponse mesurée}^*)}{\text{réponse mesurée}} \quad (\%)$$

* : réponse calculée d'après la droite de régression sur les 4 points de concentration

Le Tableau 13 donne l'ensemble des écarts calculés pour le mode on-line, concentration par concentration, pour un certain nombre d'analyses. Nous avons également calculé, afin de les comparer aux résultats sur les tubes, la moyenne des écarts de linéarité par concentration, et la dispersion (un écart-type).

Le Tableau 14 donne l'ensemble des résultats pour les mêmes composés composés, sur les 5 tubes. Les résultats d'un tube à 6,6 ppbv (le 9718) sont invalidés : bien que ce tube ait été dopé de la même façon que les autres, le chromatogramme ne présentait que la moitié des pics des composés légers, et un seul pic pour les composés lourds. Il n'y a eu aucune autre anomalie de ce type, nous n'avons donc pas pu retrouver l'origine du problème. Les composés en C3, et parfois des composés en C4, n'ont pas pu être récupérés sur le tube 9758 : la composition de ce tube n'est donc pas conforme aux spécifications (problème sur le Carbosieve), et les résultats ont été systématiquement éliminés. Nous n'avons donc que 5, voire parfois 4 résultats de répétabilité.

ETHYLENE

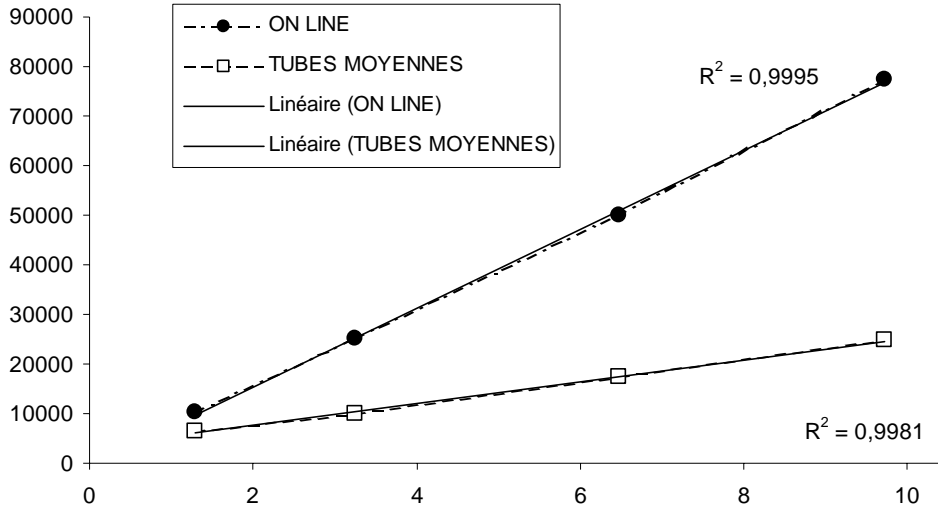


Figure 15 : linéarités (on-line et tubes) pour l'éthylène

ISO BUTANE

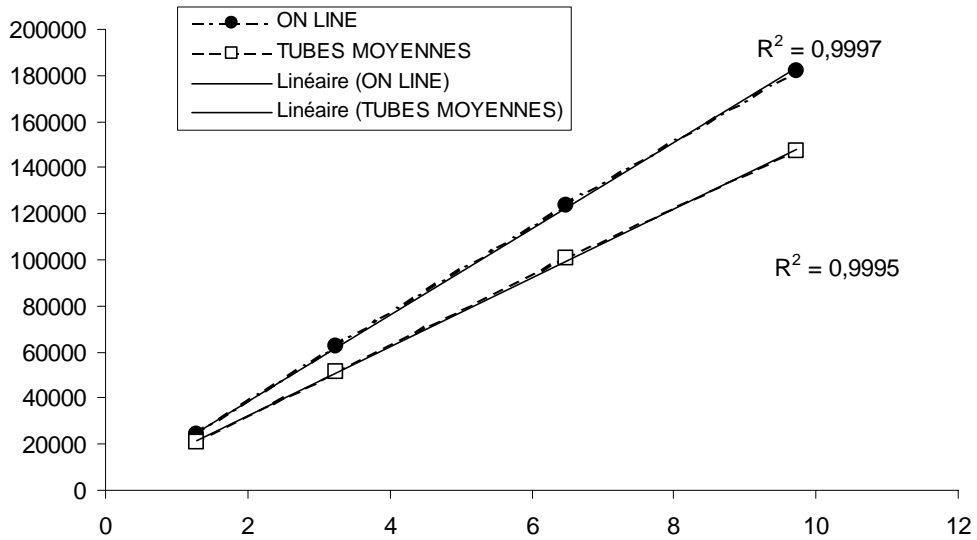


Figure 16 : linéarités (on-line et tubes) pour l'i-butane

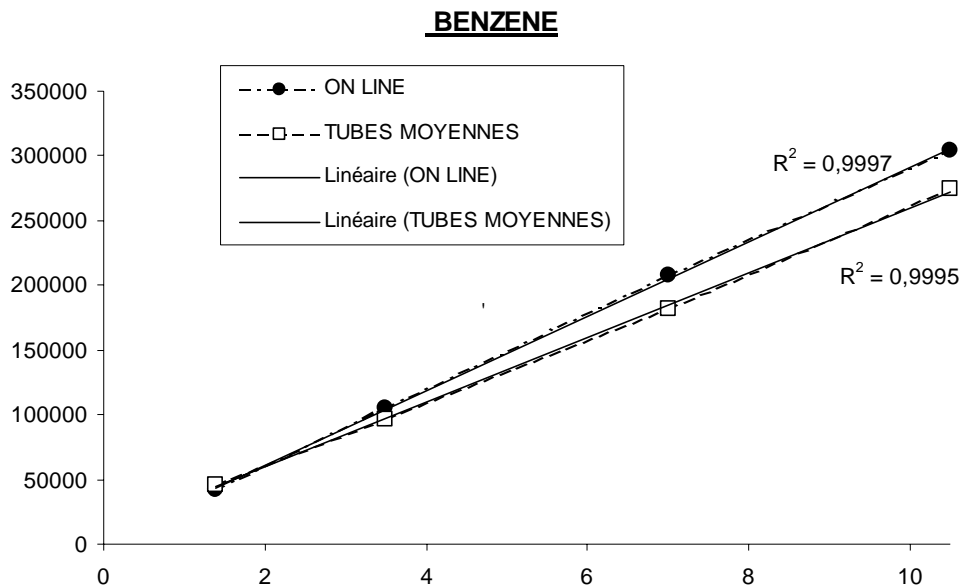


Figure 17 : linéarités (on-line et tubes) pour le benzène

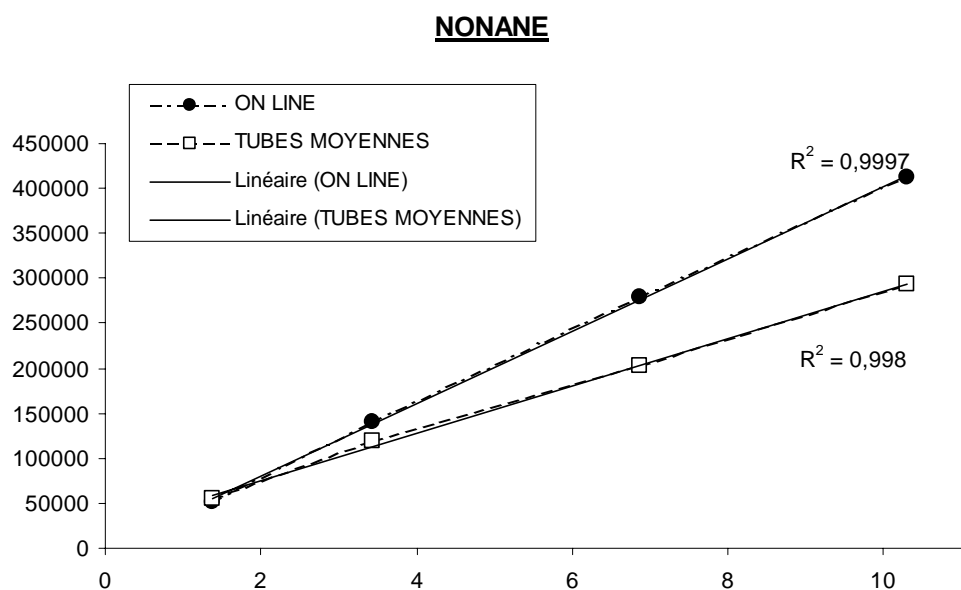


Figure 18 : linéarités (on-line et tubes) pour le nonane

Tableau 13 : écarts de linéarité, mode on-line, analyse par analyse, pour les 4 concentrations : a) composés légers, b) composés lourds

a) COMPOSES LEGERS : conc., ppbv	Ecart de linéarité, %										
iso-butane	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Moyennes des écarts	Dispersion
1,3	4,7	0,7	-0,9	-2,7	-0,1	-1,4	-1,8	-3,1		-0,6	2,5
3,2	-0,1	1,5	3,5	3,1	3,0					2,2	1,5
6,5	4,1	-0,1	-0,2	0,5	1,2	0,9				1,1	1,6
9,7	-0,4	-5,1	-4,1	-1,2	-1,1	-0,9	-1,4	0,1		-1,8	1,8
1-butene	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Moyennes des écarts	Dispersion
1,3	2,4	0,0	-1,4	-1,7	-0,8	0,6	-1,4	-2,3		-0,6	1,5
3,1	-0,5	1,7	3,2	3,0	3,4					2,2	1,6
6,3	4,9	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	1,1			1,1	1,7
9,4	1,1	-4,9	-3,6	-1,0	-0,6	-0,9	-1,2	-0,5		-1,5	1,9
iso-pentane	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Moyennes des écarts	Dispersion
1,4	1,6	0,2	1,1	-1,6	-1,6	-1,0	-0,3	-2,3		-0,5	1,4
3,4	-0,5	1,2	3,3	3,2	3,3					2,1	1,7
6,8	3,6	-0,5	0,5	1,0	0,8	1,0	1,0			1,1	1,2
10,2	1,4	-4,4	-3,7	-1,6	-1,6	-1,3	-1,4	-0,5		-1,6	1,8
1,3-butadiene	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Moyennes des écarts	Dispersion
1,4	0,1	-1,1	-2,5	-1,8	-3,9	-2,6	-2,4	-2,3		-2,0	1,2
3,4	-0,7	0,6	3,3	3,1	3,0					1,9	1,8
6,8	4,1	-0,3	0,2	0,4	0,4	0,1	1,1			0,9	1,5
10,2	2,3	-4,1	-3,3	-1,2	-1,1	-1,0	-1,5	0,2		-1,2	2,0
2-methylpentane	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Moyennes des écarts	Dispersion
1,4	1,6	1,1	-0,1	0,0	0,0	-0,4	-0,9	-0,1		0,2	0,8
3,4	0,1	2,1	3,8	4,0	4,8					3,0	1,9
6,9	4,1	4,3	0,5	1,0	1,1	1,2				2,0	1,7
10,3	0,6	-6,1	-5,4	-1,4	-3,1	-2,2	-1,4	-0,2		-2,4	2,4
isoprene	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Moyennes des écarts	Dispersion
1,4	1,5	-1,7	-2,8	-2,5	-2,2	-1,9	-2,4	-2,6		-1,8	1,4
3,5	-4,2	0,2	1,8	2,1	2,6					0,5	2,8
6,9	6,2	7,8	0,1	0,8	1,1	0,9	1,5			2,6	3,1
10,4	4,0	-4,6	-5,3	-3,5	-3,7	-3,1	-2,4	-1,1		-2,5	2,9

Tableau 13 a)

b) COMPOSES LOURDS : conc., ppbv	Ecart									Moyennes des écarts	Dispersion
	Ecart de linéarité, %										
n-hexane	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart		
1,3	9,7	0,7	-2,6	-4,1	-10,4	-9,6	-20,6	-20,1	-7,1	10,3	
3,1	8,2	11,1	12,8	13,0	14,1				11,9	2,3	
6,8	5,9	-2,2	-5,7	0,7	-0,1	-0,2	0,9		-0,1	3,5	
10,2	1,4	-7,7	-5,3	-2,0	-2,2	-1,5	-1,5	0,0	-2,4	2,9	
benzene	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart			
1,4	8,7	5,6	3,5	3,7	4,5	3,5	2,5	2,3	4,3	2,1	
3,5	0,0	1,1	3,6	3,9	4,1				2,5	1,9	
7,0	5,1	-0,2	0,8	1,3	0,4	1,5	1,5		1,5	1,7	
10,5	2,8	-4,5	-4,6	-2,4	-3,3	-2,1	-2,3	-0,3	-2,1	2,4	
toluene	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart			
1,3	-0,2	-0,4	-1,1	-1,1	0,2	-2,3	-1,8	-0,4	-0,9	0,8	
3,3	1,0	3,6	3,9	5,5	5,4				3,9	1,8	
6,7	5,5	0,3	1,3	1,9	2,0	2,2	2,8		2,3	1,6	
10,0	-2,1	-8,1	-7,0	-4,5	-3,3	-1,9	-0,9	0,8	-3,4	3,0	
n-octane	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart			
1,4	-5,5	-3,5	-2,9	-0,5	-3,9	-2,5	-3,7	-2,7	-3,2	1,4	
3,4	-1,0	1,0	2,5	2,9	3,7				1,8	1,8	
6,7	4,1	1,1	1,4	2,0	1,2	2,4	3,2		2,2	1,1	
10,1	-4,2	-7,1	-6,2	-3,4	-2,7	-0,9	-0,2	1,5	-2,9	3,0	
ethylbenzene	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart			
1,4	-3,6	-0,3	-1,2	-1,2	-1,2	-1,3	-1,0	-1,0	-1,4	0,9	
3,5	0,0	15,0	5,0	9,4	5,1				6,9	5,6	
6,9	4,5	0,1	0,6	1,6	1,5	1,9	2,5		1,8	1,4	
10,4	-3,9	-8,4	-6,7	-4,1	-3,0	-1,4	-0,8	1,0	-3,4	3,1	
o-xylene	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart			
1,4	-1,1	1,4	0,5	0,8	0,2	1,7	-0,5	0,4	0,4	0,9	
3,5	3,0	8,9	5,7	5,9	6,8				6,1	2,2	
7,1	4,3	-0,5	0,6	1,4	1,4	1,8			1,5	1,6	
10,6	-4,1	-8,1	-5,6	-3,6	-2,4	-0,9	-0,3	1,0	-3,0	3,0	
nonane	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart			
1,4	-9,8	-8,1	-6,8	-5,8	-6,2	-3,7	-5,3	-5,8	-6,4	1,8	
3,4	-0,2	-3,9	5,6	2,1	3,1				1,3	3,6	
6,9	2,0	-1,0	0,9	0,3	1,2	1,4	1,7		0,9	1,0	
10,3	-2,4	-5,1	-3,5	-1,7	-1,2	0,5	0,3	1,3	-1,5	2,2	
1,3,5-trimethylbenzene	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart			
1,4	-6,5	-4,3	-6,1	-5,0	-5,4	-6,3	-6,2	-5,7	-5,7	0,8	
3,5	-3,2	9,7	2,0	13,6	16,4				7,7	8,1	
7,1	1,3	0,5	-2,3	1,8	-2,0	1,0	0,2		0,1	1,6	
10,6	0,3	2,6	-4,4	-3,1	-3,9	1,8	-2,2	0,1	-1,1	2,7	
1,2,3-trimethylbenzene	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart	Ecart			
1,4	-27,8	-23,8	-24,2	-21,0	-24,3	-21,6	-25,1	-20,7	-23,6	2,4	
3,5	0,0	-9,6	-18,3	-3,9	8,2				-4,7	10,0	
6,9	-3,0	-2,0	-1,5	0,4	-0,4	1,5	2,2		-0,4	1,9	
10,4	-6,9	-1,6	0,0	1,0	0,9	1,4	1,7	3,8	0,0	3,2	

Tableau 13 b)

Tableau 14 : écarts de linéarité sur les tubes, analyse par analyse, pour les 4 concentrations : a) composés légers, b) composés lourds

a) COMPOSES LEGERS ppbv	TUBE 9730	TUBE 9746	TUBE 14863	TUBE 10636	TUBE 9718	Moyenne des écarts	Dispersion
iso-butane	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %		
1,29	16,5	4,4	-4,1	0,6	1,8	3,8	7,7
3,24	4,7	1,8	2,7	1,4	-1,0	2,0	2,1
6,48	5,4	0,8	-0,5	-1,8	*	1,0	3,1
9,72	1,7	0,6	0,0	0,6	0,1	0,6	0,7
1-butene	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	Moyenne des écarts	Dispersion
1,25	9,7	4,4	2,1	3,5	9,9	5,9	3,6
3,14	-0,2	-0,7	1,0	0,7	-5,1	-0,9	2,5
6,28	-4,2	-1,5	-2,1	-2,5	*	-2,6	1,2
9,42	1,7	0,7	0,8	1,0	0,4	0,9	0,5
iso-pentane	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	Moyenne des écarts	Dispersion
1,36	2,7	1,3	-4,3	-4,0	17,7	2,7	9,0
3,4	2,1	0,0	2,6	5,7	-9,0	0,3	5,6
6,81	-3,4	-0,6	-0,4	-3,5	*	-2,0	1,7
10,21	1,2	0,3	0,0	1,0	0,7	0,6	0,5
1,3-butadiene	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	Moyenne des écarts	Dispersion
1,36	2,2	-1,0	-4,0	0,5	9,8	1,5	5,1
3,4	1,4	0,5	3,0	2,1	-4,8	0,4	3,1
6,81	-2,4	0,0	-1,0	-2,4	*	-1,4	1,2
10,21	0,9	0,0	0,2	0,8	0,4	0,4	0,4
2-methylpentane	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	Moyenne des écarts	Dispersion
1,37	-10,9	-7,6	-20,7	-6,3	13,7	-6,4	12,5
3,43	6,9	5,3	11,5	6,3	-7,2	4,6	7,0
6,87	-0,9	-1,1	2,6	-2,6	*	-0,5	2,2
10,31	-0,2	0,0	-2,1	0,6	0,6	-0,2	1,1
isoprene	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	Moyenne des écarts	Dispersion
1,38	0,3	-3,3	-9,8	4,2	19,1	2,1	10,8
3,46	3,0	2,9	6,8	3,4	-9,0	1,4	6,0
6,94	-3,1	-1,2	-1,7	-5,6	*	-2,9	2,0
10,4	1,1	0,3	0,2	2,0	0,7	0,8	0,8

Tableau 14 a)

b) COMPOSES LOURDS ppbv	TUBE 9730	TUBE 9746	TUBE 14863	TUBE 10636	TUBE 9718		
n-hexane	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	Moyenne des écarts	Dispersion
1,25	-1,3	-0,5	1,5	5,6	5,6	2,2	3,3
3,14	6,2	2,0	1,0	1,1	1,1	2,2	2,2
6,81	-5,3	-1,6	-1,6	-3,7	*	-3,1	1,8
10,21	1,8	0,6	0,6	1,5	1,5	1,2	0,6
benzene	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	Moyenne des écarts	Dispersion
1,39	6,7	4,1	1,4	7,7	7,7	5,5	2,7
3,5	-0,2	-0,9	1,4	-0,9	-0,9	-0,3	1,0
7	-3,5	-1,5	-2,2	-3,5	*	-2,7	1,0
10,5	1,5	0,7	0,8	1,5	1,5	1,2	0,4
toluene	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	Moyenne des écarts	Dispersion
1,33	5,4	4,1	5,0	5,9	5,9	5,3	0,8
3,33	2,0	-1,2	-1,7	0,3	0,3	-0,1	1,5
6,68	-4,5	-0,8	-0,7	-3,2	*	-2,3	1,9
10,01	1,7	0,4	0,4	1,3	1,3	1,0	0,6
n-octane	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	Moyenne des écarts	Dispersion
1,36	-7,1	-10,7	-10,9	-9,0	-9,0	-9,3	1,5
3,4	6,1	-0,3	2,5	4,4	4,4	3,4	2,5
6,74	-1,8	7,4	5,4	1,2	*	3,0	4,1
10,11	0,2	-3,1	-2,5	-0,9	-0,9	-1,4	1,4
ethylbenzene	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	Moyenne des écarts	Dispersion
1,38	0,7	-5,5	-5,5	-2,6	-2,6	-3,1	2,6
3,46	3,8	-0,3	-1,0	2,2	2,2	1,4	2,0
6,94	-4,1	3,3	4,2	-0,8	*	0,6	3,8
10,4	1,4	-1,3	-1,7	0,2	0,2	-0,3	1,2
o-xylene	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	Moyenne des écarts	Dispersion
1,38	-5,3	-10,3	-10,6	20,7	-9,1	-2,9	13,4
3,46	6,0	0,8	2,9	18,7	5,0	6,7	7,0
7,07	-3,0	5,5	4,2	7,0	*	3,4	4,4
10,6	0,8	-2,4	-2,0	3,6	-0,6	-0,1	2,4
nonane	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	Moyenne des écarts	Dispersion
1,37	-7,2	-13,0	-5,4	-8,2	-8,2	-8,4	2,8
3,43	6,9	-0,2	2,3	5,8	5,8	4,1	3,0
6,87	-2,5	9,5	1,1	-0,2	*	2,0	5,2
10,31	0,4	-4,0	-0,7	-0,4	-0,4	-1,0	1,7
1,3,5-trimethylbenzene	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	Moyenne des écarts	Dispersion
1,41	-8,8	-13,7	-4,0	-4,7	-4,8	-7,2	4,1
3,53	8,3	4,5	3,7	3,9	3,6	4,8	2,0
7,07	-3,6	3,8	-1,6	-0,7	*	-0,5	3,1
10,6	0,8	-1,9	0,4	0,3	0,1	-0,1	1,1
1,2,3-trimethylbenzene	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	écart de linéarité %	Moyenne des écarts	Dispersion
1,38	-37,3	-5,8	-14,0	-30,1	-30,1	-23,5	13,1
3,46	24,5	-8,2	7,4	20,3	20,3	12,9	13,4
6,94	-2,3	11,3	-0,5	-1,6	*	1,7	6,4
10,4	-1,0	-4,0	-0,4	-1,0	-1,0	-1,5	1,4

* : Cet essai présente des anomalies ; calculs non retenus

Tableau 14 b)

En ce qui concerne les écarts de linéarité sur le mode on-line, pour les composés légers, les résultats sont assez homogènes : la moyenne des écarts est toujours inférieure ou au plus égale à 3 % relatifs par rapport à la surface théorique correspondant au point de concentration de la droite de régression. La dispersion (un écart-type) est quand à elle, de l'ordre de grandeur ou supérieure à la moyenne des écarts, ce qui indique une répartition aléatoire et non systématique de ces écarts. Quelques valeurs isolées, sur certaines analyses, sont plus importantes, mais l'écart maximal (pour l'isoprène à 6,9 ppbv) est inférieur à 8 %. On note toutefois que les écarts sont plus élevés sur les premières analyses de chaque série (colonnes de gauche du tableau) ce qui pourrait montrer un conditionnement du système au cours du temps.

Pour les composés lourds, toujours en mode on-line, les écarts sont légèrement plus importants : seuls 57 % des écarts de linéarité par rapport à la droite de régression sont inférieurs ou égaux à ± 3 % relatifs, et 82 % sont inférieurs à 6 % relatifs. Ces écarts vont jusqu'à 20 % et plus, notamment pour le n-hexane (qui sort parmi les premiers composés) et les plus lourds : le 1,2,3-triméthylbenzène notamment à la concentration de 1,3 ppbv montre un écart systématique de -24 % par rapport à la droite de régression. Cela vient probablement de la mauvaise intégration de la surface du pic : deux des pics de triméthylbenzène sont mal séparés ; de plus le deuxième pic présente à sa base un épaulement assez important (correspondant à un petit pic isolé sur le blanc), ce qui fausse la valeur de la surface des pics et provoque des écarts de linéarité plus importants.

En ce qui concerne les tubes, malgré le petit nombre de résultats disponibles, les tendances sont semblables au mode on-line : pour les COV légers, les résultats sont relativement homogènes, avec toutefois quelques variations, par exemple l'iso-butane à la concentration de 1,3 ppbv : un tube présente un écart de 16,5 %, alors qu'un autre n'a un écart que de 1,7 %. Tous les composés d'une même analyse ne présentent pas le même comportement, le dopage n'est donc pas la source de dispersion la plus importante, car alors tous les pics d'une analyse devraient montrer la même tendance.

En ce qui concerne les COV les plus lourds, le comportement est, là encore, similaire à ce qui se passe en mode on-line. Les écarts sont même inférieurs sur les tubes pour l'hexane, et sauf exception, du même ordre de grandeur pour les autres composés. La dispersion (calculée sur 4 à 5 résultats seulement) n'est supérieure sur tubes par rapport à l'on-line, que pour l'o-xylène et le 1,2,3-triméthyl-benzène.

En conclusion, l'essai de dopage avec un même volume de mélange de travail sur différents tubes donne une dispersion sensiblement équivalente à celle des prélèvements on-line, malgré un taux de récupération inférieur à 100 %. La qualité du dopage ne semble pas être la cause principale de la dispersion. La mauvaise qualité des blancs de post-analyse montre que la désorption n'est probablement pas complète, et/ou que les composés les plus lourds sont partiellement piégés dans les lignes (du fait d'un chauffage insuffisant, d'un temps de séjour trop long ?). La conformité des tubes aux spécifications ne semble pas toujours non plus complètement assurée. Ces points seront donc à reprendre dans la seconde partie de l'étude.

12. CONCLUSIONS. POURSUITE DE L'ETUDE

Les résultats obtenus sur le premier appareil montrent que l'utilisation des tubes actifs (ou passifs, car les procédures de thermodésorption et d'analyse sont les mêmes) demande un certain soin. En particulier, le contrôle qualité des tubes, la vérification du volume prélevé, l'amélioration de la désorption et l'établissement d'une procédure de calibration valable pour le mode off-line sont particulièrement importants. De même, compte-tenu du taux de récupération variable d'un composé à l'autre par rapport au mode on-line, l'utilisation d'un mélange de calibration à 1 ou quelques composés, en mode on-line, peut être la source d'erreurs importantes, et ce d'autant plus que la concentration analysée sur les tubes sera élevée.

Les autres points qui n'ont pas pu être abordés dans cette première partie faute de temps, sont la limite de détection (bien que l'on en ait une idée par l'étude des blancs) et l'incertitude associée. L'étude de ces paramètres demande une définition rigoureuse du mode de calcul à laquelle nous travaillons actuellement.

La conservation des échantillons prélevés sur tubes est également un point important. Jusqu'à présent, nous avons procédé aux analyses dès le prélèvement effectué (au temps nécessaire aux analyses des différents tubes près). Le constructeur donne des temps de conservation des prélèvements, avec les bouchons utilisés sur le carrousel, qui demanderont à être vérifiés.

Dans cette première partie, nous sommes limités à des prélèvements fixes, d'un litre, à des concentrations jusqu'à 10 ppbv pour chacun des 34 composés. Le prélèvement de volumes variables, supérieurs à un litre, à la concentration de 10 ppbv, apportera des informations supplémentaires sur la linéarité et les éventuels volumes de rupture.

Enfin, une étude bibliographique des normes, des procédures EPA, d'articles... sera menée pour donner des indications sur le choix des adsorbants et la limitation des effets de l'humidité.

13. REFERENCES

- [1] **ADEME** : Compte-rendu de réunion du 21 janvier 2002 « bilan utilisateurs des analyseurs de COV »
- [2] **N. Locoge, J.C. Galloo et R. Guillermo** : « Analyse des composés organiques volatils en réseau ». Rapport Ecole des mines de Douai n° 2, Convention ADEME n° 262 0050, novembre 1994, 124 pp.
- [3] **US EPA** : « Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air. Compendium method TO17 (determination of COV in ambient air using active sampling onto sorbent tubes), second edition ». Ref. EPA/625/R-96/010b, janvier 1997, 49 pp. (site internet : www.epa.gov).
- [4] **AFNOR, norme NF EN ISO 16017-1** : « Echantillonnage et analyse des COV par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire ; partie 1 : échantillonnage par pompage ». Mars 2001, 32 pp.
- [5] **G. Jones, N. Gonzalez-Flesca, R. Sokhi, T. Mc Donald** : « Adsorption and solid adsorbents for VOC sampling applications ». Rapport INERIS-Université de Hertfordshire-Université de Greenwich, 1996, 123 pp.
- [6] **Perkin Elmer GCBU** : « Technical assistance document for US EPA method TO-17 ». Novembre 1996, 71 pp.
- [7] **I. Zdanevitch, N. Gonzalez-Flesca** : « Mise au point d'une méthode de prélèvement passif pour le dosage du 1,3-butadiène à l'air ambiant ». Rapport LCSQA-INERIS, juillet 2000, 33 pp.