



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



### Etude n°6 Etude sur la mise en place d'étalons de référence nationaux pour les COV toxiques

NOVEMBRE 2004 – VERSION 2  
Convention : CV04000090

*Caroline Chmieliewski,  
Tatiana Macé*



## RESUME

Actuellement, **la problématique des composés organiques volatils (COV)** est de plus en plus abordée par les médias. Certains de ces composés présentent des risques pour la santé; d'autres en se dégradant peuvent perturber les équilibres chimiques et être précurseurs de polluants tels que l'ozone. Ces composés n'étant pas anodins pour l'homme et pour l'environnement, un certain nombre sont soumis à une réglementation très précise. De cette réglementation s'ensuit la nécessité d'en **réaliser des mesures** dans un premier temps, puis dans un second temps d'en **assurer la traçabilité**.

En 2004, le LNE a commencé à mettre au point des **étalons de référence pour 6 composés organiques volatils toxiques** : le dichlorométhane, le 1,2 dichloroéthane, le benzène, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le styrène.

Les premiers résultats montrent que :

- La fabrication des mélanges gazeux ne pose pas, pour l'instant, de problème particulier. Les pressions de vapeur saturantes de ces gaz ne sont pas limitantes pour la fabrication.
- La mise en oeuvre du système d'analyse a pris plus de temps que prévu, mais ceci reste normal, étant donné la complexité du système utilisé.
- Pour l'analyse, un certain nombre de paramètres reste à optimiser au niveau du thermodésorbteur, tels que le débit de prélèvement, les températures d'adsorption, les débits de fuite et autres.

## SOMMAIRE

<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>2. GENERALITES</b> .....	<b>1</b>
2.1. Définitions _____	1
2.2. Sources d'émission _____	2
<b>3. LISTE DES COV SELECTIONNES</b> .....	<b>2</b>
3.1. Enquête réalisée auprès des réseaux et réglementation _____	2
3.2. Sources des 6 COV toxiques et données environnementales _____	5
<b>4. ESSAIS REALISES</b> .....	<b>7</b>
4.1. Démarche scientifique _____	7
4.2. Préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques _____	8
4.3. Présentation du système d'analyse _____	10
4.4. Résultats obtenus _____	10
<b>5. CONCLUSIONS</b> .....	<b>15</b>
<b>6. SUITE DE L'ETUDE POUR 2005</b> .....	<b>15</b>
<b>7. BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>16</b>
<b>8. ANNEXES</b> .....	<b>16</b>
8.1. Annexe n°1 : Schéma de principe du thermodésorbeur _____	17
8.2. Annexe n°2 : Chromatogramme avec décrochement de la ligne de base _____	18
8.3. Annexe n°3 : Chromatogramme avec une colonne de 30 mètres _____	19
8.4. Annexe n°4 : Chromatogramme avec une colonne de 60 mètres _____	20

## 1. INTRODUCTION

Actuellement, **la problématique des composés organiques volatils ou COV** est de plus en plus abordée par les médias. Certains de ces composés présentent des risques pour la santé; d'autres en se dégradant peuvent perturber les équilibres chimiques et être précurseurs de polluants tels que l'ozone. Ces composés n'étant pas anodins pour l'homme et pour l'environnement, un certain nombre sont soumis à une réglementation très précise. De cette réglementation s'ensuit la nécessité d'en **réaliser des mesures** dans un premier temps, puis dans un second temps d'en **assurer la traçabilité**.

En 2004, le LNE a donc commencé à mettre au point des **étalons de référence pour 6 composés organiques volatils toxiques**.

En premier lieu, il sera rappelé quelques **généralités sur ces composés** et notamment quelques définitions et les différentes sources.

En second lieu, le choix des **6 composés organiques volatils** sera argumenté.

Enfin, les **premiers résultats** de cette étude programmée sur deux ans seront présentés dans une troisième partie.

## 2. GENERALITES

### 2.1. DEFINITIONS

- Les composés organiques volatils (COV en français et VOC en anglais) sont des substances dont **la tension de vapeur** à température ambiante est suffisamment élevée pour justifier l'affirmation selon laquelle ces composés sont presque totalement à l'état de vapeur.
- L'Environmental Protection Agency (EPA) **précise qu'il s'agit de composés organiques volatils ayant en commun** :
  - une tension de vapeur supérieure à 0,13 Pa (à 0°C),
  - une longévité et une réactivité suffisantes avec l'atmosphère pour pouvoir participer à des **réactions photochimiques**, donc susceptibles d'intervenir dans des phénomènes de smog, de dépérissement forestier et d'effets de serre.
- **La directive n°99/13/CE du 11 mars 1999**, relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils fournit elle-aussi une définition des composés organiques volatils. Les composés organiques sont des composés contenant au moins **l'élément carbone** et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogène, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et des bicarbonates inorganiques. Les composés organiques volatils sont des composés ayant une **pression de vapeur** de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une **volatilité** correspondante dans les conditions d'utilisation particulières.

## **2.2. SOURCES D'EMISSION**

Les émissions de composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) d'origine anthropique et d'origine biogène s'élèvent à 2,08Mt en 2000 selon les dernières estimations du Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA).

Les différentes sources sont présentées dans le tableau ci-dessous.

<b>Source</b>	<b>Pourcentage ( %)</b>
Source mobile (véhicules routiers, trafic aérien, fluvial, maritime ...)	30
Combustion source fixe	9,6
Usage de solvant dans les activités industrielles (revêtement de surface, nettoyage des surfaces, imprimerie, transformation du caoutchouc, fabrication des matières actives pharmaceutiques) activités domestiques (peinture, colle ...) activités artisanales (nettoyage à sec ...)	29,5
Sources biogènes	21,3
Procédés industriels et traitement des déchets	9,6

Tableau n°1 : Les sources des COV (CITEPA)

## **3. LISTE DES COV SELECTIONNES**

### **3.1. ENQUETE REALISEE AUPRES DES RESEAUX ET REGLEMENTATION**

L'ensemble des réseaux de mesure ont été consultés afin de déterminer quels étaient les COV toxiques qu'ils mesuraient et de déterminer leurs besoins en étalons de référence. Nous remercions vivement les réseaux de mesure qui ont répondu à cette enquête à savoir AERFOM, ASPA, ATMOSF'air BOURGOGNE Sud, Air LR, Airparif, Aremasse, Atmo Picardie, Airfobep, Air APS et AREMA.

A cette enquête, ont été ajoutés la liste de l'OMS de 1996, la réglementation concernant les installations classées et les précurseurs d'ozone.

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après.

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	OMS 96	IC 02/02/98	Précurseurs O <sub>3</sub>
Benzène	x	x	Non		x	x	x	x	x	x	x	x	x
Toluène	x	x			x	x	x		x		x	x	x
ETB	x				x	x			x		x	x	x
O-xylène	x				x	x	x		x		x		x
m+p xylène	x	x			x				x		x		x
Dichlorométhane	x										x	x	
Trichloroéthylène	x			x							x	x	
Tétrachloroéthylène	x			x							x	x	
Styrène	x			x		x					x		
1,2,4 Triméthylbenzène	x									x			x
1,3 butadiène				x			x					x	
1,1 dichloroéthylène				x								x	
1,1 dichloroethane				x									
1,2 dichloroéthylène				x									
Chloroforme				x								x	
1,2 dichloroéthane				x								x	
1,1,1 trichloroéthane				x								x	
Tétrachlorure de carbone				x								x	
1,1,2 trichloroéthane				x								x	
1,2 dibromoéthane				x									
Chlorobenzène				x								x	
1,3 dichlorobenzène				x								x	
1,4 dichlorobenzène				x									
1,2 dichlorobenzène				x								x	
Méthane					x								x
Formaldéhyde										x			x
Acétaldéhyde										x			
Propionaldéhyde										x			
Butyraldéhyde										x			

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	OMS 96	IC 02/02/98	Précurseurs O <sub>3</sub>
Benzaldéhyde										x			
Isovaldéhyde										x			
Ethane										x			x
Ethylene										x			x
Propane					x					x			x
Propène										x			x
Acétylène										x			x
Isobutane										x			x
n-butane										x			x
Trans-but-2-ène										x			x
Cis-but-2-ène										x			x
Isopentane										x			x
n-pentane										x			x
1,3-butadiène										x			x
Trans-pent-2-ène										x			x
1-pentène										x			x
Cis-pent-2-ène										x			x
Isoprène										x			x
Hex-1-ène										x			x
n-hexane										x			x
iso-octane										x			x
n-heptane										x			x
n-octane										x			x
1,3,5 triméthylbenzène													x
1,2,3 triméthyl benzène													x
Trichlorobenzène												x	

Tableau n°2 : Sélection des COV toxiques étudiés

Les différentes réponses des réseaux de mesure et la réglementation conduisaient à sélectionner les 6 composés organiques volatils toxiques suivants : le dichlorométhane, le 1,2 dichloroéthane, le benzène, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le chlorure de vinyle.

Toutefois, il s'est avéré impossible de commander du 1,1 dichloroéthane chez les fabricants : par conséquent, ce composé a été remplacé par du 1,2 dichloroéthane. De plus, après discussions entre le LNE, l'ADEME, le MEDD et l'EMD, il est apparu que l'étude du styrène serait peut-être plus facile que celle du chlorure de vinyle, compte-tenu du manque de stabilité du chlorure de vinyle.

Par conséquent, la liste finale des **6 composés organiques volatils toxiques** étudiés est la suivante : le dichlorométhane, le 1,2 dichloroéthane, le benzène, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le styrène.

### 3.2. SOURCES DES 6 COV TOXIQUES ET DONNEES ENVIRONNEMENTALES

#### ➤ Le dichlorométhane (R40,S23,S 24/25,S36/37)

Le dichlorométhane peut être utilisé dans plusieurs applications :

- comme propulseur pour aérosols
- comme solvant d'extraction dans les industries alimentaires et pharmaceutiques
- comme agent d'expansion pour les mousses de polyuréthane
- comme intermédiaire de synthèse du bromochlorométhane et autres substances chimiques
- comme produit dégraissant pour le nettoyage des métaux
- et bien d'autres (prothèses dentaire, colles, composants électroniques ...)

« Il n'existe pas de source naturelle de dichlorométhane, il est donc **d'origine anthropique**. Les rejets dans l'environnement se répartissent de la manière suivante : environ 97,4% dans l'atmosphère, environ 2% dans l'eau et le reste dans les sols et les sédiments. » (source : INERIS)

Dans l'atmosphère, le dichlorométhane est uniquement **sous forme vapeur**. Il est principalement dégradé en réagissant avec les radicaux hydroxyles formés par réactions photochimiques. Le temps de demi-vie via ce processus de dégradation est estimé à 119 jours.



➤ **Le 1,2 dichloroéthane (R45,R11, R22, R36/37/38, S53, S45)**

Le 1,2 dichloroéthane peut être employé dans différentes applications :

- Dans la synthèse du chlorure de vinyle.
- Dans la production de solvants chlorés.
- Dans la fabrication d'éthylènediamide, d'éthylène glycol, de chlorure de polyvinyle, de nylon...
- Il peut être utilisé comme solvant pour les graisses, les huiles, les cires, les résines, le caoutchouc et pour l'extraction d'épices.
- Traitement par fumigation des grains (céréales), des vergers, des bâtiments agricoles et des champignonnières.
- Fabrication des peintures, de vernis, de détachants, de savons, de produits nettoyants ...

Le 1,2 dichloroéthane est **d'origine anthropique**. Il est soluble dans l'eau, très mobile dans tous types de sol et très volatile dans l'air.

➤ **Le benzène (R45, R11, R48/23/24/25, S63, S45)**

Le benzène est principalement utilisé pour produire de l'éthylbenzène servant à la synthèse du styrène destiné à la fabrication de matières plastiques et d'élastomères. Il est également utilisé pour produire :

- Du cumène destiné à la fabrication du phénol servant à produire des résines phénoliques et du nylon.
- De l'acétone employée comme solvant ou utilisée dans l'industrie pharmaceutique.
- Du cyclohexane destiné à la fabrication de résines.
- Du nitrobenzène servant à fabriquer l'aniline.
- Des alkylbenzènes.
- De l'anhydride maléiques.
- Des chlorobenzènes.

Comme sous produit du pétrole, il entre naturellement dans la composition de l'essence automobile. Son rôle est particulièrement important dans l'essence sans plomb à cause de ses caractéristiques anti-détonation. La présence de benzène dans l'environnement est **naturelle** (feux de forêts, activité volcanique) ou **anthropique**. L'automobile est en grande partie responsable de la pollution atmosphérique par le benzène (gaz d'échappement, émanations lors du remplissage des réservoirs).

Dans l'atmosphère, le benzène existe **sous forme gazeuse** et est principalement dégradé en réagissant avec les radicaux hydroxyles formés par réactions photochimiques.

➤ **Le trichloroéthylène (R45, R36/38, R67, R52/53, S45, S53,S61)**

La principale utilisation du trichloroéthylène est le dégraissage des pièces métalliques qui représente en Europe de l'ouest 95 % de la production. Excellent solvant pour l'extraction des graisses, huiles, matières grasses, cires, goudrons, il est également utilisé dans l'industrie textile pour le nettoyage du coton, de la laine et dans la fabrication des adhésifs, des lubrifiants, des peintures, des vernis et pesticides. Le trichloroéthylène est **d'origine anthropique**. La majeure partie de la production annuelle mondiale (60 à 90%) est rejetée principalement dans l'atmosphère.

➤ **Le tétrachloroéthylène (R40, R51/53, S23, S36/37, S61)**

Le tétrachloroéthylène est utilisé comme solvant et comme nettoyant à sec dans la fabrication et dans la finition des textiles, pour le nettoyage et le dégraissage des métaux. Il est employé dans les décapants pour peinture les encres d'imprimerie, dans la formulation d'adhésifs et de produits de nettoyage spécifiques. Il est également largement utilisé comme intermédiaire de synthèse notamment dans la fabrication des hydrocarbures fluorés. Le tétrachloroéthylène est **d'origine anthropique**. On estime que 85% de la production est émis dans l'atmosphère par évaporation.

➤ **Le styrène (R10, R20, R36/38, S23)**

Le styrène est utilisé dans la fabrication de matières plastiques, de caoutchouc synthétique, de polystyrène, de résines polymères, de résine polyester (pour matériaux de construction et bateaux), de résines échangeuses d'ions. Il sert également à renforcer les fibres de verre et à fabriquer des matériaux isolants et des revêtements de protection. Le styrène dans l'environnement est essentiellement **d'origine anthropique**. Dans l'atmosphère, il est rapidement dégradé par réaction avec les radicaux OH et l'ozone.

## 4. ESSAIS REALISES

### 4.1. DEMARCHE SCIENTIFIQUE

- En premier lieu, des **mélanges gazeux** ont été fabriqués par une méthode statique qui est la gravimétrie. Pour commencer, deux mélanges gazeux à une concentration de  $1.10^{-6}$  mol/mol ont été préparés.
- En second lieu, les bouteilles ont été **analysées** par chromatographie gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme. Ces mélanges gazeux ont permis de mettre en oeuvre le système d'analyse et de le tester.
- Enfin, les premiers essais de **validation de méthode** sont en cours. En effet, avant de pouvoir valider les étalons, déterminer la justesse de leurs concentrations puis leurs incertitudes, une étape de validation du système d'analyse est nécessaire. Cette étape sera finalisée en 2005.

## 4.2. PREPARATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES

### 4.2.1. Principe

La préparation de mélanges gazeux de référence gravimétriques consiste à peser directement des masses de composés sous forme gazeuse ou liquide qui sont ensuite introduites dans une bouteille préalablement mise sous vide et pesée.

Les concentrations molaires sont calculées à partir des masses pesées et des masses molaires des différents constituants.

### 4.2.2. Schéma de la rampe de fabrication

La rampe de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques a été assemblée par le LNE et est schématisée ci-après.

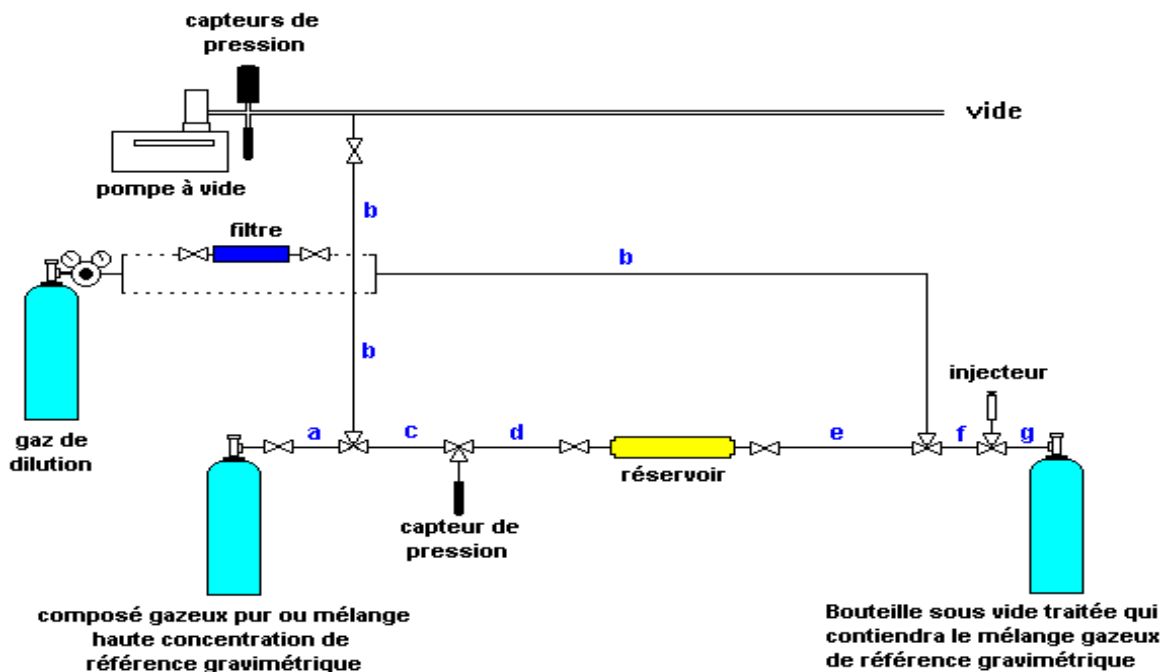


Figure n°1 : Schéma de la rampe de fabrication

#### 4.2.3. Description succinct du mode opératoire

Les principales étapes de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques sont les suivants :

- La bouteille destinée à recevoir le mélange gazeux de référence gravimétrique et la bouteille du gaz de dilution sont placées dans la rampe de fabrication.
- Le vide est réalisé dans l'ensemble de la rampe et dans la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique grâce à une pompe turbomoléculaire.
- La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est ensuite fermée, retirée de la rampe, pesée sur une balance de haute précision notée « Balance n°1 », puis replacée dans la rampe de fabrication.
- Le vide est à nouveau réalisé dans l'ensemble de la rampe de fabrication.
- Un mélange liquide contenant les 6 COV est réalisé par pesée sur une balance de haute précision notée « Balance n°2 ».
- Une quantité de ce mélange liquide est prélevée avec une seringue et pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°2 ».
- La seringue est positionnée dans l'injecteur et son contenu est vaporisé dans la bouteille sous vide du mélange gazeux de référence gravimétrique par l'intermédiaire du septum.
- Le remplissage de la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est réalisé avec le gaz de dilution à la pression désirée.
- La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est fermée, démontée puis à nouveau pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°1 ».

#### 4.2.4. Calcul de la concentration des composés

Les masses des différents composés et du gaz de dilution sont déterminé à partir des différentes pesées effectuées.

La concentration molaire gravimétrique  $C_A$  du composé A dans le mélange gazeux de référence est calculée en utilisant la formule suivante :

$$C_A = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i}}$$

Avec :

- $m_A$  : la masse de composé A introduite
- $M_A$  : la masse molaire du composé A
- $m_i$  : la masse de chaque composé  $i, i=1, \dots, n$  introduite
- $M_i$  : la masse molaire de chaque composé  $i, i=1, \dots, n$

#### 4.3. PRESENTATION DU SYSTEME D'ANALYSE

Le système d'analyse est **un chromatographe gazeux associé à un thermodésorbeur de la société Perkin-Elmer**. Cet appareil possède deux détecteurs : un détecteur à ionisation de flamme (FID) et un spectromètre de masse (MS).

Le schéma du thermodésorbeur est présenté en annexe n°1. Le thermodésorbeur est utilisé dans un mode nommé **on line**. Le mode on line permet **d'analyser un gaz étalon ou de l'air ambiant**. Le thermodésorbeur possède une pompe qui aspire le gaz étalon avec un **débit et un temps** qui sont fixés par les conditions d'analyse. Le gaz étalon passe ensuite au niveau d'un premier tube d'adsorbant vide (car on travaille en mode on line) puis il est prélevé sur le deuxième tube nommé **trap**. Ce tube appelé « trap » possède un **adsorbant** qui doit être optimisé en fonction des gaz étudiés. Il faut alors fixer la **température de prélèvement**, la **température de désorption** du tube et la **rampe de désorption**. Un fois le gaz désorbé du tube « trap », les molécules passent dans une **ligne de transfert** qui possède elle-aussi une **température de fonctionnement** qu'il faut déterminer avant d'arriver dans la colonne du chromatographe.

#### 4.4. RESULTATS OBTENUS

##### 4.4.1. Dysfonctionnements constatés

- [Mise en oeuvre de la thermodésorption et du chromatographe en phase gazeuse \(détecteur : FID\)](#)

Lors des premiers essais de fonctionnement, il a été observé que **le benzène était toujours présent** sur les chromatogrammes quel que soit le type de bouteille d'air ou d'azote généré. De **nombreuses comparaisons** ont été réalisées avec des bouteilles d'air des sociétés Air Liquide et Air Product et des bouteilles d'azote de la société Air Product traitées spécifiquement. En conclusion, des pics de benzène importants étaient présents pour tous les gaz analysés. Une première hypothèse a donc été posée : est-ce que le système n'absorberait pas de l'air ambiant ?

Afin de répondre à cette question, le système on line a complètement été démonté et de nombreuses fuites ont été détectées. De plus, cette hypothèse avait été confirmée, car les débits totaux d'aspiration ne correspondaient pas au débit de la pompe de prélèvement. Suite au démontage complet du système on line, au niveau du régulateur de débit massique et du filtre à particules, il est apparu qu'il y avait une fuite au niveau du **filtre**.

Des essais ont de nouveau été réalisés, mais il subsistait encore **un pic en quantité inférieure mais non négligeable de benzène**. Une question se posait quant à l'identification de ce pic. Afin de confirmer l'identification, il a été décidé de changer de système analytique et de travailler en chromatographie gazeuse avec le détecteur spectromètre de masse (MS).

➤ **Essais en thermodésorption et passage en spectrométrie de masse (MS)**

L'analyse avec le spectromètre de masse comme détecteur a permis de **confirmer l'identification** réalisée en FID. L'hypothèse d'une **fuite ou d'une contamination** dans le système a été posée. Afin de détecter d'où provenait la fuite ou contamination, il a été décidé **d'isoler chaque partie** de la thermodésorption. Dans un premier temps, le chromatographe et la spectrométrie de masse ont été isolés. Le blanc du système n'a pas mis en évidence de benzène.

Dans un second temps, le piège appelé « trap » et la ligne de transfert ont été ajoutés au chromatographe et MS : le blanc n'a pas mis en évidence de benzène.

Dans un troisième temps, le deuxième étage de désorption du système a été ajouté : le blanc n'a pas mis en évidence de benzène.

Enfin, une analyse complète du système avec une bouteille d'azote ultra pure, un té de fuite et le système on line a été réalisée : du benzène a été identifié sur le chromatogramme. En conclusion, il n'y avait pas pollution du deuxième étage de désorption jusqu'à la MS. La pollution était située entre **la bouteille générant l'air zéro et le deuxième étage de désorption**. Après de nombreux essais, la source de pollution a été identifiée et provenait du raccord (le Té) utilisé pour ne pas mettre le thermodésorbeur en surpression. Cette pollution était externe au chromatographe gazeux et à la spectrométrie de masse. En changeant **les raccords en amont du système d'analyse**, la pollution en benzène a diminué de 7 nmol/mol à 0,2 nmol/mol.

➤ **Décrochement de la ligne de base du chromatogramme**

En parallèle des problèmes de pollution au benzène, des décrochements de la ligne de base ont été constatés (Cf. Annexe n°2).

Plusieurs hypothèses ont été formulées :

- Ce décrochement provenait-il d'un décrochement de la phase de la colonne ?
- Ce décrochement était-il la conséquence d'une surpression dans le système d'analyse causée par les éléments permettant la dilution des bouteilles en amont de la thermodésorption ?

La première hypothèse étant plus facilement vérifiable, il a été décidé de **changer de colonne**.

➤ **Changement de colonne : Passage d'une colonne de 30m à 60m**

Le changement de colonne n'a pas résolu le problème de décrochement de la ligne de base. Par contre, la colonne de 60m a permis de **séparer le 1,2 dichloroéthane et le benzène** contrairement à la colonne de 30 m (cf. Annexes n°3 et 4). Malheureusement, le changement de colonne de 60m à 30m a engendré un dysfonctionnement supplémentaire. En effet, pour avoir le même débit dans la colonne, il a été nécessaire **d'augmenter la pression en amont de la colonne**. Cette augmentation a créé une surpression au niveau de la trap du thermodésorbeur, et a causé **une fuite au niveau de la trap**. De plus, il a été constaté des problèmes de régulation de pression au niveau de la colonne. Cette régulation de pression est gérée par le thermodésorbeur.

➤ **Changement du piège : trap**

Afin de palier la fuite au niveau du tube « trap », celui-ci a du être changé ainsi que toutes les connexions à l'intérieur du thermodésorbeur.

➤ **Changement du régulateur de pression**

Après avoir changé le piège « trap », un problème persistait. La régulation de la pression en amont de la colonne n'était pas stable. Le capteur de pression et le régulateur de pression interne au thermodésorbeur ont donc été changés.

➤ **Changement des conditions d'analyse de la spectrométrie de masse ( MS)**

Malgré la résolution des problèmes liés à la pression et aux fuites au niveau du piège « trap », les **décrochements de la ligne** de base persistaient. Ce décrochement provenait d'une mauvaise optimisation des paramètres de la MS. En effet, les scans commençaient à partir des ions 50. En réalité, beaucoup d'ions étaient présents avant l'ion 50, il y avait alors une saturation des ions qui s'est traduite graphiquement par un décrochement de la ligne de base (cf. annexe n°2). Une fois les paramètres d'analyse en MS réajustés, les identifications des composés dans les différentes bouteilles ont été réalisées.

L'analyse des deux mélanges gazeux en COV toxiques préparés par le LNE a été réalisée ainsi que celle de deux mélanges gazeux d'Air Product. Une fois l'identification des différents composés présents dans les mélanges gazeux effectuée, le système d'analyse a été à nouveau modifié afin de réaliser le suivi des concentrations de ces bouteilles. Le système d'analyse mis en place a été le TD/GC/FID.

➤ **Instabilité du système informatique**

De nombreux problèmes ont été rencontrés lors de l'acquisition du signal. L'ordinateur ne parvenait plus à contrôler le détecteur FID et à réaliser l'acquisition du signal. Il a donc été nécessaire de séparer les logiciels « turbomass » et « turbochrom » et de les installer sur deux ordinateurs différents. Le nouveau système est en cours de test.

#### **4.4.2. Premiers résultats de validation de méthode**

➤ Dans un premier temps, **des essais de répétabilité** ont été réalisés.

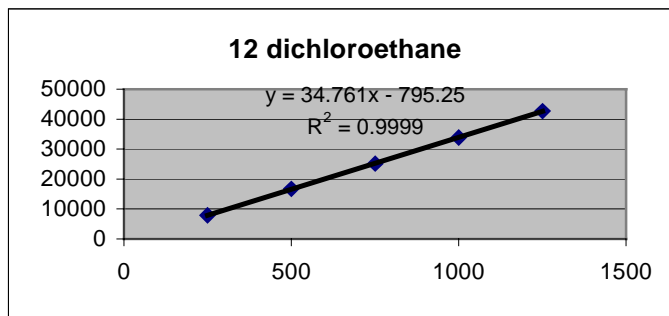
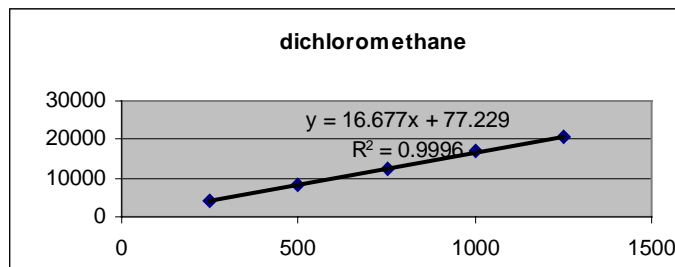
Les résultats obtenus sur 5 essais sont reportés dans le tableau ci-après.

Composés	Moyenne	Ecart type	Pourcentage
Dichlorométhane	4135,51	33,83	0,82
1,2 dichloroéthane	8112,93	155,91	1,92
Benzène	24366,5	22,1	0,09
Trichloroéthylène	8124,1	59,53	0,73
Tétrachloroéthylène	8058,16	122,9	1,5
Styrène	25283,8	330,7	1,3

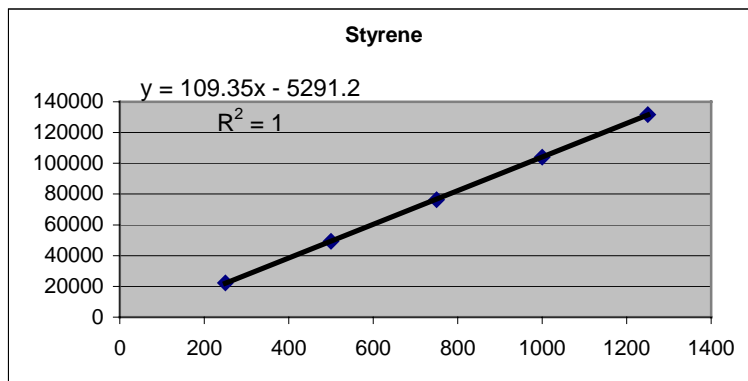
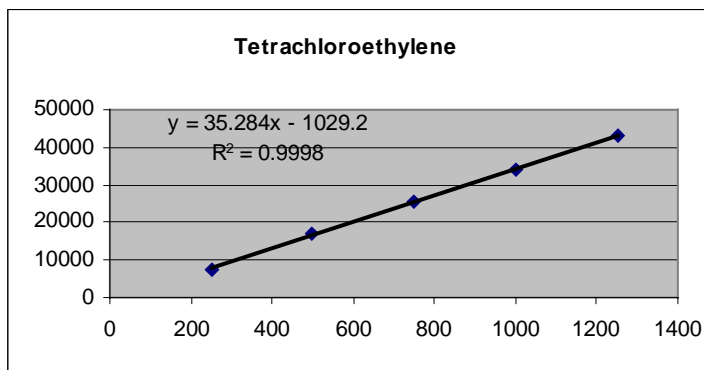
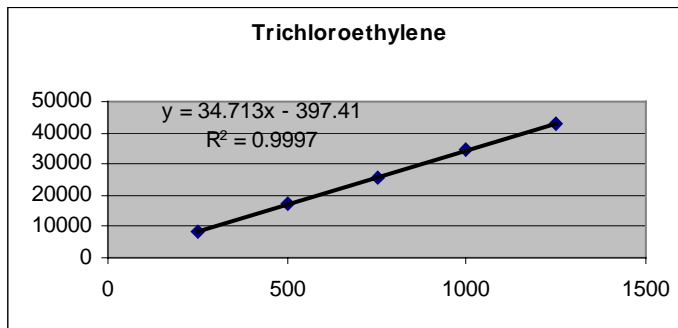
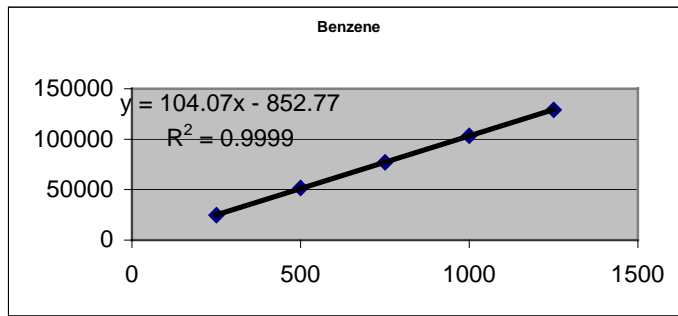
Tableau n°3 : Premiers résultats de répétabilité

Ces premiers résultats sont assez satisfaisants, mais un certain nombre de paramètres reste à étudier.

- Dans un second temps, des essais permettant de **déterminer le volume de perçage ont été effectués**. La détermination du volume de perçage est particulièrement importante lorsque l'on veut réaliser une quantification. En effet, le volume de perçage correspond au volume au-delà duquel le composé étudié n'est plus retenu complètement. Sur une courbe de l'aire du pic en fonction du volume, ce phénomène se traduit par une non-linéarité (plateau).







**Figure n°2 :** Courbe de désorption du composé : Aire en fonction du volume en ml

L'ensemble de ces résultats montre que le volume de perçage n'a pas encore été atteint. Ceci conforte les valeurs des paramètres du débit de prélèvement. Par contre, il a été observé que **le styrène** ne devait pas être complètement désorbé, car quelques résidus de styrène se retrouvaient dans les chromatogrammes suivants. Ce problème est essentiel dans la quantification et doit être résolu. Afin de résoudre ce problème, plusieurs voies sont à l'étude : augmentation du temps de désorption, changement de l'adsorbant dans le piège « trap », modification de la température du piège...

## 5. CONCLUSIONS

- La fabrication des mélanges gazeux n'a pas posé, pour l'instant, de problème particulier. Les pressions de vapeur saturantes de ces gaz ne sont pas limitantes pour la fabrication.
- La mise en oeuvre du système d'analyse a pris plus de temps que prévu mais ceci reste normal étant donné la complexité du système utilisé.
- Pour l'analyse, un certain nombre de paramètres reste à optimiser au niveau du thermodésorbant tels que le débit de prélèvement, la température de désorption, les débits de fuite et autres.

## 6. SUITE DE L'ETUDE POUR 2005

La première étape sera de continuer la validation de la méthode de quantification. Il sera notamment nécessaire de travailler sur les paramètres suivants :

- Débits de prélèvement
- Temps de prélèvement
- Adsorbant du piège « trap »
- Temps de désorption
- Température de chauffage du piège « trap »
- Optimisation des débits de fuite (inlet et outlet)

Cette étape de validation de méthode est très importante pour assurer la justesse des résultats et ensuite pour estimer les incertitudes.

Une fois ces différents paramètres optimisés, des mélanges gazeux de référence gravimétriques seront à nouveau fabriqués afin d'étudier les temps de stabilité et leurs justesses par rapport à d'autres mélanges gazeux.

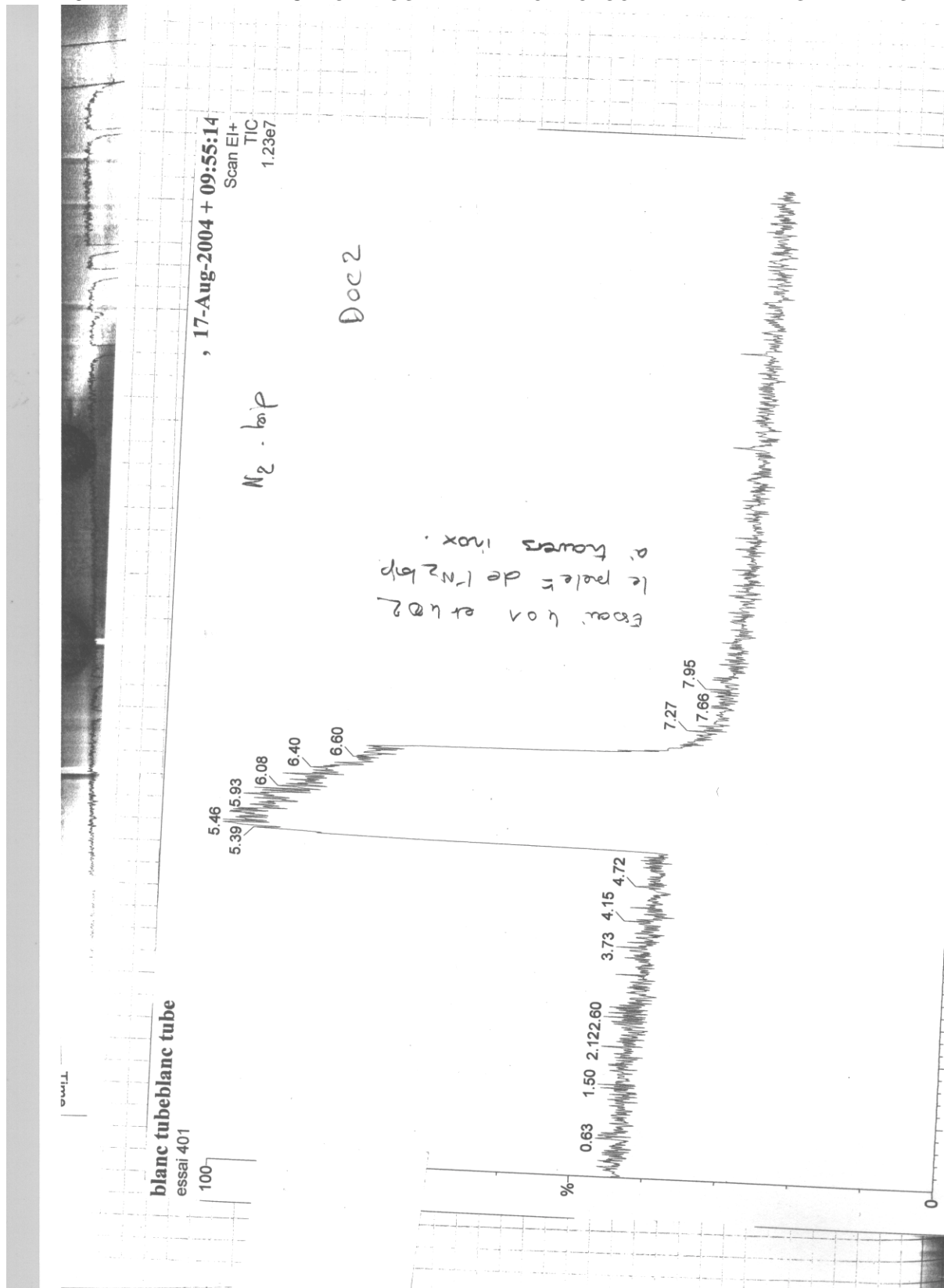
## **7. BIBLIOGRAPHIE**

- « Traitement et analyse des fumées » INSA LYON Madame Popescu
- « Composés organiques volatils » : dossier de l'ADEME disponible sur le site
- « Etudes documentaires » du CITEPA – juin 2004- n°151
- « Le point sur les émissions de COV en France » Nadine Allemand (CITEPA)
- Fiches toxicologiques de l'INRS (n°34, n°184, n°22, n°29 et n°2)
- Fiches de données toxicologiques et environnementales du chlorure de méthylène de l'INERIS
- Fiches de données toxicologiques et environnementales du trichloroéthylène de l'INERIS
- Fiches de données toxicologiques et environnementales du tétrachloroéthylène de l'INERIS
- Fiches de données toxicologiques et environnementales du styrène de l'INERIS

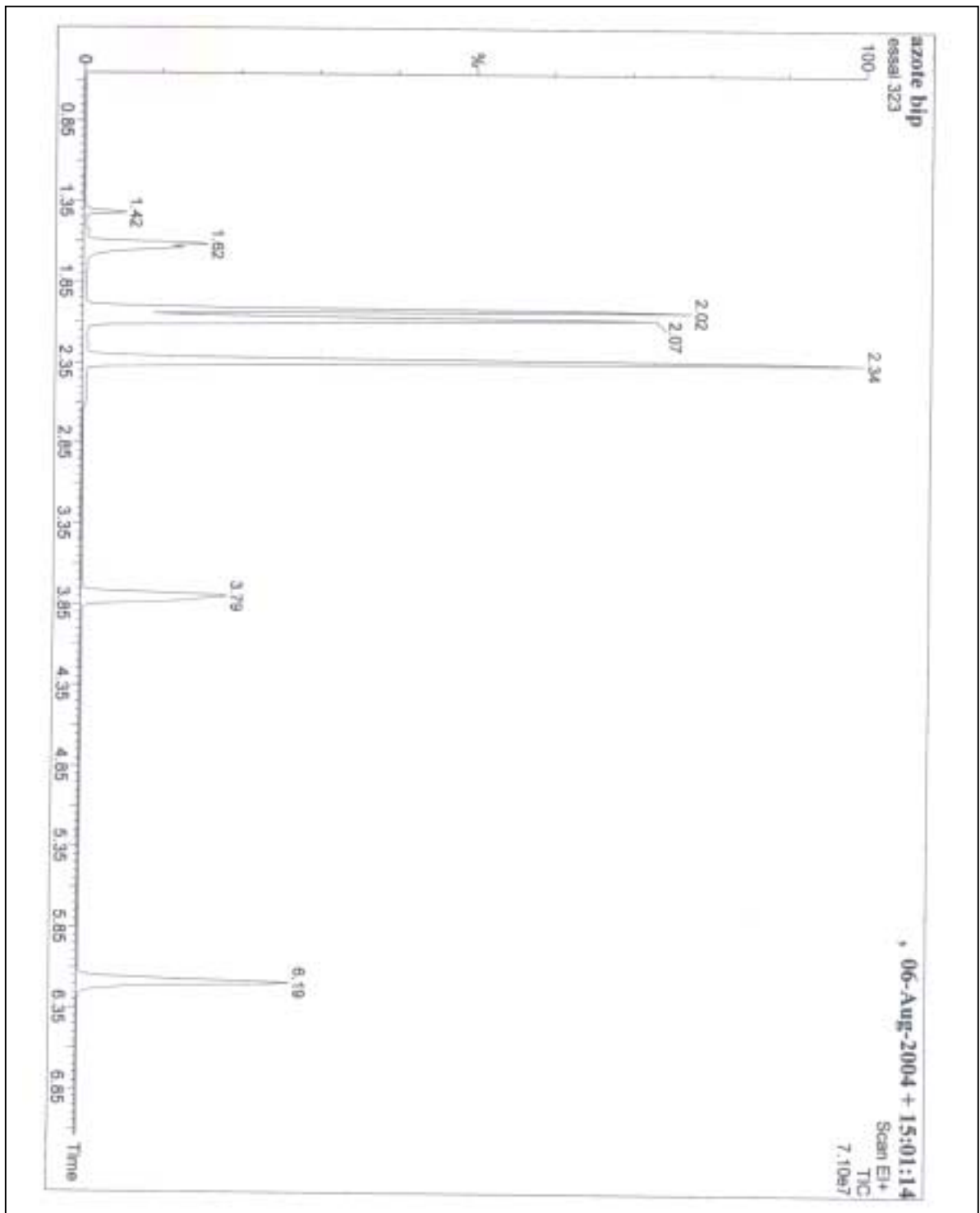
## **8. ANNEXES**



8.2. ANNEXE N°2 : CHROMATOGRAMME AVEC DECROCHEMENT DE LA LIGNE DE BASE



8.3. ANNEXE N°3 : CHROMATOGRAMME AVEC UNE COLONNE DE 30 METRES



8.4. ANNEXE N°4 : CHROMATOGRAMME AVEC UNE COLONNE DE 60 METRES

