

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

ETUDE n°10

**ASSISTANCE ET FORMATION DU PERSONNEL
DES RESEAUX A LA MESURE DES COV**

**Nadine LOCOGE, Jean-Claude GALLOO
avec la collaboration technique de Thierry LEONARDIS,
Thomas BOUDERLIQUE et Laurence DEPELCHIN
Novembre 2001**

SOMMAIRE

RESUME	3
1 - INTRODUCTION	5
2 – FORMATION DU PERSONNEL DES RESEAUX DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L’AIR A LA MESURE DES COV.....	5
2.1 – OBJECTIF	5
2.2 – FORMATION A L’UTILISATION DES ANALYSEURS DE BTEX.....	5
2.2.1 – Organisation de la formation.....	5
2.2.2 – Programme.....	6
2.2.3 – Perspectives.....	6
2.3 – FORMATION A L’UTILISATION DES ANALYSEURS DE COV.....	6
2.3.1 – Organisation de la formation.....	6
2.3.2 – Formation à l’utilisation des analyseurs de COV à l’ASPA	7
2.3.2.1 – Planning prévisionnel de l’intervention de l’EMD à l’ASPA.....	7
2.3.2.2 – Bilan de l’intervention de l’EMD à l’ASPA du 05 au 09/03/01	8
2.3.2.3 – Conclusion de l’intervention de l’EMD à l’ASPA du 05 au 09/03/01	12
2.3.3 – Formation à l’utilisation de l’analyseur de COV à l’ASCOPARG.....	12
2.3.3.1 – Planning prévisionnel de l’intervention de l’EMD à l’ASCOPARG.....	12
2.3.3.2 – Bilan de l’intervention de l’EMD à l’ASCOPARG du 07 au 10/05/01	13
2.3.3.3 – Conclusion de l’intervention de l’EMD à l’ASCOPARG du 07 au 10/05/01	18
2.3.4 – Formation à l’utilisation de l’analyseur de COV à AIRMARAIX	20
2.3.4.1 – Bilan de la formation d’AIRMARAIX à l’EMD les 03 et 04/04/01	21
2.3.4.2 – Planning prévisionnel de l’intervention de l’EMD à AIRMARAIX du 15 au 17 mai 2001	22
2.3.4.3 – Bilan de l’intervention de l’EMD à AIRMARAIX du 15 au 17/05/01.....	23
2.3.4.4 – Conclusion de la formation d’AIRMARAIX à la mesure des COV les 3 et 4 avril et du 15 au 17 mai 2001	28
2.3.5 – Formation à l’utilisation de l’analyseur de COV à AIRPARIF	29
2.3.5.1 – Planning prévisionnel de l’intervention de l’EMD à AIRPARIF	29
2.3.5.2 – Bilan de l’intervention de l’EMD à AIRPARIF du 26 au 29/06/01	30
2.3.5.3 – Conclusion de la formation de l’EMD à AIRPARIF du 26 au 29 juin 2001	36
2.3.6 – Formation à l’utilisation de l’analyseur de COV à ATMO PICARDIE	38
2.3.6.1 – Planning prévisionnel de l’intervention de l’EMD à ATMO PICARDIE	39
2.3.6.2 – Bilan de l’intervention de l’EMD à ATMO PICARDIE du 7 au 9/11/01	39
2.3.6.3 – Conclusion de la formation d’ATMO PICARDIE à la mesure des COV du 07 au 09 novembre 2001.....	54

3 – ETUDE DU DOSAGE DU 1,3-BUTADIENE A L'AIDE DE L'ANALYSEUR VOC 71M ENVIRONNEMENT SA	55
3.1 – OBJECTIF	55
3.2 – PRESENTATION DE L'ANALYSEUR	55
3.2.1- Description.....	55
3.2.2- Fonctionnement.....	59
3.2.3- Conditions de traitement et d'exploitation des données	63
3.2.4 - Résultats de l'analyse	66
3.3 – PERFORMANCES ANALYTIQUES	69
3.3.1- Répétabilité.....	69
3.3.1.1- Répétabilité des aires.....	69
3.3.1.2- Répétabilité des temps de rétention	71
3.3.2- Stabilité	71
3.3.2.1- Stabilité des aires	71
3.3.2.2 - Stabilité des temps de rétention.....	77
3.3.3 - Linéarité	81
3.3.4- Procédure d'étalonnage.....	91
3.3.5- Limites de détection	92
3.3.5.1- Limite de détection intrinsèque	93
3.3.5.1.1- Détermination à partir du rapport signal/bruit.	93
3.3.5.1.2- Détermination à partir de l'écart-type.	96
3.3.5.2- Limite de détection pratique	98
3.3.6 - Analyse du blanc	99
3.3.7- Coélutions	101
3.3.7.1 – Composés susceptibles de coéluer avec le 1,3-butadiène.....	101
3.3.7.2 – Composés susceptibles de coéluer avec les BTEX	101
3.3.8 – Identification automatique des composés.....	109
3.3.8.1- Principe de la méthode	109
3.3.8.2- Validation des données	109
3.4 - COMPARAISON AVEC L'ANALYSEUR PERKIN-ELMER.....	111
3.4.1- Description comparative de l'analyseur Perkin-Elmer.....	112
3.4.2 - Prélèvement en parallèle	112
3.4.3 - Résultats obtenus	114
3.4.3.1- Courbes d'évolution avec le temps	114
3.4.3.1.1 - Mise en évidence des pointes de pollution.....	118
3.4.3.1.2 - Mise en évidence de la coélution ortho-xylène/styrène	118
3.4.3.2- Corrélation entre les deux analyseurs	118
3.5 - CONCLUSION	131
4 - REMERCIEMENTS.....	132
ANNEXE I.....	119
ANNEXE II.....	142

RESUME de l'étude n°10 du rapport d'activités de l'EMD 2001

Etude suivie par : Nadine Locoge (Tel : 03 27 71 26 19)

ASSISTANCE ET FORMATION DU PERSONNEL DES RESEAUX

A LA MESURE DES COV

Un des volets de cette étude, menée dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), a pour objectif la formation du personnel des réseaux à l'utilisation des analyseurs BTEX. Cette formation est organisée sous la forme d'un stage qui a pour but d'initier le personnel des réseaux à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse du point de vue théorique et pratique, de leur présenter les techniques de préconcentration et de leur indiquer comment exploiter les chromatogrammes délivrés par les analyseurs. Cette formation est présentée dans ce rapport.

Le second objectif est la formation du personnel des réseaux à l'utilisation des analyseurs de COV spécifiques parallèlement à la mise en place progressive de ces appareils dans les stations de mesure et la vérification du bon fonctionnement de ces analyseurs de COV. Le déroulement de cette formation a été dans la mesure du possible adaptée à l'objectif du réseau et les résultats obtenus dans les cinq réseaux équipés de ce type d'analyseur au cours de l'année 2001 (ASPA, ASCOPARG, AIRMARAIX, AIRPARIF, ATMO PICARDIE) sont présentés. D'une manière générale, il s'avère qu'au terme de cette formation d'une durée moyenne de 4 à 5 jours, les points essentiels concernant le fonctionnement des analyseurs automatiques de COV spécifiques ont été abordés.

Le dernier volet de cette étude est consacré plus particulièrement à l'étude du dosage du 1,3-butadiène à l'aide de l'analyseur VOC 71M (option 1,3-butadiène) commercialisé par la société Environnement SA. En effet, le dernier développement de cet analyseur automatique vise à lui permettre par une modification de certains éléments de sa structure et de certains paramètres de fonctionnement à étendre le nombre des composés initialement visés (BTEX) au 1,3-butadiène.

Dans un premier temps nous avons décrit l'analyseur VOC 71M Environnement SA, son principe de fonctionnement et notamment les modifications qui ont été apportées. Ses performances analytiques (répétabilité, reproductibilité, linéarité, limites de détection, sélectivité) ainsi que la procédure d'étalonnage ont ensuite été exposées. Enfin, nous avons reporté et exploité les résultats d'une campagne de mesure menée en parallèle avec l'analyseur VOC 71 M Environnement SA (option 1,3-butadiène) et l'analyseur de COV Perkin Elmer sur le site de Fives (agglomération lilloise) pendant 6 semaines et demi.

Pour ce qui est du fonctionnement de cet analyseur au cours des sept mois où il a été mis à notre disposition, une seule interruption du fonctionnement de deux semaines a eu lieu (interruption liée à une panne de la régulation de la température du détecteur), elle a nécessité le remplacement du bloc de détection.

Compte tenu des modifications apportées à l'analyseur et notamment en terme de température initiale de la colonne analytique qui est désormais de 32°C, il est impératif pour espérer un fonctionnement que cet analyseur soit placé dans un local climatisé.

L'élution du 1,3-butadiène, particulièrement étudié ici, apparaît au début du chromatogramme dans le 1^{er} massif de pics, plusieurs pics apparaissent de part et d'autre de celui du 1,3-butadiène ce qui rend relativement difficile son intégration avec précision.

D'après nos essais, les répétabilités des aires de pics et des temps de rétention sont bonnes. Cependant pour le 1,3-butadiène la répétabilité des temps de rétention des deux

tubes confondus est sensiblement moins bonne que pour chacun des deux tubes pris séparément. En effet pour ce composé qui présente un temps de rétention court, un écart relativement important entre les moyennes des temps de rétention obtenues avec préconcentration sur le tube 1 et sur le tube 2 a été observé.

L'analyseur présente une bonne stabilité dans le temps au niveau des temps de rétention qui permettent l'identification automatique, par contre une différence de la valeur moyenne des temps de rétention entre les deux périodes de suivi est sensible confirmant qu'il est nécessaire lors de chaque arrêt de l'analyseur de recalibrer les fenêtres d'identification des composés visés. Pour ce qui est de la réponse du signal, une dérive a été observée pour l'ensemble des composés. Cette dérive est variable selon le détecteur et par conséquent selon la dérive plus ou moins importante du détecteur, la fréquence de l'étalonnage de l'analyseur doit être adaptée.

Pour l'ensemble des COV visés, une courbure de la réponse du détecteur est observée sur la gamme de mesure ($0-200\mu\text{g}/\text{m}^3$). Les concentrations auxquelles apparaissent les phénomènes de non proportionnalité entre surface du pic détectée et concentration générée varient entre $110\mu\text{g}/\text{m}^3$ et $175\mu\text{g}/\text{m}^3$ selon les composés. Par conséquent, pour des concentrations importantes, l'utilisation d'un coefficient de réponse pour le calcul des concentrations entraîne donc une sous-évaluation de la teneur du composé visé.

Les limites de détection pratiques déterminées au cours de cette étude, de l'ordre de $0,1\mu\text{g}/\text{m}^3$, conviennent sans problème à la détermination des teneurs en BTX rencontrées en site urbain mais pour un composé comme le 1,3-butadiène elle est parfois de l'ordre de grandeur de ce qui peut être observé sur un site urbain de fond.

En ce qui concerne les coélutions, avec le 1, 3-butadiène, un alcane ramifié en C4 ou C5 (qu'il n'est pas possible d'identifier avec précision) interfère, cet interférent n'est que peu sensible. Les butènes présentent des temps de rétention très proches de celui du 1,3-butadiène et peuvent être une source d'erreur d'identification. Des cas de coélutions avec le benzène, le toluène, le méta+para-xylène et l'ortho-xylène ont été mis en évidence. Cependant compte tenu de la spécificité du détecteur PID, la réponse des composés susceptibles d'interférer avec les BTEX est sensiblement inférieure à la réponse des BTEX sauf pour le styrène coélué avec l'ortho-xylène.

La comparaison des résultats délivrés parallèlement par les deux analyseurs Environnement SA et Perkin Elmer au cours d'une campagne de mesures sur le site de Fives a permis de mettre en évidence une bonne correspondance de manière générale entre les deux analyseurs avec cependant une valeur moyenne en 1,3-butadiène sensiblement plus faible pour l'analyseur VOC71M Environnement SA, ainsi qu'une bonne sensibilité de l'analyseur VOC 71M Environnement SA vis à vis des pointes de pollution.

La bonne stabilité des temps de rétention observée au cours des six semaines et demi de campagne n'a nécessité aucune modification des paramètres d'identification des composés, il a simplement été nécessaire de procéder à une modification des valeurs des temps de rétention lors de la remise en fonctionnement de l'analyseur VOC 71M Environnement SA après son arrêt. Seules quelques erreurs d'identification ont été relevées pour le 1,3-butadiène.

Pour l'ensemble des composés, les coefficients de corrélation sont de l'ordre de 0,98 sauf pour le 1,3-butadiène et l'ortho-xylène pour lesquels ils ne sont respectivement que de 0,97 et 0,91. Compte tenu des légers décalages des périodes de prélèvement prises en compte pour les deux analyseurs et de leurs différences de conception, la corrélation entre les deux appareils nous apparaît relativement bonne. La valeur plus faible du coefficient de corrélation obtenue pour le 1,3-butadiène peut s'expliquer par les faibles concentrations

mesurées qui sont relativement proches de la limite de détection et pour l'ortho-xylène ce manque de corrélation est dû à la présence de styrène (composés coélués avec l'ortho-xylène).

1 - INTRODUCTION

Cette étude, menée dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), a pour objectif d'une part la formation du personnel des réseaux à l'utilisation des analyseurs BTEX et des analyseurs de COV spécifiques parallèlement à la mise en place progressive de ces appareils dans les stations de mesure, d'autre part une assistance aux réseaux pour la mise en place et la vérification du bon fonctionnement des analyseurs de BTEX ou de COV.

En dernier lieu, le dosage du 1,3-butadiène, reconnu pour ses propriétés cancérigènes, est possible à l'aide de l'analyseur VOC 71M Environnement SA selon le constructeur. Cet analyseur a fait l'objet de tests à l'EMD en 1999/2000 concernant le dosage des BTEX (les résultats de ces tests sont présentés dans le rapport d'activités n°3 LCSQA 2000). Il est prévu de tester la faisabilité du dosage de ce composé notamment en ce qui concerne les limites de détection car ce composé est généralement présent en faible concentration (moyenne mensuelle de l'ordre de 0,1ppb avec des maxima de l'ordre de 0,6ppb sur un site urbain de fond de la périphérie de Lille) et d'éventuelles coélutions car ce composé risque d'être coélué avec d'autres composés tels que les pentènes sur la colonne analytique utilisée. Les performances seront également évaluées au cours d'une campagne de mesure de plusieurs semaines en parallèle avec un analyseur de COV spécifiques (TurboMatrix TD + Auto System Perkin Elmer).

2 – FORMATION DU PERSONNEL DES RESEAUX DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR A LA MESURE DES COV

2.1 – Objectif

L'objectif est d'apporter une aide technique lors de la mise en œuvre des dispositifs de mesure des COV globalement et de former le personnel des Réseaux de Surveillance de la Qualité de l'Air à l'utilisation des analyseurs BTEX et des analyseurs de COV. Selon le type d'analyseur la nature de la formation sera sensiblement différente.

2.2 – Formation à l'utilisation des analyseurs de BTEX

2.2.1 – Organisation de la formation

Dans le cadre de la formation à l'utilisation des analyseurs de BTEX, la formation est organisée sous la forme d'un stage qui a pour but d'initier le personnel des Réseaux de Surveillance de la Qualité de l'Air à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse du point de vue théorique et pratique, de leur présenter les techniques de préconcentration et de leur indiquer comment exploiter les chromatogrammes délivrés par les analyseurs

La formation d'une durée de 2,5 jours se déroule au département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai, elle s'adresse en priorité aux personnels des réseaux déjà équipés d'analyseurs BTEX.

L'encadrement des deux premières journées est pris en charge par deux enseignants-chercheurs et un technicien de l'Ecole des Mines Douai.

Un ingénieur et une technicienne de l'INERIS participent à la formation de la dernière demi-journée.

Le nombre de stagiaires est limité, dans la mesure du possible, à six personnes, à raison d'un ou deux représentants par réseau.

La session s'est déroulée du 20 au 22 novembre 2001, les réseaux concernés par ce stage, équipés de l'analyseur VOC 71M environnement SA pour la plupart, étaient les suivants :

- AIR C.O.M (Caen)
- ARQAL (Limoges)
- ESPOL (Saint Avold)
- Air des deux Savoies (Chambéry)

2.2.2 – Programme

Comme l'indique le programme détaillé en annexe I, la première journée est consacrée à l'analyse chromatographique en phase gazeuse, d'un point de vue théorique et pratique. Au cours de la deuxième journée, l'analyseur BTX et son mode de fonctionnement sont présentés dans le détail, l'exploitation des données chromatographiques et les performances de l'appareil sont également étudiées. Les problèmes pratiques, et en particulier l'étalonnage sont traités.

La dernière demi-journée est consacrée à la présentation des résultats de l'évaluation de l'analyseur BTEX et à une discussion entre les stagiaires et l'ensemble des intervenants.

2.2.3 – Perspectives

Une ou plusieurs sessions sont prévues en 2002, en fonction du nombre et de la diversité des analyseurs qui auront été choisis pour équiper les réseaux. Elles devraient permettre de couvrir l'ensemble des réseaux équipés d'analyseurs BTEX.

2.3 – Formation à l'utilisation des analyseurs de COV

Dans le cadre de la surveillance des précurseurs de l'ozone, des analyseurs de COV sont en cours d'implantation dans quelques réseaux de mesure. L'EMD met son expérience au service des réseaux dans les domaines de l'assistance et de la formation.

2.3.1 – Organisation de la formation

Dans le cadre de la formation à l'utilisation des analyseurs de COV, la formation porte, suite à l'installation du matériel par le fournisseur, sur la vérification du bon fonctionnement, la mise en place de la technique d'étalonnage et la validation des données. Cette formation est effectuée sous la forme d'une intervention sur le site d'installation de l'analyseur de quelques jours et d'un suivi ultérieur notamment sous forme de contacts téléphoniques. En revanche, l'EMD n'assure pas la maintenance et la réparation des analyseurs de COV qui restent à la charge du fournisseur.

2.3.2 – Formation à l'utilisation des analyseurs de COV à l'ASPA

Suite à divers contretemps liés à l'installation et à la mise en fonctionnement définitive dans leurs configurations finales des analyseurs de COV du réseau ASPA, la formation prévue initialement dans le courant du mois de janvier 2001 a finalement eu lieu du 05 au 09/03/01.

L'ASPA a fait l'acquisition de trois systèmes d'analyse de COV Perkin Elmer :

- Un système, que nous appellerons par la suite "TD ON LINE", équipé d'un préconcentrateur TurboMatrix TD Thermal desorber (sans carrousel), d'un module on-line, de deux colonnes chromatographiques et de deux détecteurs FID. Ce système est destiné à réaliser la mesure en routine des COV sur un site
- Un système, que nous appellerons par la suite "ATD CANISTER", équipé d'un préconcentrateur TurboMatrix – Automated Thermal Desorber (avec un carrousel à 50 positions), d'un module on-line, de deux colonnes chromatographiques et de deux détecteurs FID. Ce système est destiné à réaliser la mesure en différé des COV prélevés sur différents sites à l'aide de canisters.
- Un système, qui était en cours de mise en route lors de notre intervention et sur lequel nous n'avons pas travaillé. Ce système est équipé d'un préconcentrateur TurboMatrix – Automated Thermal Desorber (avec un carrousel à 50 positions), d'une colonne chromatographique et d'un spectromètre de masse comme détecteur. Ce système est destiné à réaliser la mesure en différé des COV prélevés sur différents sites à l'aide de cartouches remplies d'adsorbants

2.3.2.1 – Planning prévisionnel de l'intervention de l'EMD à l'ASPA

Avant de débiter, à proprement parlé, la formation du personnel des réseaux, il est demandé au réseau de réaliser quelques tests préalables afin de s'assurer notamment de la rétention complète de l'ensemble des 31 COV visés pour le volume de prélèvement envisagé (600mL), et ce avant d'engager toute autre démarche concernant par exemple l'étalonnage de l'analyseur.

Compte tenu du résultat de ces tests deux plannings peuvent être envisagés :

- ❶ **il est nécessaire de changer le piège de préconcentration car le volume de perçage est inférieur à 600mL :**
 - **Lundi 05/03** : en fin d'après-midi installation du piège et conditionnement de ce dernier toute la nuit sous air ambiant extérieur
 - **Mardi 06/03** : vérification du volume de perçage du piège installé la veille
 - **Dans la nuit du 06 au 07/03** : analyse de l'étalon 31 COV pour établir la base du contrôle chart
 - **Mercredi 07/03** : étalonnage à l'aide de l'étalon propane COFRAC, FID légers et FID lourds

- **Dans la nuit du 07 au 08/03** : analyse d'un échantillon d'air zéro humide en vue de l'établissement des limites de détection
 - **Jeudi 08/03** : analyse d'un canister rempli d'air zéro si nécessaire, exploitation des chromatogrammes des blancs, détermination des limites de détection, exploitation de chromatogrammes d'air ambiant avec établissement d'une méthode d'identification automatique des pics
- 🔴 **il n'est pas nécessaire de changer le piège de préconcentration car le volume de perçage est supérieur à 600mL :**
- **Mardi 06/03** : étalonnage à l'aide de l'étalon propane COFRAC, FID légers et FID lourds
 - **Dans la nuit du 06 au 07/03** : analyse de l'étalon 31 COV pour établir la base du contrôle chart
 - **Mercredi 07/03** : analyses d'air ambiant avec exploitation des chromatogrammes et établissement d'une méthode d'identification
 - **Dans la nuit du 07 au 08/03** : analyse d'un échantillon d'air zéro humide en vue de l'établissement des limites de détection
 - **Jeudi 08/03** : analyse d'un canister rempli d'air zéro si nécessaire, exploitation des chromatogrammes des blancs, détermination des limites de détection

2.3.2.2 – Bilan de l'intervention de l'EMD à l'ASPA du 05 au 09/03/01

Les personnes concernées lors de cette formation sont Mademoiselle Fabienne PALLUAU et Messieurs Guy CLAUSS et Yannick SANDER.

Compte tenu des essais réalisés préalablement à notre venue sur le site d'installation des analyseurs, il s'est avéré que l'un des deux analyseurs en fonctionnement lors de notre intervention présentait un phénomène de perçage pour l'acétylène avec un volume de prélèvement de 600mL (volume préconisé pour l'échantillonnage de l'air ambiant et permettant de manière générale d'obtenir des limites de détection de l'ordre de 10pptv), nous avons donc jugé préférable de changer les deux pièges équipant les analyseurs et de mener ensuite l'ensemble des tests de fonctionnement de manière parallèle.

Le bilan de cette formation d'une durée d'environ quatre jours est présenté ci après.

Lundi 05 mars

En fin d'après-midi, installation des 2 pièges et conditionnement des pièges avec un fonctionnement en continu sur un pas horaire et analyse d'air ambiant extérieur (pour TD ON LINE) et d'air ambiant intérieur (pour ATD CANISTER) avec une température de thermodésorption de 350 °C.

Mardi 06 mars

La température de consigne de thermodésorption du piège est placée à 300 °C.

Vérification avec bouteille étalon ASPA 31COV des volumes de perçage pour les 2 analyseurs :

<u>TD ON LINE</u>	<u>ATD CANISTER</u>
2 essais à 600 mL (350 °C) 3 essais à 450 mL 1 essai à 210 mL 2 essais à 600 mL 1 essai à 710 mL	2 essais à 600 mL 2 essais à 450 mL 2 essais à 210 mL 2 essais à 710 mL 1 essai à 820 mL

Constat: Volume de perçage supérieur à 600 mL pour le TD ON LINE et volume de perçage supérieur à 710 mL pour l'ATD CANISTER.

Nuit de mardi 06 au mercredi 07 mars

- 12 injections de l'étalon 31COV pour établir la base du contrôle chart.
- Mercredi matin : mise en place du contrôle pour les 2 analyseurs et pour les 31 COV.

Mercredi 07 mars

- Etalonnage de l'analyseur à l'aide de l'étalon propane COFRAC, FID légers (3 à 4 injections) et FID lourds (3 à 4 injections).
- Détermination du coefficient de réponse du propane pour les 2 détecteurs (FID légers et FID lourds) des 2 analyseurs et établissement des coefficients de réponse de l'ensemble des 31 COV.
- Calcul des concentrations en 31 COV de la bouteille de gaz étalon 31 COV ASPA à l'aide des coefficients de réponse déterminés précédemment et du résultat des analyses de ce gaz étalon effectuées la nuit précédente.

Constat : Quand on établit les concentrations calculées pour les 31 COV dans la bouteille à l'aide des coefficients des réponses (cofrac + théorie) gros écarts notamment en positif pour les composés en C₄, C₅ (cf. tableau de résultats).

de +30,7% à +37,7% pour les alcanes en C₄

de +69% à +43% pour les alcène en C₄

+34 % pour les alcanes en C₅

+38,39 % pour les alcènes en C₅

Nuit de mercredi 07 au jeudi 08 mars

- Analyse d'air zéro humide en vue de la détermination du blanc.
- Exploitation des chromatogrammes obtenus et détermination des limites de détection et des valeurs des composés dans le blanc.

Constat :

Pour l'analyseur TD ON LINE :

- *Limites de détection des composés légers (détectés par le FID B) de l'ordre de 200 ppt avec présence de trans-2-butène (0,18 ppb) et de cis-2-butène (0,30 ppb).*

Ce détecteur est très bruyant malgré une sensibilité acceptable (qu'il faudra cependant optimiser) l'intervention de Perkin Elmer est nécessaire

- *Limites de détection des composés lourds (détectés par le FID A) de l'ordre de 10 à 20 ppt avec la présence de nombreux pics particulièrement vers la fin du chromatogramme aux temps de rétention proches de ceux des triméthylbenzènes ceci indique un manque de conditionnement du piège installé deux jours plus tôt et devrait s'améliorer de manière importante après plusieurs jours d'analyse en continu d'air ambiant extérieur ou d'air zéro humide.*

Pour l'analyseur ATD CANISTER :

- *limites de détection des composés légers (détection par le FID B) de l'ordre de 20 ppt avec présence de trans-2-butène et cis-2-butène dans le blanc.*
- *Limites de détection des composés lourds (détectés par le FID A) de l'ordre de 10 à 20 ppt avec présence de nombreux pics dans le blanc particulièrement vers la fin du chromatogramme à des temps de rétention proches de ceux des triméthylbenzènes. L'interprétation est identique à celle qui a été conduite pour l'analyseur AUTOSYSTEM ON LINE.*

Jeudi 08 mars

- Analyse de la bouteille étalon 31 COV ASPA et de la bouteille 31 COV EMD consécutivement sur les deux analyseurs.

Constat :

Pour l'analyseur TD ON LINE :

lors de l'analyse de la bouteille étalon ASPA, l'écart entre teneur nominale (certifiée par Air Liquide à ± 20 %) et calculée après établissement des coefficients de réponse n'excède pas 10 % sauf :

- *pour l'acétylène ou une sous estimation de l'ordre de 50 % est observée. Ce résultat nécessite des expérimentations supplémentaires :*
 - *pour l'ASPA : vérification de la température de thermodésorption (dont la consigne est 300°C actuellement), il paraît nécessaire de vérifier qu'à cette température une perte significative de l'acétylène n'est pas effective. Des essais devraient être conduits à une température + basse. Cette hypothèse semble peu probable car*

l'isoprène aussi sensible à la température que l'acétylène est quantifié avec un écart max. de 2 %.

- *pour l'EMD les pics d'acétylène et d'isobutane (aux concentrations présentes dans la bouteille 31 COV) sont mal séparés et ceci peut entraîner une surévaluation de l'acétylène et une sous évaluation de l'isobutane. Une analyse du contrôle chart de cette bouteille s'avère nécessaire.*

D'autre part, il est connu que ce composé est l'un des moins stable dans les bouteilles de gaz étalon, ceci pourrait en partie expliquer cet écart conc. nominale / conc. calculée.

- *Pour les butènes où une surévaluation de 10 à 30 % est observée. Ce résultat peut s'expliquer par la présence de ces composés dans le blanc. Le conditionnement progressif du piège de pré concentration et du thermodésorbeur au cours d'une utilisation régulière devrait permettre d'améliorer la qualité des blancs.*
- *Pour les triméthylbenzènes une sous-estimation de 10 à 20 % a été observée. Pour ces composés, qui sont les moins volatils, des phénomènes d'absorption sur les parois de la bouteille peuvent être envisagés. Une étude de comparaison des réponses de différents étalons pour ces composés sera menée dans le cadre du LCSQA.*

L'ensemble de ces observations a été confirmé lors de l'analyse de la bouteille étalon 31 COV EMD.

Pour l'analyseur ATD CANISTER :

- *lors de l'analyse de la bouteille étalon 31 COV ASPA, un manque de répétabilité net a été observé lors des deux analyses réalisées (écart pouvant atteindre 40 % pour certains composés comme l'isopentane) malgré plusieurs purges du manomètre détenteur et une minimalisation du tube de connexion à l'analyseur.*

Des essais avec différents types de matière de tube de connexion vont être conduits.

- *lors de l'analyse de la bouteille 31 COV EMD une surévaluation des teneurs pour l'ensemble des composés a été observée. Cette surévaluation est plus forte pour les composés légers (détectés par le FID B) que pour les composés lourds (détecté par FID A). Pour les composés lourds la surévaluation est de l'ordre de 20 %. Pour les composés légers, cette surévaluation est minimale pour le propane (+ 14%), elle atteint +40% pour les alcanes et alcènes en C₅.*

Des essais complémentaires avec et sans membrane Nafion et en modifiant les conditions de thermodésorption vont être menés de manière à expliquer et résoudre le problème.

Jeudi 08 mars après-midi

Analyse d'air ambiant extérieur et mise en place d'une méthode d'identification automatique des pics, optimisation de cette méthode sur plusieurs analyse d'air ambiant avec présentation des pics de référence, des fenêtres d'identification.

2.3.2.3 – Conclusion de l'intervention de l'EMD à l'ASPA du 05 au 09/03/01

Suite à cette formation d'une durée de 4 jours, les points essentiels concernant le fonctionnement des analyseurs automatiques de COV spécifiques ont été abordés, notamment en terme de paramètres analytiques, de contrôle du bon fonctionnement, de mise en place de l'étalonnage, de mise en place du contrôle chart, de détermination des limites de détection et de mise en place de la méthode d'identification automatique des pics. Cependant des essais complémentaires restent à réaliser à l'ASPA et les résultats obtenus seront analysés et discutés.

2.3.3 – Formation à l'utilisation de l'analyseur de COV à l'ASCOPARG

La formation concernant l'utilisation de l'analyseur de COV du réseau ASCOPARG a eu lieu du 07 au 10/05/01.

L'ASCOPARG a fait l'acquisition d'un système d'analyse de COV Perkin Elmer équipé d'un préconcentrateur TurboMatrix – Automated Thermal Desorber (avec un carrousel à 50 positions), d'un module on-line, de deux colonnes chromatographiques et de deux détecteurs FID. Ce système a été installé dans une station de mesure du réseau de surveillance de la qualité de l'air située à Champagnier.

2.3.3.1 – Planning prévisionnel de l'intervention de l'EMD à l'ASCOPARG

Avant de débiter, à proprement parlé, la formation du personnel des réseaux, il est demandé au réseau de réaliser quelques tests préalables afin de s'assurer notamment de la rétention complète de l'ensemble des 31 COV visés pour le volume de prélèvement envisagé (600mL), et ce avant d'engager toute autre démarche concernant par exemple l'étalonnage de l'analyseur.

Cependant compte tenu du fait que le personnel du réseau ne disposait pas, de suffisamment de temps pour réaliser ces tests préalablement à notre venue et compte tenu des résultats préalablement obtenus à l'ASPA, nous avons jugé préférable de procéder au changement du piège équipant l'analyseur et de mener ensuite l'ensemble des tests de fonctionnement.

Ainsi le planning envisagé est le suivant :

Lundi 07/05 en fin d'après-midi	Installation du piège et réglage du débit de l'outlet split
Nuit du 07 au 08/05	Conditionnement du piège par injection et analyse d'air ambiant extérieur en continu avec une température de thermodésorption de 350°C
Mardi 08/05	Vérification des débits d'alimentation du FID, vérification du volume de perçage du piège installé la veille
Nuit du 08 au 09/05	Analyse en continu de l'étalon 31 COV pour établir la base du contrôle Chart
Mercredi 09/05	<ul style="list-style-type: none"> - Exploitation des données de la nuit - Etablissement du contrôle Chart initial - Détermination des coefficients de réponse à l'aide de deux composés de référence (propane + benzène) et des coefficients de réponse théorique - Analyse d'air ambiant extérieur en vue de préparer une méthode d'identification
Nuit du 09 au 10/05	Analyse d'un échantillon d'air zéro humide en vue de l'établissement des limites de détection. L'air zéro pourra provenir d'un générateur d'air d'ASCOPARG ou de la bouteille d'air zéro de l'EMD
Jeudi 10/05	<ul style="list-style-type: none"> _ Analyse d'un canister d'air zéro si nécessaire _ Analyse d'air ambiant extérieur _ Exploitation des chromatogrammes d'analyse de l'air zéro _ Détermination des limites de détection _ Exploitation de chromatogrammes d'air ambiant extérieur avec optimisation de la méthode d'identification automatique des pics _ Bilan

2.3.3.2 – Bilan de l'intervention de l'EMD à l'ASCOPARG du 07 au 10/05/01

Les personnes concernées lors de cette formation sont Messieurs Fabrice FINET, Emmanuel MOUSSU et Jean-Luc SAVELLI.

Le bilan de cette formation d'une durée d'environ quatre jours est présenté ci-après.

Lundi 7 mai

- Lors de notre arrivée le système était à l'arrêt.
- Vérification des débits des FID
 - ◆ pour le FID des COV légers
 - Débit H_2 , à notre arrivée 22 mL/min, réglé à 45 (-2 mL/min = débit colonne) soit 43 mL/min
 - Débit d'air, à notre arrivée 169 mL/min, réglé à 400 mL/min
 - ◆ pour le FID des COV lourds
 - Débit d' H_2 , à notre arrivée 26 mL/min, réglé à 47 (-2 mL/min = débit colonne) soit 45 mL/min
 - Débit d'air, à notre arrivée 200 mL/min, réglé à 403 mL/min
- Le volume de perçage n'ayant pas été vérifié, nous avons jugé judicieux de changer le piège lors de notre arrivée afin de s'assurer que le volume de perçage sera supérieur à 600 mL. Des problèmes de démontage de la plaque de protection de la vanne de commutation ont été rencontrés car un hors d'axe important a été constaté probablement lié à l'installation initiale.
- Vérification de l'absence de fuites au niveau des connexions du piège.
- Mise en prélèvement d'air ambiant extérieur pour voir l'allure du chromatogramme et notamment évaluer la valeur du débit de l'"outlet split". Pour avoir une bonne séparation des composés légers, favorisée par une valeur importante du débit de l'outlet split, tout en gardant une limite de détection basse, favorisée par une valeur de ce débit faible, le débit de l'outlet split est fixé à 3mL/min.
 - problème car le débit d'échantillonnage de l'air ambiant extérieur diminue au fur et à mesure du prélèvement de 15 mL/min (débit de consigne) pour atteindre 4,4 mL/min à la fin de l'échantillonnage.
 - **attention**, le débit de balayage de la membrane Nafion (dont le rôle est de sécher l'air échantillonné) avec l'air sec issu du compresseur était à 0 (au lieu de 200 mL/min habituellement pris comme consigne) → ce débit est réglé à 200 mL/min.

Le phénomène observé (de diminution du débit d'échantillonnage au fur et à mesure du prélèvement) lors de l'échantillonnage précédent (où le débit de balayage d'air sec à la membrane Nafion était à 0) n'est plus observé lors de l'échantillonnage suivant (où le débit de balayage d'air sec de la membrane Nafion a été réglé à 200mL/min).

- **Attention**, pour les deux premiers chromatogrammes d'air ambiant extérieur, il est noté un mauvais équilibrage du système de commutation de colonnes, en conséquence une partie des composés légers est éluée sur la colonne des lourds (voir chromatogrammes obtenus ce jour).
 - la pression lue au point milieu est de 16,6 psi (pression un peu faible) avec un point consigne à 17,1 psi.
 - la pression au point milieu est réglée à 19,6 psi (et consigne à 19,0 psi).

Pour le chromatogramme suivant, il est observé une nette amélioration de l'équilibrage car tous les composés légers sont observables en totalité sur la colonne $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ et tous les composés lourds en totalité sur la colonne PE1. De manière simultanée, l'augmentation de la pression au point milieu entraîne une petite diminution des temps de rétention des composés élués sur la colonne $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ et une petite augmentation des temps de rétention des composés élués sur la colonne PE1.

Nuit du 7 au 8 mai

Conditionnement du piège avec un fonctionnement en mode continu sur un pas horaire avec prélèvement et analyse d'air ambiant extérieur, la température de thermodésorption est de 300°C.

Mardi 8 mai

- Vérification à l'aide de la bouteille étalon 31COV Air Liquide ASCOPARG des volumes de perçage pour les 31COV visés avec injection de différents volumes de gaz étalon
 - 3 essais avec 210mL de gaz échantillonné
 - 2 essais avec 420mL de gaz échantillonné
 - 2 essais avec 600mL de gaz échantillonné
 - 1 essai avec 750mL de gaz échantillonné
 et tracé des courbes : aire du pic = f (volume prélevé)

Constat : *Toutes les courbes obtenues sont des droites mettant en évidence un volume de perçage supérieur à 600 mL pour les 31 COV visés.*

- Etablissement d'une méthode d'identification des 31COV avec présentation des composés de référence, des fenêtres d'identification... à partir des chromatogrammes d'air ambiant obtenus la nuit précédente. Vérification de la bonne identification des pics pour l'ensemble des chromatogrammes d'air ambiant extérieur.

Observation : Lors de l'injection du gaz étalon, il n'a pas été possible d'identifier avec certitude le pic de l'isoprène. Cependant ce composé est présent dans la bouteille à la même concentration que chacun des trois pentènes. La bouteille étalon Air Liquide 31 COV de l'EMD contenant de l'isoprène à la même concentration que les trois pentènes a donc été analysée et un pic d'isoprène de surface comparable à celle des trois pics de pentène a été observé.

Constat : *il apparaît donc pour l'isoprène une absence ou sa présence à une concentration nettement inférieure à la concentration nominale dans la bouteille étalon Air Liquide 31COV du réseau ASCOPARG.*

Nuit du 8 au 9 mai

- 12 injections de l'étalon Air Liquide 31COV ASCOPARG pour étalonner l'analyseur et établir la base du contrôle Chart.

- Vérification des débits des FID :
 - ◆ pour le FID des COV légers :
 - Débit H_2 = 44,5 mL/min (avec débit colonne à 17 mL/min → surprenant !).
 - Débit d'air, mesuré à + de 500 mL/min, réglé à 408 mL/min.
 - ◆ pour le FID des COV lourds :
 - Débit H_2 = 46,5 mL/min (avec débit colonne = 0,9 mL/min).
 - Débit d'air, mesuré à + de 500 mL/min, réglé à 402 mL/min.

Mercredi 9 mai

- L'analyseur est placé en analyse d'air ambiant extérieur
- Exploitation des chromatogrammes obtenus lors des 12 injections du mélange gazeux étalon Air Liquide 31 COV ASCOPARG
- Mise en place des cartes de stabilité pour les 31COV
- Présentation de la technique d'étalonnage et des différents coefficients de réponse utilisables :
 - technique préconisée : K_1 (FID légers), K_2 (FID lourds) à l'aide d'une bouteille étalon propane certifiée Cofrac diluée
 - technique utilisée dans le cas du réseau AIRMARAIX : étalon de transfert et deux composés de référence propane – benzène
 - détermination des coefficients de réponse à partir de coefficient pratique + coefficient théorique
- Etalonnage de l'analyseur à l'aide du mélange gazeux étalon Air Liquide 31COV ASCOPARG
 - Détermination du coefficient de réponse pratique pour les deux composés qui seront pris comme référence pour chacun des deux FID : le propane pour le FID permettant la détection des COV légers (de C_2 à C_5) et le benzène pour le FID permettant la détection des COV lourds (de C_6 à C_9)
$$K_{\text{propane}} = \frac{\text{Aire propane moyenne}}{\text{Teneur nominale en propane}} \quad K_{\text{benzène}} = \frac{\text{Aire benzène moyenne}}{\text{Teneur nominale en benzène}}$$
 - Etablissement des coefficients de réponse pour l'ensemble des 31 COV à partir des coefficients de réponse pratiques du propane et du benzène et à partir des réponses atomiques relatives (théorie de détection des composés d'une même famille par FID).
- Calcul des concentrations des 31 COV de la bouteille de gaz étalon à l'aide des coefficients de réponses déterminés précédemment et du résultat des analyses de ce gaz étalon effectuées la nuit précédente.

Constat : Lorsque les concentrations calculées pour les 31 COV dans la bouteille déterminées à l'aide des coefficients de réponse (coefficients pratiques propane et benzène + théorie) sont comparées aux teneurs nominales dans la bouteille, une bonne correspondance est observée pour la majorité des composés (écarts inférieurs à 8 %).

Les écarts les plus importants sont obtenus pour :

- Acétylène (- 36,5 %) lié à une diminution de la teneur en ce composé dans la bouteille
 - Trans-2-butène et 1-butène (+ 8,8 et 13,3 %) lié vraisemblablement à la présence de ces composés dans le blanc
 - 1,3 butadiène (-10,5 %)
 - isoprène (- 65,1 %) lié à une forte différence entre concentration effective et concentration nominale en ce composé dans la bouteille
 - 1-hexène (-11,6 %)
 - 1,3,5-triméthylbenzène (-28,9 %). Les teneurs en composés de la famille des triméthylbenzènes sont souvent sous-estimés, phénomène vraisemblablement lié au phénomène d'adsorption des composés les plus lourds sur les parois de la bouteille.
- Optimisation de la méthode d'identification automatique des pics avec la vérification de la bonne identification pour les dernières analyses d'air ambiant obtenus.
 - Présentation de la méthode de validation des données à partir du tracé des temps de rétention en fonction de la date et heure d'analyse (une erreur d'identification apparaît sur ces courbes sous forme d'un décrochement).

Nuit du 9 au 10 mai

Analyse d'air zéro humide (issu du générateur d'air zéro du réseau ASCOPARG) en vue de la détermination des limites de détection.

Jeudi 10 mai

- Exploitation des chromatogrammes obtenus et détermination des limites de détection et des teneurs en composés dans le blanc.

Constat :

- Limites de détection des composés légers (détectés par les FID B) de l'ordre de 10-20 ppt avec présence de trans-2-butène et de cis- 2-butène (de l'ordre de 20ppt).
- Limites de détection des composés lourds (détecté par le FID A) de l'ordre de 20 ppt avec présence de nombreux pics particulièrement vers la fin du chromatogramme et notamment de quantités relativement importantes en xylènes et triméthylbenzènes. Cette observation peut-être liée à deux phénomènes différents :
 1. mauvaise qualité de l'air issu du générateur entraînant la présence de composés lourds.

. *Manque de conditionnement du piège installé deux jours plus tôt, ce phénomène devrait s'atténuer avec plusieurs jours d'analyse en continu d'air ambiant extérieur ou d'air zéro humide.*

Afin de lever cette incertitude (qualité de d'air zéro ou conditionnement du système) l'analyse d'air zéro issu d'un canister nettoyé et vérifié au laboratoire de l'EMD (les teneurs des COV visés sont inférieures à 20 ppt) a été effectuée.

Pour la majorité des composés, les teneurs sont identiques à celles observées lors de l'analyse de l'air zéro du générateur de l'ASCOPARG indiquant que les teneurs observées sont liées au blanc de l'analyseur. Pour les composés aromatiques lourds, les résultats sont les suivants :

	Teneur blanc Air Zéro générateur Ascoparg	Teneur blanc Air Zéro Canister
éthylbenzène	0,05ppb	0,04ppb
para+méta-xylène	0,21ppb	0,16ppb
ortho-xylène	0,08ppb	0,09ppb
1,3,5-triméthylbenzène	0,03ppb	0,03ppb
1,2,4-triméthylbenzène	0,13ppb	0,04ppb
1,2,3-triméthylbenzène	0,05ppb	0,06ppb

Constat : → *Ceci indique que le système d'analyse est relativement propre (il subsiste une petite pollution en para+méta-xylène et en ortho-xylène).*

Les teneurs résiduelles en COV visés devraient diminuer au fur et à mesure du conditionnement du système lors de son utilisation.

- Présentation de la fonction Summary du logiciel Turbochrom permettant l'agglomération des fichiers issus de l'identification et de la quantification des pics relatifs aux COV visés et permettant la validation et l'exploitation des données à l'aide d'un logiciel de type EXCEL.

2.3.3.3 – Conclusion de l'intervention de l'EMD à l'ASCOPARG du 07 au 10/05/01

Suite à cette formation d'une durée de 4 jours, les points essentiels concernant le fonctionnement de l'analyseur automatique de COV spécifiques ont été abordés, notamment en terme de paramètres analytiques, de contrôle du bon fonctionnement (plus particulièrement le balayage de la membrane Nafion, le réglage du débit des FID et d'optimisation de l'équilibrage du système de commutation de colonnes), de mise en place de l'étalonnage, de mise en place du contrôle chart, de détermination des limites de détection et de mise en place de la méthode d'identification automatique des pics. Les résultats obtenus mettent en évidence un bon fonctionnement de l'analyseur.

Le tableau ci-après regroupe les paramètres d'utilisation de l'analyseur de COV du réseau Ascoparg.

**Paramètres d'utilisation
du TurboMatrix ATD ASCOPARG**

<u>empérature</u>	<p align="right">Vanne : 150°C Tube : 50°C Ligne de transfert : 200°C Piège : (prélèvement :-30°C) (injection : 300°C)</p>
<u>timing</u>	<p align="right">Purge du tube (vide) : 1 min Temps de désorption du tube (vide) : 1 min Temps de désorption du piège : 10 min Durée d'échantillonnage : 40 min Temps d'attente du cycle : 19 min</p>
<u>Option</u>	<p align="right">Pression d'entrée : 41,9 psi Nombre de cycles : 99 Mode opératoire : en ligne Diviseur d'entrée : non valide Diviseur de sortie : valide Injection standard : non valide</p>
<u>neumatics</u>	<p align="right">Diviseur de sortie : 4 mL/min Pression d'entrée : 41,9 psi P colonne : 41,8 psi Débit pompe : 15 mL/min</p>

2.3.4 – Formation à l'utilisation de l'analyseur de COV à AIRMARAIX

AIRMARAIX a fait l'acquisition d'un système d'analyse de COV Perkin Elmer équipé d'un préconcentrateur TurboMatrix – Automated Thermal Desorber (avec un carrousel à 50 positions), d'un module on-line, de deux colonnes chromatographiques et de deux détecteurs FID. Ce système a été installé sur le site du poste central du réseau, avenue de Prado.

Compte tenu des contretemps liés à l'installation du système de commutation de colonnes de l'analyseur, il a été jugé préférable d'organiser la formation en deux temps afin d'accélérer la mise en fonctionnement définitive de l'outil puisqu'une échéance impérative était un fonctionnement complètement optimisé pour le début de la campagne Escompte (05/06/01) :

- une partie de la formation sur le site de Fives où est installé l'analyseur de COV de l'EMD (comparable à celui installé dans le réseau) afin de présenter la méthode de détermination du volume de perçage, de manière globale la technique

d'étalonnage, la méthode d'identification automatique des pics chromatographiques.

- une seconde partie sur le site d'installation de l'analyseur pour vérifier son bon fonctionnement, mettre en place l'étalonnage définitif, optimiser la méthode d'identification automatique des pics chromatographiques.

2.3.4.1 – Bilan de la formation d'AIRMARAIX à l'EMD les 03 et 04/04/01

La personne concernée lors de cette formation est Madame Christel TORDJMAN.

Le bilan de cette formation d'une durée de deux jours est présenté ci-après.

Mardi 3 avril

- La température de consigne de thermodésorption du piège est placée à 300 °C.
- Présentation de la méthode de détermination du volume de perçage avec vérification à l'aide de la bouteille étalon EMD 31COV des volumes de perçage pour l'analyseur on-line :

Volumes échantillonnés
1 essai avec 120 mL de gaz échantillonné
2 essais avec 390 mL de gaz échantillonné
1 essai avec 600 mL de gaz échantillonné
1 essai avec 810 mL de gaz échantillonné

- Tracé des courbes, aire du pic = f(volume prélevé), visant à déterminer le volume de perçage

Constat : Toutes les courbes obtenues sont des droites mettant en évidence un volume de perçage supérieur à 600 mL pour les 31 COV visés.

- Présentation du logiciel et de la méthode de travail avec :
 - les paramètres de préconcentration
 - les paramètres analytiques (température de colonne, temps de commutation)
- Présentation de l'optimisation de l'outlet split lors de l'analyse d'air ambiant.

Nuit du 03 au 04 avril

10 à 12 injections de l'étalon Air Liquide 31 COV de l'EMD afin de réaliser l'étalonnage de l'analyseur et d'établir la base du contrôle chart.

Mercredi 4 avril

- Présentation de la technique d'étalonnage et des différents coefficients de réponse utilisables :

- technique préconisée : K1 (FID légers), K2 (FID lourds) à l'aide d'une bouteille étalon propane certifiée Cofrac diluée
 - technique utilisée dans le cas du réseau AIRMARAIX : étalon de transfert et deux composés de référence propane – benzène
 - détermination des coefficients de réponse à partir de coefficient pratique + coefficient théorique
- Exploitation des chromatogrammes obtenus lors des 12 injections du mélange gazeux étalon Air Liquide 31 COV ASCOPARG
 - Mise en place des cartes de stabilité pour les 31COV à partir des analyses de la nuit et intérêt de ce type de contrôle
 - Calcul des concentrations des 31 COV de la bouteille de gaz étalon à l'aide des coefficients de réponses déterminés précédemment et du résultat des analyses de ce gaz étalon effectuées la nuit précédente et comparaison avec les teneurs nominales de la bouteille étalon 31 COV
 - Limites de détection : présentation du principe de détermination des limites de détection à partir d'analyse d'air zéro humide et de l'exploitation des chromatogrammes correspondants
 - Présentation de la méthode d'identification automatique des pics avec :
 - insertion des coefficients de réponse
 - choix des fenêtres d'identification
 - pic de référence à considérer
 - Présentation de la méthode de validation des données à partir du tracé des temps de rétention = f (temps), intérêt de cette méthode

Constat : Les bases permettant de démarrer l'analyse ON-LINE des 31 COV ont été données rapidement lors de cette formation.

Un piège a été fourni afin de permettre son installation si celui en place ne permettait pas un échantillonnage quantitatif de l'ensemble des COV avec 600 mL de volume échantillonné.

Cette formation sera complétée par une intervention de 3 jours sur le site d'installation de l'analyseur.

2.3.4.2 – Planning prévisionnel de l'intervention de l'EMD à AIRMARAIX du 15 au 17 mai 2001

Suite à la première partie de la formation présentée précédemment, un piège a été fourni et a été mis en place sur l'analyseur. Le volume de perçage a été vérifié et il n'est pas nécessaire de changer le piège de préconcentration car le volume de perçage est supérieur à 600 mL

Mardi 15/05/01	<ul style="list-style-type: none"> - vérification des débits d'alimentation du FID - et mise en analyse d'air ambiant extérieur en continu - Exploitation des données de l'analyse en continu de l'étalon 31 COV - Etablissement du contrôle Chart initial - Détermination des coefficients de réponse à l'aide de deux composés de référence (propane + benzène) et des coefficients de réponse théorique - Exploitation de chromatogrammes d'air ambiant extérieur avec mise en place de la méthode d'identification automatique des pics - en fin de journée : mise en place de l'analyse d'air zéro humide + un peu d'air ambiant pour détermination des limites de détection à partir du bruit de fond
Nuit du 15 au 16/05/01	Analyse d'un échantillon d'air zéro humide en vue de l'établissement des limites de détection. L'air zéro pourra provenir d'un générateur d'air d'AIRMARAIX
Mercredi 16/05/01	<ul style="list-style-type: none"> - Exploitation des chromatogrammes d'analyse de l'air zéro - Détermination des limites de détection - Analyse d'un échantillon d'air zéro sec si nécessaire (si présence de nombreux pics dans le blanc) - Analyse d'un canister d'air zéro si nécessaire
jeudi 17/05/01	<ul style="list-style-type: none"> - Optimisation de la méthode d'identification automatique - Exploitation des chromatogrammes d'air ambiant obtenus sur plusieurs journées - Présentation de la technique de validation des données à partir de l'observation de l'évolution des temps de rétention - Correction des erreurs si nécessaire

2.3.4.3 – Bilan de l'intervention de l'EMD à AIRMARAIX du 15 au 17/05/01

Les personnes concernées lors de cette formation sont Madame Christel TORDJMAN et Monsieur Jean-Philippe MOUTE.

Le bilan de cette formation d'une durée de trois jours est présenté ci-après.

Mardi 15 mai

- Lors de notre arrivée, l'analyseur est en fonctionnement avec analyse d'air ambiant extérieur.
- Des problèmes ont été rencontrés par le réseau pour identifier avec certitude le pic d'isoprène car de nombreux pics apparaissent à la fin du chromatogramme de la colonne Plot $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ (colonne adaptée à la séparation des COV légers).
- Après observation des chromatogrammes obtenus lors de l'analyse du mélange gazeux étalon Air Liquide 31 COV Airmaraix (cf chromatogramme étalon b008.raw obtenu le 10/04/01 lors de la mise en place de l'équilibrage de la commutation de colonnes par Perkin Elmer ou étalon b016.raw obtenu le 11/05/01), tous deux obtenus sur la colonne Plot $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$, il apparaît après le pic d'isoprène qu'une partie des COV lourds est éluée sur cette colonne Plot Al_2O_3 alors que la totalité des COV lourds à partir du 1-hexène devrait être éluée sur la colonne PE1 (adaptée à la séparation des COV lourds).

Ceci peut laisser penser à un mauvais équilibrage du système de commutation de colonnes.

A partir des chromatogrammes obtenus lors des dernières analyses d'air ambiant (cf onlineb501.raw obtenu le 15/05/01), il apparaît, de manière comparable à ce qui avait été observé lors d'analyses du mélange gazeux étalon, des pics relativement importants après le pic d'isoprène sur la colonne Plot Al_2O_3 .

Les conditions de pression sont les suivantes : P (ATD) = 41,6 psi et P (milieu) = 19,0 psi (depuis l'intervention de Perkin Elmer le 10/04/01) et le temps de commutation = 10,25 min.

Compte tenu du constat que l'équilibrage du système de commutation de colonnes n'est pas complètement optimisé, plusieurs modifications ont été conduites pour essayer d'améliorer l'élution de la totalité des COV lourds sur la colonne PE1 :

- . Une augmentation de P (milieu) de 19,0 psi à 21,0 psi n'a entraîné aucune amélioration sensible des chromatogrammes avec toujours apparition de pics relativement intenses sur la colonne Plot Al_2O_3 après l'isoprène (cf chromatogramme onlineb503)
- . Aucune fuite n'a été détectée au niveau du système de commutation de colonnes
- . La diminution de P_{milieu} de 21,0 psi à 17,25 psi (temps de commutation inchangé à 10,25 min) n'a entraîné aucune amélioration au niveau des COV lourds élués à la fin du chromatogramme de la colonne Plot Al_2O_3 mais sont apparus des petits pics de COV légers au début du chromatogramme de la colonne PE1 visant à séparer les COV lourds → ceci met en évidence un déséquilibre plus important de la commutation.
- . Afin de mettre plus nettement en évidence le mauvais équilibrage du système de commutation de colonnes, l'ensemble des COV a été, dès l'injection, orienté vers la colonne PE1 (vanne V2 = OFF), P_{milieu} a été réajusté à 19 psi → présence simultanée de COV légers (éthane, éthylène, propane, propène ...) sur la colonne Plot Al_2O_3 et PE1 → ceci met en évidence très nettement le fait que lorsque la vanne V2 est commutée en position OFF (dans le but d'orienter les COV lourds à partir du 1-

hexène directement vers le FID en fonctionnement normal) les COV lourds sont séparés avec une partie orientée effectivement vers le FID mais une partie subsistant toujours sur la colonne Plot Al_2O_3 et expliquant les pics des COV lourds observés précédemment après l'isoprène : (cf chromatogramme on line*505-200105 ...).

- L'hypothèse peut être avancée d'une mauvaise rotation de la vanne V2 assurant l'orientation de la pression au point milieu liée à une pression P insuffisante de l'air alimentant la commutation de cette vanne V2.

Donc Pression(air) augmentée de 5,5 à 6 bars → le chromatogramme obtenu (onlineb506) est toujours identique avec présence de pics d'éthane, éthylène ... sur la colonne Plot Al_2O_3 alors que tous ces composés devraient être observés en totalité sur la colonne PE1.

- Mesure de tous les débits : avec comme consigne de pression : $P_{\text{milieu}} = 24,5\text{psi}$, $P(\text{ATD}) = 41,7\text{psi}$, $P_{\text{air}} = 6\text{bars}$ et position Vanne commutation = OFF

Débits FID A Colonne PE1	Débits FID B Colonne $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$
$\text{H}_2 = 44 \text{ mL/min}$	→ $\text{H}_2 = 44 \text{ mL/min}$
air = 418 mL/min	→ air = 418 mL/min
colonne = 3,2 mL/min	→ colonne = 3,2 mL/min

- Essai suivant : position Vanne commutation = OFF, $P(\text{ATD}) = 41,7 \text{ psi}$ et P_{milieu} augmenté de 19,0 psi à 24,5 psi → Il est envisagé qu'une augmentation de la pression P_{milieu} au point milieu de la commutation puisse entraîner plus fortement et en totalité les COV élués à la sortie de la PE1 directement vers le FID A → Un chromatogramme inchangé est obtenu avec présence de COV légers sur la colonne Plot Al_2O_3 et le FID B (cf chromatogramme on line b 507).

Mais attention il y a eu ici dégradation de l'équilibrage du système de commutation de colonnes car les triméthylbenzène ne sont plus observables.

- Essai suivant : position Vanne commutation = OFF, $P(\text{ATD}) = 45 \text{ psi}$ et P_{milieu} remplacée à 20psi → mais Needle Valve (indiquée Sweep gas) ouverte de plus de 2 tours par rapport à sa position initiale → un chromatogramme inchangé est obtenu avec subsistance des mêmes défauts (cf chromatogramme on line b 508).
- Après plusieurs discussions avec la Société Perkin Elmer (Mlle I. DENIS) il apparaît que cette needle valve (notée sweep gas) ne doit pas être trop ouverte sinon les COV pourront être orientés dans la branche non balayée du système de commutation de colonne → cette vanne est complètement refermée (de 4 tours) et ouverte uniquement à $\frac{1}{4}$ de tour → **la trop grande ouverture de cette vanne notée sweep gas était à l'origine du problème diagnostiqué** → les COV légers sont maintenant élués en totalité sur la colonne PE1 (cf chromatogramme on line b 508 - - 20010515 ...).

. Après analyse du chromatogramme obtenu, le pic de 1-hexène est détecté à 11,24 min et le 3 méthylpentane à 10,98 (juste devant le pic de 1-hexène) → le temps de commutation est donc ajusté à 10,75 min.

- Les conditions de fonctionnement finalement optimisées sont les suivantes :
 - P(ATD) = 42,2 psi
 - P2 (au point milieu de la commutation) = 19,0 psi
 - Temps de commutation V2 : OFF = 10,75 min
 - Programmation de temps du four chromatographique : 45°C (pendant 10 min, 7,5°C/min jusque 170°C, 15°C/min jusque 200°C, maintien à 200°C pendant 10min
 - Vitesse d'échantillonnage des détecteurs FID = 6,25 pts/sec

Mercredi 16 mai 2001

- Mise en place de l'analyse d'air zéro humide (issu du générateur d'Airmaraix) en vue de la détermination des limites de détection.
- Exploitation du dernier chromatogramme (en vue de la détermination des LD) d'air ambiant de la nuit et identification des pics des 31 COV visés par comparaison avec un chromatogramme obtenu lors de l'analyse du gaz étalon.
- Etablissement de la méthode d'identification automatique des pics avec une méthode dédiée à l'identification des COV légers sur la colonne PlotAL₂O₃/Na₂SO₄ et détectés par le FID B et une seconde méthode dédiée à l'identification des COV lourds élués sur la colonne PE1 et détectés par le FID A.

Dans la méthode d'identification, introduction pour chacun des composés :

- du temps de rétention de référence
 - de la fenêtre d'identification
 - du composé de référence
 - du choix : pic le plus grand ou non
 - des coefficients de réponse (ces coefficients seront à modifier compte tenu du fait qu'ils ont été calculés à partir des injections de l'étalon Air Liquide 31 COV Airmaraix réalisées lorsque le système de commutation de colonnes n'était pas équilibré)
- Création de deux fichiers "summary" contenant les temps de rétention et les concentrations des COV légers d'une part et des COV lourds d'autre part.
- Présentation de la technique de validation des données à partir du tracé des temps de rétention = f (temps), de l'observation de l'évolution de ces courbes et intérêt de cette méthode pour détecter les éventuelles erreurs d'identification.
- Validation des données d'air ambiant de la nuit précédente à partir de la technique antérieurement présentée.
- Création du fichier de données de concentration des 31 COV quantifiées au cours de la nuit du 15 au 16/05/01.
- Analyse de l'air zéro humide (issu de générateur d'air zéro d'Airmaraix)

Constat : Pour les COV légers, la qualité du blanc est bonne et très peu de pics sont observés. Pour les COV lourds, la qualité de blanc n'est pas bonne et de nombreux pics sont observés. Exemple :

Composé	Teneur dans le blanc
benzène :	0,05 ppb
toluène :	0,11 ppb
éthyl benzène	0,13 ppb
para+méta-xylène :	0,63 ppb
ortho-xylène	0,25 ppb
octane :	0,09 ppb

- Analyse d'air zéro sec (issu du générateur d'air zéro d'Airmaraix) mais connecté directement sans utilisation d'un humidificateur.

Constat : Les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus précédemment avec l'air zéro humide → la pollution observée n'a pas pour origine l'humidificateur. Exemple :

Composé	Teneur dans le blanc
benzène :	0,04 ppb
toluène :	0,08 ppb
éthyl benzène	0,14 ppb
para+méta-xylène :	0,67 ppb
ortho-xylène	0,27 ppb
octane :	0,07 ppb

- Analyse d'air zéro issu d'un canister nettoyé et vérifié à l'EMD (teneurs des 31 COV inférieures ou égales à 0,02 ppb).

Constat : Les teneurs détectées sont très nettement inférieures à celles détectées avec l'air zéro du générateur d'air zéro d'Airmaraix. Exemple :

Composé	Teneur dans le blanc
benzène :	0,06 ppb
toluène :	0,04 ppb
éthyl benzène	0,01 ppb
para+méta-xylène :	0,10 ppb
ortho-xylène	0,02 ppb
octane :	0,03 ppb

→ Ceci indique que le système d'analyse est relativement propre (il subsiste une petite pollution en para+méta-xylène).

Les teneurs résiduelles en COV visés devraient diminuer au fur et à mesure du conditionnement du système lors de son utilisation.

→ *Des essais ultérieurs ont montré que la mauvaise qualité de l'air zéro issu du générateur avait essentiellement pour origine la très mauvaise qualité de l'air fourni par le compresseur. En effet, ce compresseur a été placé dans un caisson d'insonorisation, l'isolation phonique de ce caisson est assurée par une mousse collée à l'intérieur du caisson et la prise d'air du compresseur se situait à l'intérieur de ce caisson. Le fait d'alimenter le compresseur en air ambiant extérieur plutôt qu'avec l'air intérieur du caisson d'insonorisation a sensiblement amélioré la qualité du blanc.*

- Analyseur placé en analyse d'air ambiant extérieur lors de la nuit du 16 au 17/05/01.

Jeudi 17 mai 2001

- Création des fichiers "summary" temps de rétention et concentration pour les analyses d'air ambiant réalisées lors de la nuit du 16 au 17/05/01.
- Validation des données à partir de l'observation de l'évolution des temps de rétention.

Constat : *Reconnaissance à partir de la méthode d'identification automatique mise en place la veille → OK : Aucune erreur d'identification pour les 31 COV visés*

- Analyseur placé en analyse d'air ambiant contenu dans le canister pour intercomparaison QC/QA dans le cadre d'Escompte → Détermination des concentrations en COV de l'air ambiant à comparer aux concentrations déterminées à l'EMD lors de l'analyse de ce canister (fichiers online *545, *546, *547)
- Analyseur placé en analyse de la bouteille étalon 31 COV EMD afin de déterminer les coefficients de réponse K_{propane} et $K_{\text{benzène}}$ et d'étalonner l'analyseur maintenant que le système de commutation de colonne est équilibré.
- Analyseur placé en analyse d'air ambiant extérieur et comparaison des teneurs en BTEX déterminées à l'aide de l'analyseur Perkin Elmer à celles évaluées par l'analyseur BTX Chromato-Sud → bonne correspondance des concentrations.

2.3.4.4 – Conclusion de la formation d'AIRMARAIX à la mesure des COV les 3 et 4 avril et du 15 au 17 mai 2001

Suite à cette formation qui s'est déroulée en deux temps d'une durée totale de 5 jours, les points essentiels concernant le fonctionnement de l'analyseur automatique de COV spécifiques ont été abordés, notamment en terme de paramètres analytiques, de contrôle du bon fonctionnement (notamment l'équilibrage du système de commutation de colonnes), de mise en place de l'étalonnage, de mise en place du contrôle chart, de détermination des limites de détection et de mise en place de la méthode d'identification automatique des pics et de saisie des données. Les résultats obtenus mettant en évidence un bon fonctionnement de l'analyseur.

2.3.5 – Formation à l'utilisation de l'analyseur de COV à AIRPARIF

La formation concernant l'utilisation de l'analyseur de COV du réseau AIRPARIF a eu lieu du 26 au 29/06/01.

AIRPARIF a fait l'acquisition d'un système d'analyse de COV Perkin Elmer équipé d'un préconcentrateur TurboMatrix – Automated Thermal Desorber (avec un carroussel à 50 positions), d'un module on-line, de deux colonnes chromatographiques et de deux détecteurs FID. Ce système a été installé au poste central du réseau, rue Crillon.

2.3.5.1 – Planning prévisionnel de l'intervention de l'EMD à AIRPARIF

Avant de débiter, à proprement parlé, la formation du personnel des réseaux, il est demandé au réseau de réaliser quelques tests préalables afin de s'assurer notamment de la rétention complète de l'ensemble des 31 COV visés pour le volume de prélèvement envisagé (600mL), et ce avant d'engager toute autre démarche concernant par exemple l'étalonnage de l'analyseur.

Cependant compte tenu du fait que le personnel du réseau ne disposait pas, de suffisamment de temps pour réaliser ces tests préalablement à notre venue et compte tenu des résultats préalablement obtenus à l'ASPA, à ASCOPARG et à AIRMARAIX nous avons jugé préférable de procéder au changement du piège équipant l'analyseur et de mener ensuite l'ensemble des tests de fonctionnement.

Ainsi le planning envisagé est le suivant :

Mardi 26/06/01 en fin d'après-midi	Installation du piège, réglage du débit de l'outlet split et vérification des débits d'alimentation du FID
Nuit du 26 au 27/06/01	Conditionnement du piège par injection et analyse d'air ambiant extérieur en continu avec une température de thermodésorption de 350°C
Mercredi 27/06/01	vérification du volume de perçage du piège installé la veille
Nuit du 27 au 28/06/01	Analyse en continu de l'étalon 31 COV pour établir la base du contrôle Chart
Jeudi 28/06/01	<ul style="list-style-type: none"> - Exploitation des données de la nuit - Etablissement du contrôle Chart initial - Détermination des coefficients de réponse à l'aide de deux composés de référence (propane + benzène) et des coefficients de réponse théorique - Analyse d'air ambiant extérieur en vue de préparer une méthode d'identification
Nuit du 28 au 29/06/01	Analyse d'un échantillon d'air zéro humide en vue de l'établissement des limites de détection. L'air zéro pourra provenir d'un générateur d'air d'AIRPARIF ou de la bouteille d'air zéro de l'EMD

Vendredi 29/06/01	<ul style="list-style-type: none"> - Analyse d'un canister d'air zéro si nécessaire - Analyse d'air ambiant extérieur - Exploitation des chromatogrammes d'analyse de l'air zéro - Détermination des limites de détection - Exploitation de chromatogrammes d'air ambiant extérieur avec optimisation de la méthode d'identification automatique des pics - Bilan
-------------------	---

2.3.5.2 – Bilan de l'intervention de l'EMD à AIRPARIF du 26 au 29/06/01

Les personnes concernées lors de cette intervention sont Madame LE BRONNEC et Monsieur GARNOUSSI.

Le bilan de cette formation d'une durée d'environ quatre jours est présenté ci après.

Mardi 26/06/01

- Lors de notre arrivée, le système était à l'arrêt afin de permettre le refroidissement des parties chauffées en vue du changement du piège.
- L'observation des chromatogrammes obtenus lors de l'analyse de la bouteille étalon 31 COV au cours de la nuit du 25 au 26/06/01 met en évidence une anomalie : l'apparition d'un pic devant le pic d'éthane. Ce pic est observé de manière systématique lors de l'analyse d'air ambiant (probablement lié à la détection de méthane ou de CO₂) mais il ne doit pas apparaître lors de l'analyse d'un mélange gazeux étalon, ceci met en évidence un dysfonctionnement de l'analyseur.
- Présentation de la méthode de préconcentration avec :
 - les paramètres de préconcentration
 - les paramètres analytiques (température de colonne, temps de commutation)
- Les paramètres d'utilisation du préconcentrateur ATD étaient les suivantes :
 - Température de consigne Vanne, à notre arrivée à 250°C, placée à 200°C
 - Température de consigne Tube, à notre arrivée à 250°C, placée à 50°C
 - Température de consigne Ligne de transfert, à notre arrivée à 225°C, placée à 200°C
 - Température de consigne Piège lors de la préconcentration, à notre arrivée à -30°C (non modifié)
 - Température de consigne Piège lors de la thermodésorption, à notre arrivée à 325°C, placée à 350°C pour optimiser le conditionnement du piège au cours de la nuit
 - Pression en tête de préconcentrateur ATD lue à 42,0psi (non modifiée)
 - Pression au point milieu lue à 18,4psi, avec une consigne à 18,5psi (non modifiée)
 - Durée du prélèvement, à notre arrivée, 10 min avec un débit de 50mL/min, placée à 30 min avec un débit de prélèvement à 20mL/min

**Paramètres d'utilisation
du TurboMatrix ATD AIRPARIF**

<u>Température</u>	<p align="right">Vanne : 200°C Tube : 50°C Ligne de transfert : 200°C Piège : (prélèvement :-30°C) (injection : 300°C)</p>
<u>Timing</u>	<p align="right">Purge du tube (vide) : 1 min Temps de désorption du tube (vide) : 1 min Temps de désorption du piège : 10 min Durée d'échantillonnage : 30 min Temps d'attente du cycle : 29 min</p>
<u>Option</u>	<p align="right">Pression d'entrée : 42,0 psi Nombre de cycles : 99 Mode opératoire : en ligne Diviseur d'entrée : non validé Diviseur de sortie : validé Injection standard : non validé</p>
<u>Pneumatics</u>	<p align="right">Diviseur de sortie : 3 mL/min Pression d'entrée : 42,0 psi P colonne : 42,0 psi Débit pompe : 20 mL/min</p>

- Le volume de perçage n'ayant pas été vérifié, nous avons jugé judicieux de changer le piège lors de notre arrivée afin de s'assurer que le volume de perçage sera supérieur à 600mL. Lors du démontage du piège, il a été observé que ce piège était cassé vers la partie injection, c'est à dire entre le piège et la vanne d'injection.
 Cette cassure est sans doute à l'origine d'une fuite et peut expliquer la présence du pic observé devant le pic d'éthane lors de l'injection du mélange gazeux étalon.
- Vérification de l'absence de fuites au niveau des connexions du piège après son remplacement.
- Mise en prélèvement d'air ambiant extérieur pour analyser l'allure du chromatogramme et notamment évaluer la valeur du débit de l'outlet split". Pour avoir une bonne séparation des composés légers (favorisée par une valeur importante du débit de l'outlet split) tout en gardant une bonne limite de détection (favorisée par une valeur de ce débit faible) le débit de l'outlet split est placé à 3 mL/min.

- **attention**, le débit de balayage de la membrane Nafion (dont le rôle est de sécher l'air échantillonné) avec l'air sec issu du compresseur était à 87mL/min pour un débit d'échantillonnage de 50 mL/min. Les préconisations d'utilisation sont d'imposer comme consigne un débit de gaz sécheur 10 fois supérieur au débit de gaz échantillonné → ce débit est placé à 200 mL/min (pour un débit de prélèvement de 20mL/min).
- Vérification des débits des FID
 - ◆ pour le FID des COV légers, colonne Al_2O_3/Na_2SO_4 :
 - Débit colonne = 2,0mL/min,
 - Débit H_2 = 45 mL/min (-2 mL/min = débit colonne) soit 43mL/min
 - Débit d'air = 412 mL/min (débit de colonne négligeable)
 - ◆ pour le FID des COV lourds, colonne PE1 :
 - Débit colonne = 3,9 mL/min,
 - Débit d' H_2 = 47 mL/min (-3,9 mL/min = débit colonne) soit 43,1mL/min
 - Débit d'air, à notre arrivée 200 mL/min, réglé à 403 mL/min

Nuit du 26 au 27/06/01

Conditionnement du piège avec un fonctionnement en mode continu sur un pas horaire avec prélèvement et analyse d'air ambiant extérieur (lors de notre arrivée l'analyseur prélevait l'air intérieur du laboratoire et il a donc été nécessaire de tirer une ligne de prélèvement vers l'extérieur), la température de thermodésorption est de 350°C.

Mercredi 27/06/01

- Présentation de la méthode de détermination du volume de perçage avec vérification à l'aide de la bouteille étalon 31COV des volumes de perçage pour l'ensemble des COV visés :

Numéro de l'injection	Volumes échantillonnés	Température de thermodésorption
Injection 1	600 mL	350°C
Injection 2	600 mL	350°C
Injection 3	280 mL	350°C
Injection 4	280 mL	300°C
Injection 5	280 mL	300°C
Injection 6	450 mL	300°C
Injection 7	450 mL	300°C
Injection 8	750 mL	300°C
Injection 9	750 mL	300°C
Injection 10	600 mL	300°C

- **Observation** : les chromatogrammes obtenus lors de l'analyse de la bouteille étalon 31 COV après changement du piège ne mettent plus en évidence aucun pic devant le pic d'éthane. Ceci confirme l'hypothèse émise précédemment : la cassure constatée sur le piège en place à notre arrivée était à l'origine d'une fuite qui explique la présence du pic observé devant le pic d'éthane lors de l'injection du mélange gazeux étalon

De plus une consommation d'hélium importante a été constatée par le personnel du réseau et peut donc s'expliquer par la cassure observée du piège.

- Tracé des courbes, aire du pic = f(volume prélevé), visant à déterminer le volume de perçage

Constat : Toutes les courbes obtenues sont des droites mettant en évidence un volume de perçage supérieur à 600 mL pour les 31 COV visés.

- Exploitation du dernier chromatogramme d'air ambiant de la nuit du 26 au 27/06/01 et identification des pics des 31 COV visés par comparaison avec un chromatogramme obtenu lors de l'analyse du gaz étalon (1^{ère} injection du mélange gazeux étalon afin d'éviter la dérive des temps de rétention liée à la modification d'hygrométrie entre échantillon d'air ambiant et mélange gazeux étalon).
- Présentation de la méthode d'identification automatique des pics avec :
 - choix des fenêtres d'identification
 - choix des pics de référence à considérer
- Etablissement de la méthode d'identification automatique des pics avec une méthode dédiée à l'identification des COV légers élués sur la colonne PlotAl₂O₃/Na₂SO₄ et détectés par le FID B et une seconde méthode dédiée à l'identification des COV lourds élués sur la colonne PE1 et détectés par le FID A.

Dans la méthode d'identification, introduction pour chacun des composés :

 - du temps de rétention de référence
 - de la fenêtre d'identification
 - du composé de référence
 - du choix : pic le plus grand ou non
- Présentation de la méthode de validation des données à partir du tracé des temps de rétention en fonction de la date et heure d'analyse, intérêt de cette méthode pour détecter les éventuelles erreurs d'identification (une erreur d'identification apparaît sur ces courbes sous forme d'un décrochement).
- Présentation de la technique d'étalonnage et des différents coefficients de réponse utilisables :
 - technique préconisée : K₁ (FID légers), K₂ (FID lourds) déterminés à l'aide d'une bouteille étalon propane certifiée Cofrac qu'il sera nécessaire de diluer mais dont la teneur est connue avec une grande précision (>0,8%)
 - technique utilisée dans le cas du réseau AIRPARIF : étalon de transfert contenant les 31 COV visés et avec utilisation de deux composés de référence propane – benzène
 - détermination des coefficients de réponse à partir de coefficient pratique + réponses atomiques relatives (théorie de détection des composés d'une même famille par FID).

Nuit du 27 au 28 juin

- 12 injections de l'étalon Air Liquide 31COV AIRPARIF pour étalonner l'analyseur et établir la base du contrôle Chart.

Jeudi 28 juin

- L'analyseur est placé en analyse d'air ambiant extérieur.
- Exploitation des chromatogrammes obtenus lors des 12 injections du mélange gazeux étalon Air Liquide 31 COV et calcul de la surface moyenne et du coefficient de variation pour chacun des pics.

Constat : les coefficients de variation sont inférieurs à 1,2% pour l'ensemble des composés visés ce qui dénote une bonne répétabilité de l'analyseur sauf pour :

- L'isoprène (CV=2,3%), ceci peut s'expliquer par le fait que ce composé est le dernier composé élué sur la colonne PlotAl₂O₃/Na₂SO₄, il est élué dans une montée de ligne de base sans doute liée à un conditionnement de la colonne en cours.
 - Le 1-hexène (CV = 2,0%),
 - Le 1,2,3-triméthylbenzène (CV= 2,1%), ceci peut ceci peut s'expliquer par le fait que ce composé est le dernier composé élué sur la colonne PE1, il est élué dans une montée de ligne de base sans doute liée à un conditionnement de la colonne en cours, une autre hypothèse est le fait d'un manque de conditionnement du piège mis en place seulement 2 jours auparavant.
- Mise en place des cartes de stabilité pour les 31COV.
 - Etalonnage de l'analyseur à l'aide du mélange gazeux étalon Air Liquide 31COV
 - Détermination du coefficient de réponse pratique pour les deux composés qui seront pris comme référence pour chacun des deux FID : le propane pour le FID B permettant la détection des COV légers (colonne PlotAl₂O₃/Na₂SO₄) et le benzène pour le FID A permettant la détection des COV lourds (colonne PE1).

$$K_{\text{propane}} = \frac{\text{Aire propane moyenne}}{\text{Teneur nominale en propane}} \quad K_{\text{benzène}} = \frac{\text{Aire benzène moyenne}}{\text{Teneur nominale en benzène}}$$

- Etablissement des coefficients de réponse pour l'ensemble des 31 COV à partir des coefficients de réponse pratiques du propane et du benzène et à partir des réponses atomiques relatives (théorie de détection des composés d'une même famille par FID).
 - insertion des coefficients de réponse dans la méthode de calibration
- Calcul des concentrations des 31 COV de la bouteille de gaz étalon à l'aide des coefficients de réponses déterminés précédemment et du résultat des analyses de ce gaz étalon effectuées la nuit précédente.

Constat : Lorsque les concentrations calculées pour les 31 COV dans la bouteille déterminées à l'aide des coefficients de réponse (coefficients pratiques propane et benzène + théorie) sont comparés aux teneurs nominales dans la bouteille, plusieurs remarques peuvent être faites :

- . *Pour les composés lourds (du 1-hexène aux triméthylbenzènes) une bonne correspondance est observée pour la majorité des composés (écarts inférieurs à 5 %). Les écarts les plus importants sont obtenus pour :*
 - 1-hexène (-11,5 %)
 - les trois triméthylbenzènes (1,3,5-triméthylbenzène, 1,2,4-triméthylbenzène et 1,2,3-triméthylbenzène) pour lesquels l'écart est compris entre -18 et -22%. Les composés de la famille des triméthylbenzènes sont souvent sous-estimés, phénomène vraisemblablement lié au phénomène d'adsorption des composés les plus lourds sur les parois de la bouteille.

- . *Pour les composés légers (de l'éthane à l'isoprène), pour la majorité des composés les teneurs calculées sont sensiblement inférieures aux teneurs certifiées (de -8% à -20%). Deux explications peuvent être apportées à cette observation :*
 - La majorité des composés sont effectivement présents dans la bouteille à une concentration sensiblement plus faible que la teneur certifiée, ceci est relativement peu probable car ce phénomène est observé pour quasiment tous les composés.
 - Le coefficient de réponse du composé de référence (propane) de ce détecteur FID B est surévalué et entraîne donc lors du calcul de la concentration des autres composés ($\text{concentration} = \text{surface du pic} / \text{coefficient de réponse du composé}$) une sous-évaluation de la concentration. Ceci peut avoir deux origines :
 - Une pollution de l'analyseur en ce composé de référence (le propane), cette hypothèse sera confirmée ou infirmée lors de l'analyse des chromatogrammes obtenus lors de l'analyse d'air zéro humide.
 - Une sous-évaluation de la teneur en propane certifiée dans la bouteille ainsi le coefficient de réponse de ce composé de référence ($\text{coefficient de réponse du propane} = \text{surface du pic} / \text{concentration certifiée}$) est surévalué. Cette hypothèse pourra être vérifiée par l'analyse de cette bouteille 31COV au laboratoire de l'EMD et la teneur en propane pourra être certifiée par rapport à l'étalon propane certifié Cofrac.
 - la concentration en acétylène est sensiblement plus faible que la teneur certifiée (- 31 %) liée à une diminution de la teneur de ce composé dans la bouteille

- Optimisation de la méthode d'identification automatique des pics avec la vérification de la bonne identification pour les dernières analyses d'air ambiant obtenus, mise en forme du format du rapport.

- Présentation de la fonction Summary du logiciel Turbochrom permettant l'agglomération des fichiers issus de l'identification et de la quantification des pics relatifs aux COV visés et permettant la validation et l'exploitation des données à l'aide d'un logiciel de type EXCEL.

Nuit du 28 au 29 juin

Analyse d'air zéro humide (issu du générateur d'air zéro du réseau AIRPARIF) en vue de la détermination des limites de détection.

Vendredi 29 juin

- Exploitation des chromatogrammes obtenus et détermination des limites de détection et des valeurs des composés dans le blanc.

Constat :

- ➔ *Limites de détection des composés légers (détectés par les FID B) à l'ordre de 10-20 ppt avec présence de cis- 2-butène (» 0,2ppb).*
- ➔ *Limites de détection des composés lourds (détecté par le FID A) de l'ordre de 10 ppt avec présence de quelques pics vers la fin du chromatogramme avec présence notamment de quantités relativement importantes en benzène (0,09ppb), en toluène (0,04ppb) et en ortho-xylène (0,06ppb). Cette observation peut-être liée à deux phénomènes différents :*
 1. *mauvaise qualité de l'air issu du générateur et entraînant la présence de composés lourds.*
 2. *Manque de conditionnement du piège installé deux jours plus tôt et dans ce cas ce phénomène devrait s'atténuer avec plusieurs jours d'analyse en continu d'air ambiant extérieur ou d'air zéro humide.*
- Afin de lever cette incertitude (qualité de d'air zéro ou conditionnement du système) l'analyse d'air zéro issu d'un canister nettoyé et vérifié au laboratoire de l'EMD (les teneurs des COV visés sont inférieurs à 20 ppt) a été effectuée.

Constat : *Pour la majorité des composés, les teneurs sont identiques à celles observées lors de l'analyse de l'air zéro du générateur d'AIRPARIF indiquant que les teneurs observées sont liées au blanc de l'analyseur. Pour les composés aromatiques, les résultats sont les suivants :*

	<i>Teneur blanc Air Zéro générateur AIRPARIF</i>	<i>Teneur blanc Air Zéro Canister</i>
<i>benzène</i>	<i>0,09ppb</i>	<i>0,08ppb</i>
<i>toluène</i>	<i>0,04ppb</i>	<i><0,01ppb</i>
<i>éthyl benzène</i>	<i><0,01ppb</i>	<i><0,01ppb</i>
<i>para+méta-xylène</i>	<i>0,02ppb</i>	<i>0,01ppb</i>
<i>ortho-xylène</i>	<i>0,06ppb</i>	<i>0,01ppb</i>
<i>triméthylbenzènes</i>	<i><0,01ppb</i>	<i><0,01ppb</i>

Ces résultats indiquent que le système d'analyse est relativement propre (il subsiste une petite pollution en benzène). Les teneurs résiduelles en COV visés devraient diminuer au fur et à mesure du conditionnement du système lors de son utilisation.

Une des explications concernant les teneurs en COV observées lors de l'analyse de l'air zéro issu du générateur d'Airparif est la mauvaise qualité de l'air zéro issu du générateur qui peut être causée par la qualité médiocre de l'air fourni par le compresseur. En effet, ce compresseur est placé dans un local de stockage de bouteilles et la prise d'air du compresseur se situe à l'intérieur de ce local. Le fait d'alimenter le compresseur en air ambiant extérieur plutôt qu'avec l'air intérieur peut permettre une amélioration de la qualité du blanc.

2.3.5.3 – Conclusion de la formation de l'EMD à AIRPARIF du 26 au 29 juin 2001

Suite à cette formation d'une durée totale de 4 jours, les points essentiels concernant le fonctionnement de l'analyseur automatique de COV spécifiques ont été abordés, notamment en terme de paramètres analytiques, de contrôle du bon fonctionnement (plus particulièrement le balayage de la membrane Nafion, l'étanchéité des connexions du piège), de mise en place de l'étalonnage, de mise en place du contrôle chart, de détermination des limites de détection et de mise en place de la méthode d'identification automatique des pics et de saisie des données. Les résultats obtenus mettent en évidence un bon fonctionnement de l'analyseur.

2.3.6 – Formation à l'utilisation de l'analyseur de COV à ATMO PICARDIE

La formation concernant l'utilisation de l'analyseur de COV du réseau ATMO PICARDIE a eu lieu du 07 au 09/11/01.

ATMO PICARDIE a fait l'acquisition d'un système d'analyse de COV Perkin Elmer équipé d'un préconcentrateur TurboMatrix – Automated Thermal Desorber (avec un carrousel à 50 positions), d'un module on-line, d'une seule colonne chromatographique et comme détecteur d'un spectromètre de masse TurboMass Perkin Elmer. Ce système a été installé au poste central du réseau à Amiens. Les deux principales applications concernant les COV hydrocarbonés pour lesquelles l'analyseur est largement utilisé sont l'analyse de tubes à diffusion passif visant à déterminer la teneur en BTEX après une exposition de plusieurs jours, avec utilisation du TurboMatrix en mode off-line et l'analyse des HAP avec injections de solutions liquides après extraction. En accord avec le personnel du réseau et de manière à adapter le plus possible cette formation à l'attente du réseau, cette formation s'est focalisée sur le dosage des BTEX avec préconcentration des composés visés sur des cartouches à l'extérieur de l'unité de désorption/injection.

2.3.6.1 – Planning prévisionnel de l'intervention de l'EMD à ATMO

PICARDIE

Le planning envisagé est le suivant.

Mercredi 07/11/01	Chargement de cartouches de préconcentration avec un mélange gazeux étalon BTEX ou 31 COV (à des teneurs de l'ordre de la ppb) pour établir la base de l'étalonnage et établir les coefficients de réponse des différents composés
Nuit du 07 au 08/11/01	Analyse d'un échantillon d'air zéro humide en vue de l'établissement des limites de détection. L'air zéro pourra provenir d'un générateur d'air d'ATMO PICARDIE ou de la bouteille d'air zéro de l'EMD
Jeudi 08/11/01	<ul style="list-style-type: none"> – Analyse d'un canister d'air zéro si nécessaire – Exploitation des chromatogrammes d'analyse de l'air zéro – Détermination des limites de détection – Chargement de cartouches avec différents mélanges gazeux étalon dilués de manière à établir la répétabilité de la mesure à différents niveaux de concentration
Nuit du 08 au 09/11/01	Analyse des cartouches préparées précédemment
Vendredi 09/11/01	<ul style="list-style-type: none"> – Exploitation des chromatogrammes d'analyse des cartouches étalon – Détermination des coefficients de variation – Bilan

2.3.6.2 – Bilan de l'intervention de l'EMD à ATMO PICARDIE du 07 au 09/11/01

Les personnes concernées lors de cette formation sont Mesdames Anne SAUVAGE et Julie COCQUET.

Le bilan de cette formation d'une durée de trois jours est présenté ci-après.

Mercredi 07/11/01

- Présentation des différents types de fonctionnement du TurboMatrix ATD : mode on-line et mode off-line et des différentes étapes de fonctionnement du préconcentrateur dans les deux modes. Présentation des schémas fluides du Turbo Matrix ATD dans les deux modes de fonctionnement et dans les différentes étapes.
- Présentation de la méthode de préconcentration avec :
 - les paramètres de préconcentration
 - les paramètres analytiques (température de colonne, pression en tête de colonne, débit de gaz vecteur)

→ les paramètres de fonctionnement du détecteur : le spectromètre de masse TurboMass

Les paramètres de fonctionnement du chromatographe en phase gazeuse sont les suivants :

- Colonne Alltech, phase : AT-5MS, longueur : 30m, diamètre interne : 0,25mm, épaisseur de film : 0,25µm
- Pression en tête de préconcentrateur ATD lue à 11,6 psi considérée comme étant égale à la pression en tête de colonne
- débit colonne inférieur à 0,77mL/min
- programmation de température : 40°C(5min), 10°C/min jusque 60°C, maintien à 60°C pendant 2min. Cette programmation avait été adoptée pour réaliser l'analyse chromatographique du benzène (temps de rétention de 2,6min avec les conditions de pression préalablement indiquées)

Cette programmation a été modifiée afin de permettre l'analyse en plus du benzène, du toluène, de l'éthyl benzène et des xylènes. La programmation adoptée est la suivante : 40°C(5min), 10°C/min jusque 200°C, maintien à 200°C pendant 2min

Les paramètres de fonctionnement du spectromètre de masse sont les suivants :

- LM Resolution (Low Mass resolution) : 19,6
- HM Resolution (High Mass resolution) : 13,6
- Ion Energy : 3,5
- IE Ramp : 2,5
- Mutiplier : 400
- paramètres d'acquisition : de 0 à 6 min SIR sur l'ion Mass : 78 (pour la détection du benzène), Dwell : 0,1sec, Inter Channel Delay : 0,02sec, Span : 0,2.

Mass : spécifie la valeur de la masse sur laquelle l'utilisateur désire réaliser l'acquisition

Dwell : spécifie la fenêtre de temps en secondes au cours de laquelle la masse ciblée précédemment est acquise

Inter Channel Delay : spécifie la durée en secondes entre la fin de l'acquisition sur la masse ciblée et le début de l'acquisition de la suivante masse ciblée.

Span : spécifie la petite fenêtre de masse centrée autour de la masse ciblée, lors de l'acquisition cette gamme de masse (de Mass-Span à Mass+Span) est accumulée au cours du temps de Dwell spécifié précédemment

Cette méthode d'acquisition avait été adoptée pour réaliser la détection du benzène (temps de rétention de 2,6min avec les conditions de pression préalablement indiquées)

Cette méthode d'acquisition a été modifiée afin de permettre l'analyse en plus du benzène, du toluène, de l'éthyl benzène et des xylènes. La méthode adoptée est la suivante :

- De 0 à 6 min SIR sur l'ion 78, Dwell : 0,1sec, Inter Channel Delay : 0,02sec, Span : 0,2,
- De 4 à 6 min SIR sur 91, Dwell : 0,1sec, Inter Channel Delay : 0,02sec, Span : 0,2,
- De 6 à 23 min SIR sur les ions 91 et 106, Dwell : 0,1sec, Inter Channel Delay : 0,02sec, Span : 0,2,

Les paramètres d'utilisation du préconcentrateur ATD sont les suivantes :

- Température de consigne Vanne : 200°C,
- Température de consigne Tube : 300°C
- Température de consigne Ligne de transfert : à notre arrivée à 220°C
- Température de consigne Piège lors de la préconcentration : -30°C
- Température de consigne Piège lors de la thermodésorption : 300°C
- Pression en tête de préconcentrateur ATD lue à 11,4 psi (non modifiée)
- Durée du prélèvement variable avec un débit de prélèvement à 20mL/min

**Paramètres d'utilisation
du TurboMatrix ATD ATMO PICARDIE**

<u>Température</u>	Vanne : 200°C Cartouche : 300°C Ligne de transfert : 220°C Piège : (prélèvement : -30°C) (injection : 300°C)
<u>Timing</u>	Purge de la cartouche : 1 min Temps de désorption de la cartouche : variable Temps de désorption du piège : 5 min Durée d'échantillonnage : variable Temps d'attente du cycle : 20 min
<u>Option</u>	Pression d'entrée : 11,4 psi Nombre de cycles : variable Mode opératoire : on-line ou off-line Diviseur d'entrée : non validé Diviseur de sortie : validé Injection standard : variable

<u>Pneumatics</u>	Débit de désorption de la cartouche :	34mL/min	P
	Diviseur de sortie :	30mL/min	
	Pression d'entrée :	11,4 psi	
	colonne :	11,4 psi	
	Débit pompe (en mode on-line) :	30 mL/min	

- Le TurboMatrix est placé en fonctionnement en mode on-line avec analyse du gaz étalon contenu dans la bouteille BTEX de l'EMD. Dans ce mode de fonctionnement les COV contenus dans le gaz étalon sont préconcentrés directement sur le piège de préconcentration situé à l'intérieur du Turbo Matrix ATD et maintenu à -30°C pendant l'étape d'échantillonnage. La composition de la bouteille est indiquée dans le tableau ci-après :

Composés	Teneur (ppb)
benzène	10,1
toluène	30,1
éthyl benzène	5,4
para+méta-xylène	10,1
ortho-xylène	5,1

Le but de ces analyses est d'établir les courbes d'étalonnage des 5 composés visés à l'aide de la bouteille étalon BTEX de l'EMD en mode on-line. Les injections suivantes ont été réalisées :

Numéro de l'injection	Durée d'échantillonnage	débit d'échantillonnage	Volume échantillonné
Injection 1	4 minutes	30 mL	120 mL
Injection 2	4 minutes	30 mL	120 mL
Injection 3	8 minutes	30 mL	240 mL
Injection 4	8 minutes	30 mL	240 mL
Injection 5	12 minutes	30 mL	360 mL

Les masses des composés visés injectées sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

	teneur nominale (ppb)	teneur nominale ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	volume prélevé (NmL)	masse injectée (ng)
benzène	10.1	35.17	120	4.22
toluène	30.1	123.63	120	14.84
éthyl benzène	5.4	25.55	120	3.07
para+méta-xylène	10.1	47.79	120	5.74
ortho-xylène	5.1	24.13	120	2.90
	teneur nominale (ppb)	teneur nominale ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	volume prélevé (NmL)	masse injectée (ng)
benzène	10.1	35.17	240	8.44
toluène	30.1	123.63	240	29.67
éthyl benzène	5.4	25.55	240	6.13
para+méta-xylène	10.1	47.79	240	11.47
ortho-xylène	5.1	24.13	240	5.79
	teneur nominale (ppb)	teneur nominale ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	volume prélevé (NmL)	masse injectée (ng)
benzène	10.1	35.17	360	12.66
toluène	30.1	123.63	360	44.51
éthyl benzène	5.4	25.55	360	9.20
para+méta-xylène	10.1	47.79	360	17.21
ortho-xylène	5.1	24.13	360	8.69

Les courbes d'étalonnage sont établies pour l'ensemble des composés visés ; Les coefficients de réponse correspondant aux pentes des droites d'étalonnage sont rassemblés dans le tableau suivant :

Composés	Coefficient de réponse (Unité d'aire /ng)
benzène	8246
toluène	7210
éthyl benzène (ion 91)	6860
éthyl benzène (ion 106)	1848
para+méta-xylène (ion 91)	5567
para+méta-xylène (ion 106)	2262
ortho-xylène (ion 91)	5836
ortho-xylène (ion 106)	2226

Constat : La courbe obtenue pour le benzène est comparée à celle obtenue précédemment lors de l'étalonnage à l'aide d'un tube à perméation benzène placé dans la valise VE3M du réseau Atmo Picardie, une différence entre les coefficients de

Ecole des Mines de Douai - Département Chimie et Environnement

réponse de l'ordre de 40% est observée sans qu'aucune explication puisse être apportée.

Afin de confirmer les résultats précédemment obtenus, une courbe d'étalonnage peut être réalisée en mode off-line c'est à dire en réalisant la préconcentration des COV contenus dans le gaz étalon sur une cartouche et en réalisant une première thermodésorption de cette cartouche avec reconcentration des COV sur le piège puis en réalisant une seconde thermodésorption du piège pour réaliser l'injection des BTEX dans le système chromatographique.

Nuit du 07 au 08/11/01

➤ Le turbo Matrix est chargé avec 9 tubes pour réaliser la thermodésorption de ces tubes, préalablement divers volumes de gaz étalon contenant les composés visés dans la bouteille Air Liquide BTEX ont été prélevés de manière à comparer les résultats obtenus précédemment en mode on-line aux résultats en mode off-line :

- Tubes 1, 2 et 3 : prélèvement pendant 5 minutes à un débit de 40mL/min
- Tubes 4, 5 et 6 : prélèvement pendant 10 minutes à un débit de 40mL/min
- Tubes 7, 8 et 9 : prélèvement pendant 15 minutes à un débit de 40mL/min

Les différentes masses en composés visés sur ces trois cartouches sont rassemblées dans le tableau suivant :

	teneur nominale (ppb)	teneur nominale ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	volume prélevé (NmL)	masse injectée (ng)
benzène	10.1	35.17	200	7.03
toluène	30.1	123.63	200	24.73
éthyl benzène	5.4	25.55	200	5.11
para+méta-xylène	10.1	47.79	200	9.56
ortho-xylène	5.1	24.13	200	4.83
	teneur nominale (ppb)	teneur nominale ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	volume prélevé (NmL)	masse injectée (ng)
benzène	10.1	35.17	400	14.07
toluène	30.1	123.63	400	49.45
éthyl benzène	5.4	25.55	400	10.22
para+méta-xylène	10.1	47.79	400	19.12
ortho-xylène	5.1	24.13	400	9.65
	teneur nominale (ppb)	teneur nominale ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	volume prélevé (NmL)	masse injectée (ng)
benzène	10.1	35.17	600	21.10
toluène	30.1	123.63	600	74.18
éthyl benzène	5.4	25.55	600	15.33
para+méta-xylène	10.1	47.79	600	28.68

ortho-xylène	5.1	24.13	600	14.48
--------------	-----	-------	-----	-------

Jeudi 08/11/01

- Les thermodésorptions programmées pour être réalisées la nuit ont été faites mais les acquisitions chromatographiques n'ont pas été effectuées par conséquent aucun résultat n'est disponible.
- Le tube 4 n'a cependant pas été désorbé au cours de la nuit et la thermodésorption a été démarrée manuellement le matin, l'acquisition a été réalisée et il apparaît une bonne cohérence du résultat obtenu en mode off-line sur cette analyse avec les résultats obtenus la veille en mode on-line
- Une seconde thermodésorption est réalisée sur ce tube 4 afin de déterminer les limites de détection du système analytique. Des pics importants sont détectés pour l'ensemble des composés visés, Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Composés	Surface Analyse blanc 1	% par rapport à l'analyse précédente (400mL de gaz étalon)	Masse détectée (ng)
benzène	9424	8,5%	1,1
toluène	6371	1,9%	0,9
éthyl benzène(ion 91)	1394	2,1%	0,2
éthyl benzène(ion 106)	204	1,2%	0,1
para+méta-xylène (ion 91)	16457	12,2%	3,0
para+méta-xylène (ion 106)	2455	5,1%	1,1
ortho-xylène (ion 91)	1124	2,0%	0,2
ortho-xylène (ion 106)	337	1,6%	0,2

Constat : *Compte tenu de ces résultats, il apparaît que les conditions de thermodésorption ne sont peut-être pas suffisantes pour les composés lourds (température, durée, débit) pour permettre la thermodésorption totale des COV retenus initialement sur la cartouche. Ces conditions sont les suivantes :*

- *Température de chauffage de la cartouche lors de la 1^{ère} thermodésorption : 300°C*
- *Durée de chauffage de la cartouche lors de la 1^{ère} thermodésorption : 15 minutes*
- *Température de chauffage du piège lors de la 2^{nde} thermodésorption (injection dans la colonne chromatographique) : 300°C*
- *Durée de chauffage du piège lors de la 2^{nde} thermodésorption (injection dans la colonne chromatographique) : 5minutes*

Cette hypothèse ne peut pas expliquer la masse détectée importante pour le benzène (composé plus léger et plus facilement thermodésorbable).

- Le choix a donc été fait d'augmenter la durée de chauffage du piège lors de la 2nde thermodésorption (injection dans la colonne chromatographique) de 5 minutes à 15 minutes
- Différents volumes de gaz étalon contenant les composés visés dans la bouteille Air Liquide BTEX ont été prélevés sur plusieurs cartouches de manière à comparer les résultats obtenus la veille en mode on-line aux résultats en mode off-line :
 - Tube 1 : prélèvement pendant 10 minutes à un débit de 40mL/min
 - Tubes 2 et 3 : prélèvement pendant 15 minutes à un débit de 40mL/min

Constat : Les points obtenus s'alignent relativement bien avec ceux obtenus la veille en mode on-line et donc une relativement bonne cohérence avec les résultats obtenus en mode on-line est observée mais avec cependant une légère augmentation de la réponse pouvant s'expliquer par une thermodésorption plus efficace provenant d'un chauffage plus long du piège.

- Afin de déterminer les limites de détection de l'analyseur, une seconde thermodésorption est réalisée sur le tube 3 dernièrement analysé. Des pics importants sont détectés pour l'ensemble des composés visés, Les résultats sont rassemblées dans le tableau suivant :

Composés	urface Analyse blanc 2	% par rapport à l'analyse précédente (600mL de gaz étalon)	Masse détectée (ng)
benzène	9722	5,2%	1,2
toluène	1603	0,3%	0,22
Ethyl benzène(ion 91)	389	0,3%	0,05
Ethyl benzène(ion 106)	80	0,2%	0,04
Para+méta-xylène (ion 91)	1952	1%	0,35
Para+méta-xylène (ion 106)	697	0,93%	0,31
ortho-xylène (ion 91)	466	0,5%	0,08
ortho-xylène (ion 106)	133	0,4%	0,06

Constat : Ces résultats mettent en évidence qu'il subsiste après l'analyse de la cartouche des composés détectés lors de la seconde thermodésorption. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées :

- 1^{ère} hypothèse : la cartouche n'a pas été suffisamment désorbée et le carbotrap utilisé en tant qu'adsorbant restitue progressivement les BTEX préalablement adsorbés
- 2^{ème} hypothèse : le tenax contenu à l'intérieur du piège et chauffée à 300°C lors de la 2nde thermodésorption (pour réaliser l'injection des

BTEX) est placé à une température trop importante entraînant une dégradation de sa structure et l'apparition de pics de BTEX.

- *3^{ème} hypothèse : le gaz vecteur est pollué et par conséquent lors de la 1^{ère} thermodésorption ce gaz vecteur balaye la cartouche chauffée et les COV entraînés sont cryofocalisés dans le piège maintenu à -30°C , si des COV sont présents dans ce gaz vecteur, alors ils sont également reconcentrés sur le piège.*

- Afin de confirmer ou infirmer la 1^{ère} des hypothèses énoncées, une troisième thermodésorption est réalisée sur le tube 3 analysé précédemment. Des pics sont détectés pour l'ensemble des composés visés, Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Composés	Surface Analyse blanc 3	% par rapport à l'analyse précédente (analyse blanc 2)	Masse détectée (ng)
benzène	8699	89%	1,1
toluène	1421	89%	0,20
Ethyl benzène(ion 91)	344	88%	0,05
Ethyl benzène(ion 106)	68	88%	0,04
Para+méta-xylène (ion 91)	1794	92%	0,32
Para+méta-xylène (ion 106)	633	90%	0,28
ortho-xylène (ion 91)	461	99%	0,08
ortho-xylène (ion 106)	136	102%	0,06

Constat : *Une amélioration très peu sensible est apparue lors de l'analyse et donc ces résultats mettent en évidence que la pollution résiduelle observée n'est pas liée à la présence de composés adsorbés sur la cartouche de préconcentration.*

- Afin de confirmer ou infirmer la 2^{ème} des hypothèses énoncées, une quatrième thermodésorption est réalisée sur le tube 3 analysé précédemment mais la température de chauffage du piège pour réaliser l'injection est de 250°C et non plus de 300°C . Des pics sont détectés pour l'ensemble des composés visés, Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Composés	Surface Analyse blanc 4	% par rapport à l'analyse précédente (analyse blanc 3)	asse détectée (ng)
benzène	7978	91%	1,0
toluène	1136	80%	0,16
éthyl benzène(ion 91)	266	77%	0,04
éthyl benzène(ion 106)	60	88%	0,03
para+méta-xylène (ion 91)	1496	83%	0,27
para+méta-xylène (ion 106)	522	82%	0,23
ortho-xylène (ion 91)	372	81%	0,06
ortho-xylène (ion 106)	109	80%	0,05

Constat : Une amélioration peu sensible est apparue lors de l'analyse et donc ces résultats mettent en évidence qu'environ 20% de la masse en BTEX détectée sur le blanc peut être imputée à une dégradation du Tenax TA contenu dans le piège lors de son chauffage.

- Une thermodésorption a ensuite été menée dans les mêmes conditions (piège 250°C, durée chauffage piège : 15min) sur une cartouche vide afin de mettre en évidence si une pollution ne peut pas provenir de l'adsorbant contenu dans la cartouche. Des pics sont détectés pour l'ensemble des composés visés, Les résultats sont rassemblées dans le tableau suivant :

Composés	Surface Analyse blanc 5	% par rapport à l'analyse précédente (analyse blanc 4)	asse détectée (ng)
benzène	7536	94%	0,9
toluène	583	51%	0,08
éthyl benzène(ion 91)	153	45%	0,02
éthyl benzène(ion 106)	27	45%	0,01
para+méta-xylène (ion 91)	623	31%	0,11
para+méta-xylène (ion 106)	198	38%	0,09
ortho-xylène (ion 91)	178	36%	0,03

ortho-xylène (ion 106)	54	50%	0,02
------------------------	----	-----	------

Constat : Une amélioration sensible est apparue lors de l'analyse pour l'ensemble des composés visés sauf le benzène donc ces résultats mettent en évidence que pour le toluène et les xylènes 50% de la masse détectée ou plus provient du Carbotrap contenu à l'intérieur de la cartouche par contre pour le benzène la masse détectée a une autre origine.

- Afin de mettre en évidence si la pollution observée en benzène pouvait avoir pour origine le gaz vecteur (hypothèse 3), une thermodésorption a ensuite été menée sur la même cartouche vide que précédemment mais la durée de chauffage de la 1^{ère} thermodésorption (transfert des BTEX de la cartouche vers le piège) a été ramenée à 5 minutes puis de nouveau à 15 minutes.

Les résultats sont rassemblées dans le tableau suivant :

Composés	Surface	Masse détect.	Surface	Masse détect.	Surface	Masse détect.
	Anal. blanc 5 Tube vide 1 ^{ère} désorption : 15minutes (ng)	(ng)	Anal. blanc 6 Tube vide 1 ^{ère} désorption : 5minutes (ng)	(ng)	Anal. blanc 7 Tube vide 1 ^{ère} désorption : 15minutes (ng)	(ng)
benzène	7536	0,9	1992	0,24	3380	0,4
toluène	583	0,08	172	0,02	1453	0,20
éthyl benz (ion 91)	153	0,02	47	0,007	247	0,04
éthyl benz (ion 106)	27	0,01	14	0,008	47	0,02
P+M-xyl (ion 91)	623	0,11	252	0,04	418	0,07
P+M-xyl (ion 106)	198	0,09	84	0,04	143	0,06
O-xyl (ion 91)	178	0,03	86	0,015	98	0,02
O-xyl (ion 106)	54	0,02	26	0,011	24	0,011

Constat : Au vu de ces résultats, il apparaît que pour l'ensemble des composés une part plus ou moins importante de la pollution résiduelle observée sur les blancs réalisés sur une cartouche vide provient du gaz vecteur. En effet, le fait de diminuer de 15 à 5 minutes la durée pendant laquelle le gaz vecteur balaye le piège maintenu à -30°C entraîne une diminution de la masse détectée pour l'ensemble des composés et ensuite son augmentation de 5 à 15 minutes de la durée de la même étape entraîne à l'opposé une augmentation de la masse détectée pour l'ensemble des composés. Cependant, ce phénomène n'est que peu sensible pour l'éthyl benzène et les xylènes mais il est

particulièrement important pour le benzène puisque la masse détectée sur le blanc réalisé sur la cartouche vide initialement à 0,9ng diminue jusqu'à 0,24ng indiquant que la quasi-totalité de la masse de benzène détectée a pour origine le gaz vecteur.

- Afin de confirmer ces résultats obtenus sur une cartouche vide, les mêmes expériences ont été menées sur la cartouche remplie de Carbotrap : 1^{ère} thermodésorption (transfert des BTEX de la cartouche vers le piège) à une température 250°C avec une durée de chauffage ramenée à 5 minutes puis de nouveau à 15 minutes.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Composés	Surface Anal. blanc 5 Tube vide 1 ^{ère} désorption : 15minutes	Masse détect. (ng)	Surface Anal. blanc 6 Tube vide 1 ^{ère} désorption : 5minutes	Masse détect. (ng)	Surface Anal. blanc 7 Tube vide 1 ^{ère} désorption : 15minutes	Masse détect. (ng)
benzène	7978	1,0	3380	0,41	7349	0,89
toluène	1136	0,16	1136	0,16	2134	0,30
éthyl benz (ion 91)	266	0,04	247	0,04	626	0,09
éthyl benz (ion 106)	60	0,03	47	0,03	120	0,06
P+M-xyl (ion 91)	1496	0,27	418	0,07	2650	0,48
P+M-xyl (ion 106)	522	0,23	143	0,06	975	0,43
O-xyl (ion 91)	372	0,06	98	0,02	813	0,14
O-xyl (ion 106)	109	0,05	24	0,01	258	0,12

Constat : *Au vu de ces résultats, il apparaît que les mêmes conclusions que celles obtenues précédemment sur les expériences de blancs menées sur une cartouche vide peuvent être tirées. Pour l'ensemble des composés une part plus ou moins importante de la pollution résiduelle observée sur les blancs réalisés sur une cartouche remplie de Carbotrap provient du gaz vecteur. Le fait de diminuer de 15 à 5 minutes la durée pendant laquelle le gaz vecteur balaye le piège maintenu à -30°C entraîne une diminution de la masse détectée pour l'ensemble des composés et ensuite son augmentation de 5 à 15 minutes de la durée de la même étape entraîne à l'opposé une augmentation de la masse détectée. Ce phénomène est plus sensible que sur une cartouche vide pour l'éthyl benzène et les xylènes mais il est particulièrement important pour le benzène puisque la masse détectée sur le blanc réalisé sur la cartouche vide*

initialement à 1ng diminue jusque 0,41ng puis remonte à 0,89ng indiquant qu'une partie importante de la masse de benzène détectée a pour origine le gaz vecteur.

- Au vu de l'ensemble de ces essais réalisés sur des cartouches vides et remplies, il apparaît qu'une partie de la pollution provient du gaz vecteur et une autre est liée au remplissage de la cartouche de prélèvement par du carbotrap. Il paraît intéressant d'analyser dans les mêmes conditions un lot de cartouches conditionnées de manière à établir s'il existe une bonne répétabilité de la masse des composés visés dans chacune des cartouches et dans ce cas d'établir la masse qu'il serait nécessaire de soustraire lors de l'analyse d'une cartouche. Ces essais ont été réalisés au cours de la nuit.

Nuit du 08 au 09/11/01

- Le TurboMatrix ATD est chargé avec 5 cartouches conditionnées pour réaliser la thermodésorption de ces cartouches de manière à établir la répétabilité de la mesure des blancs sur des cartouches préalablement conditionnées.

Vendredi 09/11/01

- Compte tenu de l'apparition d'un problème informatique, il n'a pas été possible d'imprimer ni de visualiser les résultats des analyses réalisées au cours de la nuit. Pour la même raison, il n'a pas été possible de réaliser des analyses ce jour.
- Afin d'établir la répétabilité à différents niveaux de concentration : 7 cartouches ont été dopées avec le mélange gazeux étalon précédemment utilisés pour établir les coefficients de réponse, puis 7 autres cartouches ont été dopées avec ce même mélange gazeux étalon dilué 10 fois puis 7 autres cartouches ont été dopées avec ce même mélange gazeux étalon dilué 100 fois. Ces cartouches seront analysées dès que possible.

2.3.6.3 - Conclusion de la formation d'ATMO PICARDIE à la mesure des COV du 07 au 09 novembre 2001

Suite à cette formation d'une durée totale de 3 jours, les points essentiels concernant le fonctionnement de l'analyseur de COV spécifiques ont été abordés, notamment en terme de paramètres analytiques, de mode de fonctionnement en mode on-line ou off-line, de mise en place de l'étalonnage, de détermination des limites de détection et de mise en place de la méthode d'analyse du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes (la méthode visant à déterminer les teneurs en benzène existant déjà auparavant). Les origines de la pollution en benzène ont été en partie déterminées mais demandent cependant quelques essais complémentaires. Les analyses des tubes dopés en vue d'établir la répétabilité de la méthode analytique à différents niveaux de concentration seront réalisées par le personnel du réseau dès que possible.

3 – ETUDE DU DOSAGE DU 1,3-BUTADIENE A L'AIDE DE L'ANALYSEUR VOC 71M ENVIRONNEMENT SA

3.1 – Objectif

La détermination de la teneur en 1,3-butadiène dans l'air ambiant, est possible à l'aide de l'analyseur VOC 71M Environnement SA selon le constructeur. Cet analyseur a fait l'objet de tests à l'EMD en 1999/2000 concernant le dosage des BTEX et les résultats de ces tests sont présentés dans le rapport d'activités n°3 LCSQA 2000 de l'EMD.

Le dernier développement de cet analyseur automatique vise à lui permettre par une modification de certains éléments de sa structure et de certains paramètres de fonctionnement à étendre le nombre des composés initialement visés (BTEX) au 1,3-butadiène.

Ce rapport est consacré plus particulièrement à l'étude du dosage du 1,3-butadiène à l'aide de l'analyseur VOC 71M, option 1,3-butadiène, commercialisé par la société Environnement SA.

Dans un premier temps nous décrivons l'appareil et son principe de fonctionnement et notamment les modifications qui ont été apportées. Ses performances analytiques (répétabilité, reproductibilité, linéarité, limites de détection, sélectivité) ainsi que la procédure d'étalonnage sont ensuite exposées.

Enfin, nous avons reporté et exploité les résultats d'une campagne de mesure menée en parallèle avec l'analyseur VOC 71 M Environnement SA (option 1,3-butadiène) et l'analyseur de COV Perkin Elmer sur le site de Fives (agglomération lilloise) pendant 6 semaines et demi.

3.2 – Présentation de l'analyseur

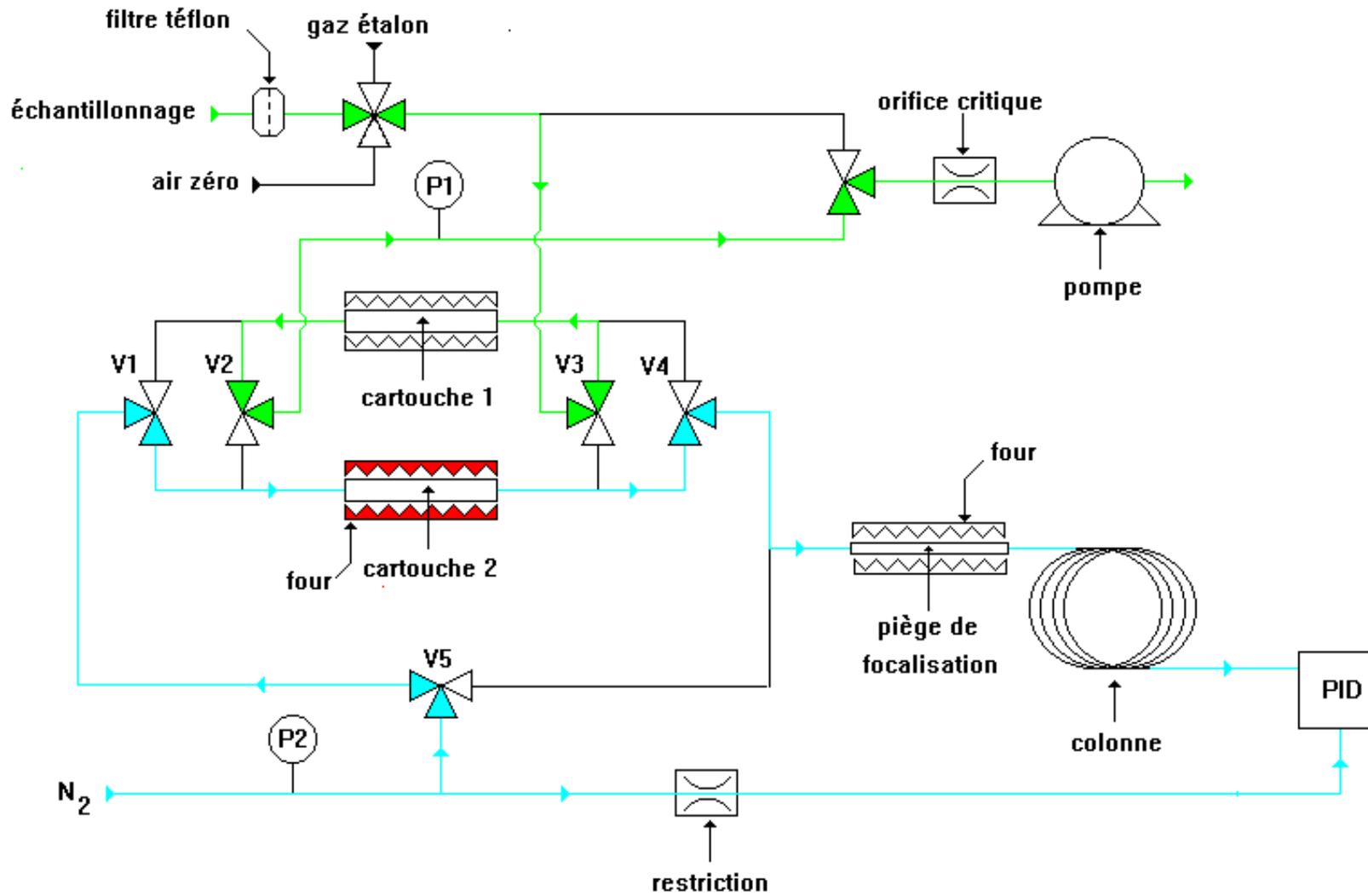
3.2.1- Description

La version 1,3 butadiène de l'analyseur VOC 71M commercialisé par la société Environnement SA est un appareil entièrement automatisé qui assure le prélèvement et l'analyse du 1,3 butadiène, du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes de l'air ambiant.

Il se présente sous forme compacte (rack 19", 4 U), il est équipé en face avant d'un afficheur à cristaux liquides permettant de fournir les résultats de l'analyse précédente et les informations nécessaires au contrôle et à la programmation de l'appareil et d'un clavier de six touches sensibles.

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

- d'une pompe, intégrée à l'analyseur, qui assure le prélèvement de l'air à analyser,
- de quatre électrovannes : V1, V2, V3 et V4 qui permettent d'orienter les flux de gaz échantillonné ou de gaz vecteur (N_2) dans différentes directions dans les deux cartouches de prélèvement selon l'étape dans laquelle se trouve l'analyseur,
- d'un orifice sonique qui agit comme une perte de charge constante et permet de réguler le débit de prélèvement à une valeur d'environ $70\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,
- d'un capteur de pression, P1, situé entre l'orifice sonique et la cartouche de prélèvement permettant de mesurer la perte de charge P afin de déterminer le volume moyen de gaz échantillonné. Le volume est calculé à partir de la perte de charge mesurée et des valeurs de débit et de pression lors du calibrage de débit échantillon réalisé en usine,
- d'un compartiment équipé de deux cartouches de prélèvement constituées d'un tube en quartz de diamètre intérieur 2mm contenant un mélange de deux adsorbants (environ 40mg),
- d'un piège de focalisation constitué d'une micro-colonne capillaire en silice fondue de diamètre intérieur 0,53mm et rempli d'un mélange d'adsorbants (environ 3,5mg),
- d'une colonne capillaire en silice fondue (longueur : 13 m, diamètre intérieur : 0,32 mm) dont la paroi interne est recouverte de $1,4\mu\text{m}$ de phase stationnaire apolaire conforme à la méthode EPA 624. La colonne est placée dans un four dont la température est préprogrammée,
- d'un détecteur à photoionisation (PID) équipé d'une lampe d'énergie 10,6eV,
- d'une électrovanne V5 qui permet de balayer la cartouche de préconcentration ou d'alimenter directement le piège de focalisation et la colonne analytique selon l'étape dans laquelle se trouve l'analyseur,
- d'un capteur de pression, P2, qui assure la mesure de la pression d'azote alimentant l'analyseur,
- d'une restriction (réalisée par le pincement du tube de liaison entre l'alimentation en azote de l'analyseur et la chambre de mesure du détecteur) permettant d'ajuster le débit de balayage du détecteur à 40mL/min. Ce débit de balayage a pour rôle de diminuer le temps de présence de l'échantillon provenant de la colonne compte tenu de la bonne sensibilité du détecteur,
- d'un porte-filtre poussières équipé d'une membrane en téflon (porosité : $4,7\mu\text{m}$) permettant d'éliminer d'éventuelles poussières présentes dans l'échantillon,
- d'une électrovanne permettant le prélèvement d'un échantillon d'air zéro, un étalon en vue de l'étalonnage ou de l'air ambiant.



**Figure 1 : Schéma fluide de l'analyseur VOC 71M
(tube 1 en étape de prélèvement, tube 2 en étape de désorption)**

Le fonctionnement de l'analyseur nécessite une source d'azote (bouteille de gaz comprimé de pureté 99,9995% (N55) pour la plupart des sites et de pureté 99,9999% (N60) pour les sites peu pollués, il joue le rôle de gaz vecteur et il assure une alimentation d'azote supplémentaire au niveau du détecteur PID.

Il est possible de choisir (dans le mode de mesure) la synchronisation au $\frac{1}{4}$ d'heure des départs de cycle ou le départ instantané asynchrone au $\frac{1}{4}$ d'heure.

L'analyseur est également équipé en standard:

- d'un convertisseur permettant de transcrire le signal chromatographique analogique acquis en un signal numérique exploitable par le microprocesseur,
- d'un microprocesseur permettant d'identifier chaque composé à partir de son temps de rétention, de calculer l'aire du pic chromatographique correspondant et d'en déduire la concentration du composé identifié.

Sans utilisation d'un PC associé, des informations concernant uniquement le dernier chromatogramme sont disponibles (affichage de la dernière mesure, visualisation de ce chromatogramme, liste des pics détectés avec leur temps de rétention, la largeur du pic, le type d'intégration, l'aire du pic, la concentration correspondante et le signal de sortie électromètre) et des informations mémorisées sont stockées (tableau des mesures quart-horaires correspondant au maximum à 57 jours de données avec la date et l'heure d'acquisition, un code d'état indiquant l'état de l'analyseur pendant la période de mémorisation et les concentrations des composés visés)

L'analyseur peut être associé à un PC dédié avec transmission directe de toutes les informations et stockage de l'ensemble des chromatogrammes mais il n'est cependant pas possible de retraiter un chromatogramme en modifiant certains paramètres d'intégration par exemple.

Les deux principales modifications dans la conception de cette version de l'analyseur permettant le dosage du 1,3-butadiène sont :

- le fait que les deux cartouches de prélèvement et le piège de focalisation sont remplis d'un mélange d'adsorbants (et non plus uniquement de « carbopack B »)de manière à permettre la rétention du 1,3-butadiène à température ambiante,
- la longueur de la colonne analytique qui est désormais de 13 mètres (au lieu de 10 mètres sur la version antérieure)

3.2.2- Fonctionnement

L'échantillon d'air est aspiré à travers une cartouche de prélèvement. Après désorption des composés retenus sur le mélange d'adsorbants de la cartouche et reconcentration à température ambiante dans le piège de focalisation, les COV sont injectés dans une colonne capillaire qui assure la séparation chromatographique des 6 composés visés (1,3 butadiène, benzène, toluène, éthylbenzène, para + métaxylène, orthoxylène). La mesure quantitative est effectuée par un détecteur à photoionisation (PID).

Comme l'indique les figures 1 et 2, l'analyseur effectue simultanément l'échantillonnage de l'air sur une cartouche et la désorption des COV retenus au préalable sur la seconde cartouche.

Echantillonnage : l'air est aspiré à un débit d'environ 70 mL/min, régulé à l'aide d'un orifice sonique, pendant 15 min à travers le tube 1 maintenu à température ambiante. Dans le cas du fonctionnement optimum de l'analyseur le volume prélevé est de l'ordre de 1050 mL d'air ambiant extérieur. Il est déterminé pour chaque prélèvement en fonction de la perte de charge mesurée au cours du prélèvement à l'aide du capteur P1 et des valeurs de débit et de pression lors du calibrage de débit échantillon (réalisé en usine).

Cependant, lors des tests réalisés au cours de nos essais, cette fonction de récupération de la mesure du volume n'était pas opérationnelle lors de la récupération des données et par conséquent lors de la compilation des données la valeur du volume échantillonné est constante et égale à 0,5L.

A la fin de l'échantillonnage sur la cartouche 1, la commutation simultanée des vannes V1/V2 et V3/V4 (figure 2) permet de placer le tube 1 en étape de désorption et de continuer le prélèvement sur la cartouche 2.

Désorption de la cartouche de prélèvement : simultanément au prélèvement sur la cartouche 1, les COV retenus au cours d'un prélèvement précédent sur la cartouche 2 sont désorbés par chauffage rapide (quelques secondes) de la cartouche de prélèvement, de la température ambiante à 350°C, sous balayage d'azote à un débit de l'ordre de 2 mL/min. Les COV désorbés sont entraînés vers le piège de focalisation où ils sont de nouveau adsorbés à température ambiante mais dans un volume beaucoup plus petit (quantité du mélange d'adsorbants beaucoup plus faible). La durée de cette étape de désorption est de 3 minutes.

Désorption du piège et injection : le piège de focalisation est chauffé de la température ambiante à une température supérieure à 300°C en quelques dixièmes de seconde afin d'obtenir une injection "flash". Simultanément, la vanne de désorption V5 est commutée, l'azote balaye uniquement le piège de focalisation et la colonne. La figure 3 met en évidence l'étape de désorption du piège et d'injection suivie de l'analyse chromatographique. Les différents composés sont alors entraînés dans la colonne capillaire afin d'y être séparés, le débit de gaz vecteur (N₂) étant de l'ordre de 2 mL/min.

Analyse chromatographique : La programmation de température de la colonne chromatographique démarre avant l'injection. La colonne, initialement à 32°C, est préchauffée à 34°C 170 secondes après le début du cycle. Au moment de l'injection (185" après le début du cycle), la programmation de température est la suivante : 34°C (100 sec), 20°C/min →120°C (0 min), la durée de l'analyse chromatographique est de 6 min. L'analyseur entame ensuite une procédure de nettoyage de la colonne en élevant rapidement (20 sec) la température de la colonne jusque 150°C et en maintenant cette température pendant un peu plus de 2 min avant de la ramener à 32°C.

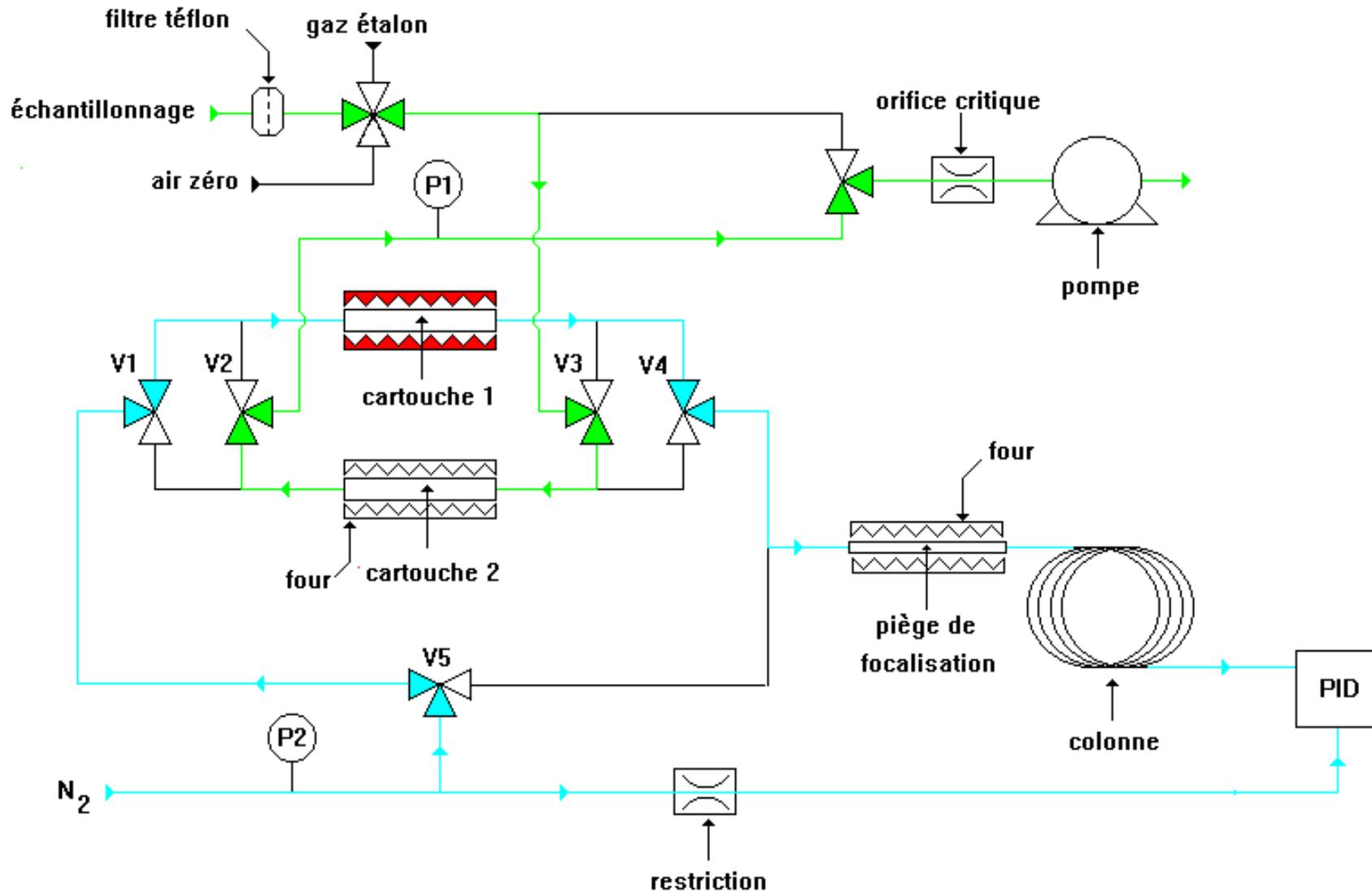


Figure 2 : Schéma fluide de l'analyseur VOC 71M
(tube 1 en étape de désorption, tube 2 en étape de prélèvement)

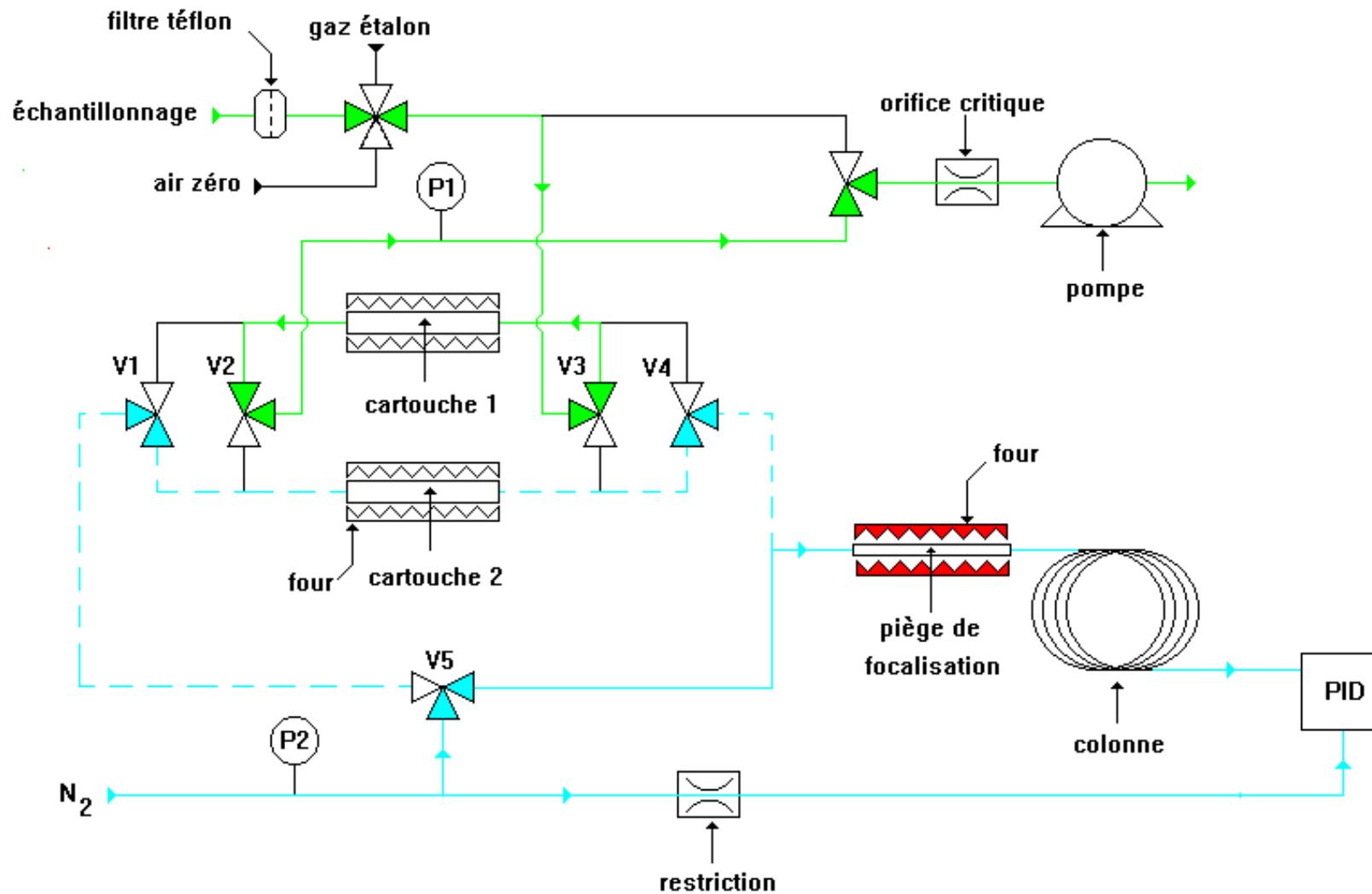


Figure 3 : Schéma fluide de l'analyseur VOC 71M

Tube 1 en étape de prélèvement, tube 2 en étape de refroidissement, piège de focalisation en étape d'injection

Il est à noter ici qu'il existe une différence dans la programmation par rapport à la version précédente de l'analyseur VOC 71M ne permettant pas le dosage du 1,3 butadiène, en effet un palier à 34°C a été introduit de manière à assurer une meilleure séparation et donc une meilleure résolution et une détection plus fiable du pic du 1,3 butadiène. Dans un objectif similaire, une programmation de la pression du gaz vecteur a été ajoutée. Cette pression est diminuée entre 188 sec et 285 sec du cycle, c'est-à-dire 3 secondes après l'injection des composés thermodésorbés, et donc au début de la séparation chromatographique dans le but de ralentir l'élution des composés les plus volatils (dont le 1,3 butadiène).

A la suite de l'analyse et après étalonnage, le microprocesseur calcule les teneurs, exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, des composés visés.

Le chronogramme du cycle analytique correspondant à cette application est présenté sur la figure 4. Les conditions d'utilisation imposées par le constructeur sont rassemblées dans le tableau I.

3.2.3- Conditions de traitement et d'exploitation des données

Le signal PID est transféré et acquis sous forme d'un fichier de 14 400 octets correspondant à une analyse d'une durée de 360 secondes pour une fréquence de 20 mesures par seconde.

Le programme va traiter ces données pour définir pour chaque pic :

- la surface du pic qui est délimitée entre le début et la fin du pic en fonction du seuil de pente programmé dans le menu "configuration \Rightarrow chromatogrammes \Rightarrow intégration".
- le temps de rétention du pic

Le programme mémorise la liste des pics détectés accompagnés d'informations complémentaires : n° du pic, largeur, type d'intégration.

A la suite de ce traitement de signal, l'identification des pics chromatographiques a lieu. La liste des principaux paramètres utilisés pour l'identification des composés est généralement programmée lors de l'étalonnage (voir paragraphe 3.8.1). Ces paramètres sont le nom du composé, son temps de rétention, la fenêtre d'identification (c'est-à-dire la fenêtre temporelle encadrant le temps de rétention défini pour chaque composé et dans laquelle le programme doit trouver le pic correspondant à ce composé), la sensibilité spécifique du composé et le facteur de conversion des unités ($\mu\text{g}/\text{m}^3 \leftrightarrow \text{ppb}$).

Sans utilisation d'un PC associé, des informations en temps réel concernant le dernier chromatogramme sont disponibles et des informations mémorisées sont stockées (§ 2.1).

Afin de permettre de réaliser l'ensemble des tests chromatographiques, notamment l'étude des éventuelles coélutions de certains composés organiques volatils avec les composés visés, l'analyseur a été couplé à un PC afin de permettre le stockage des chromatogrammes ainsi que des données relatives à l'analyse chromatographique.

**Tableau I : Conditions opératoires de prélèvement et d'analyse des COV
à l'aide de l'analyseur VOC 71M Environnement SA**

Etape de prélèvement		
Caractéristiques de la cartouche	nature	quartz
	longueur	84 mm
	diamètre	intérieur : 2mm
	adsorbant	Mélange d'adsorbants
	quantité	≈ 40mg
Conditions de prélèvement	durée	15 min
	débit	70mL/min
	volume	≈ 1050mL
	température	ambiante

Etape de désorption de la cartouche		
Conditions de désorption	durée	≈ 3 min
	débit	1,5 mL/min
	température	350°C
Caractéristiques du piège de focalisation	nature	silice fondue
	diamètre	intérieur : 0,53mm
	adsorbant	Carbopack B
	quantité	≈ 3,5mg (remplissage sur 42mm)
Conditions de focalisation	durée	3 min
	débit	1,5 mL/min
	température	ambiante

Etape d'injection		
	débit	1,5 mL/min
	température	350°C

Etape de séparation chromatographique		
Caractéristiques de la colonne capillaire	nature	Silice fondue
	phase	conforme à la méthode EPA624 (très peu polaire)
	dimension	13m x 0,32mm x 1,4µm
Programmation de température		34°C (1min40sec), 20°C/min→ 120°C
Température de nettoyage colonne		150°C (2 min)
Gaz vecteur	type	N ₂ (N55 ou N60)
	débit	1,5 mL/min
DéTECTEUR PID	lampe	10,6 eV
	température	140°C

Le logiciel chromatographique, Winchrom fourni par le constructeur, enregistre les chromatogrammes de manière très ordonnée : il crée chaque année un répertoire ayant pour nom le numéro de l'année, un premier sous-répertoire correspondant au mois, ayant pour nom le numéro du mois, un second correspondant au jour, ayant pour nom le numéro du jour dans lequel sont enregistrés les 96 chromatogrammes portant comme nom l'heure de fin de prélèvement. Ce logiciel permet également la visualisation et le tracé des chromatogrammes stockés sur le disque dur mais ne permet pas le retraitement ultérieur des chromatogrammes

L'assemblage des résultats peut être réalisé sur demande jour par jour, à l'aide du logiciel Winchrom, sous la forme d'un fichier de type .xls, les éléments suivants peuvent être intégrés à ce fichier : temps de rétention, largeur des pics, concentration, surface et signal. L'utilisateur devra réaliser la compilation des fichiers quotidiens de manière à permettre son utilisation à l'aide d'un tableur de type Excel.

3.2.4 - Résultats de l'analyse

Le logiciel Winchrom permet le tracé et la gestion des zooms des chromatogrammes. Les figures 5, 5bis et 6, 6bis représentent respectivement un chromatogramme correspondant à l'analyse d'air ambiant et d'étalon.

L'utilisation d'une colonne très peu polaire entraîne la coélution du para et du méta-xylène et donc la présence d'un seul pic chromatographique pour ces deux composés.

D'après le chromatogramme d'un échantillon d'air ambiant, il apparaît au début du chromatogramme plusieurs massif de pics chromatographiques puis, à partir de 190 sec, cinq pics majoritaires correspondant aux 6 BTEX (dont 2 coélus), ceci est dû à l'utilisation d'une lampe PID pour assurer la détection. L'un des avantages de ce détecteur est qu'il permet de simplifier considérablement le chromatogramme par rapport à celui obtenu avec une détection par ionisation de flamme (FID).

L'élution du 1,3 butadiène, particulièrement étudié ici, apparaît au début du chromatogramme dans le 1^{er} massif de pics, plusieurs pics apparaissent de part et d'autre de celui du 1,3-butadiène (voir zoom des figures 5bis et 6bis).

Il faut noter l'élution rapide, en environ 6 minutes, de l'ensemble des composés visés; cette élution est comparable à celle réalisée sur l'analyseur VOC 71M Environnement SA sans option 1,3 butadiène mais elle est un peu moins rapide que sur cette dernière en raison de quelques changements de longueur de la colonne analytique et également au niveau de la programmation de température et de pression provenant de la volonté du constructeur de séparer le 1,3 butadiène des autres composés.

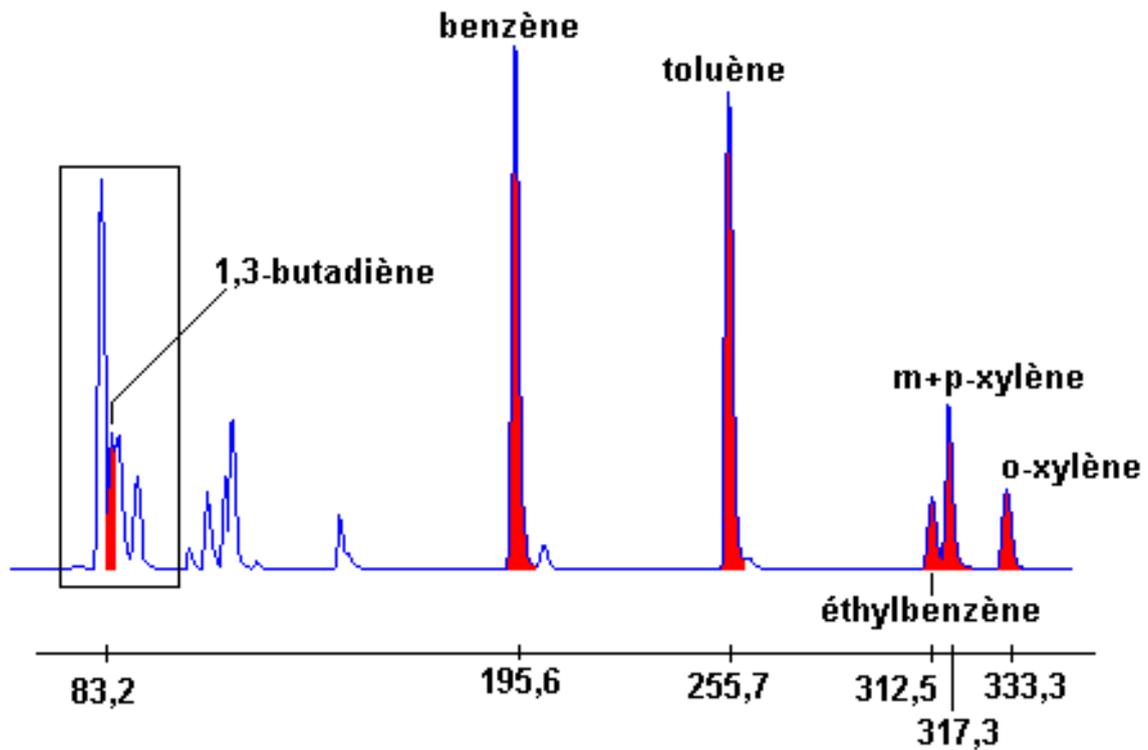


Figure 5 : Chromatogramme d'un étalon

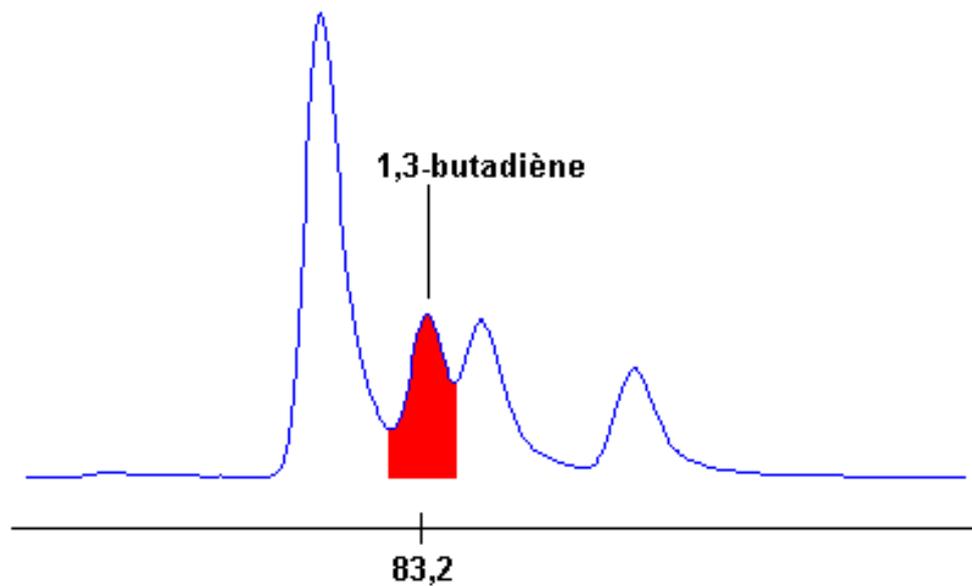


Figure 5bis : Chromatogramme d'un étalon
(Zoom sur le 1,3-butadiène)

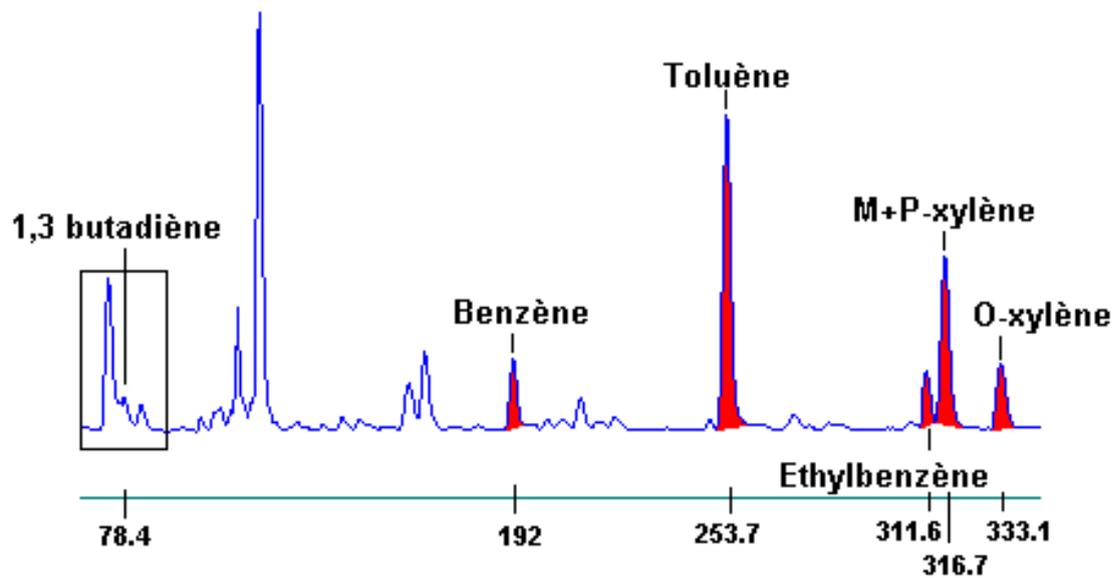


Figure 6 : Chromatogramme d'un échantillon d'air ambiant

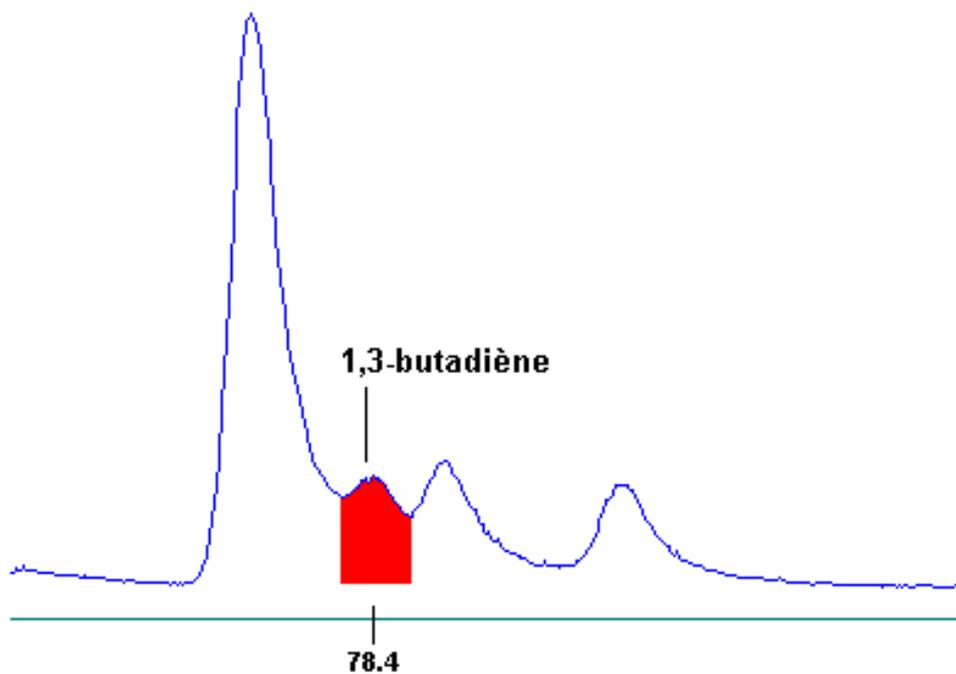


Figure 6bis : Chromatogramme d'un échantillon d'air ambiant
(Zoom sur le 1,3-butadiène)

3.3 – Performances analytiques

3.3.1- Répétabilité

3.3.1.1- Répétabilité des aires

Elle a été établie grâce à 20 injections successives du même mélange gazeux étalon provenant de la bouteille référencée 15346 de la société Air Liquide.

Le mélange gazeux utilisé contient 31 composés dont 7 sont visés lors de cette étude (1,3 butadiène, benzène, toluène, éthylbenzène, méta-xylène, para-xylène et ortho-xylène) à des teneurs de l'ordre de la ppb. La composition de cette bouteille, décrite dans le tableau II, a été vérifiée par l'analyse à l'aide de l'analyseur VOCAA Chrompack .

Tableau II : Composition du mélange gazeux étalon
Référence 15346, Air Liquide

Composé	Concentration (ppb)
1,3 butadiène	1,01
Benzène	5,14
Toluène	4,94
éthyl benzène	0,90
méta+para-xylène	1,84
ortho-xylène	0,89

Les résultats des mesures des aires, leurs moyennes et leurs écart-types relatifs sont rassemblés dans le tableau III, pour chacun des 2 tubes.

Il est à noter que la première injection du tube 1 est particulièrement faible (particulièrement pour les composés les plus lourds) et par conséquent, il nous est apparu judicieux d'éliminer cette valeur du calcul de la moyenne et du coefficient de variation les valeurs des aires obtenues lors de cette injection. Toutefois, ces valeurs sont conservées dans le tableau récapitulatif en italique.

Le coefficient de variation (CV) des aires est, pour chacune des cartouches et l'ensemble des composés, inférieur à 1,9%.

Les moyennes des aires obtenues avec chacun des deux tubes de préconcentration sont tout à fait comparables (écart respectifs de 1,2%, 1,3%, 1,4%, 1,9%, 1,6% et 1,0% pour le 1,3 butadiène, le benzène, le toluène, l'éthyl benzène, le para+méta-xylène et l'ortho-xylène) ce qui met en évidence l'absence de contamination importante de l'un ou l'autre de ces tubes par l'un des composés visés.

Il est intéressant de noter que les valeurs des coefficients de variation établies suite à cette série de tests sont sensiblement supérieures à celles obtenues lors des essais réalisés en 2000 lors de l'étude de l'analyseur VOC 71M (Rapport d'activités LCSQA, Juin 2000, Convention n°24/99) pour des valeurs d'aire de pics tout à fait comparables. Ceci tendrait à mettre en évidence que l'analyseur dont nous disposons présente une répétabilité moins bonne que l'analyseur testé en 2000.

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

Tube 1	Aire de pic (unité d'aire)					
Date et heure	1,3 Butadiène	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	M+P-xylène	O-xylène
20/7/01 10:45	962	7181	7008	1098	2672	1280
20/7/01 11:15	972	7314	7139	1147	2745	1346
20/7/01 11:45	954	7323	7153	1155	2784	1349
20/7/01 12:15	978	7279	7164	1159	2779	1331
20/7/01 12:45	958	7284	7160	1171	2763	1338
20/7/01 13:15	941	7341	7154	1163	2758	1326
20/7/01 13:45	956	7379	7248	1172	2834	1409
20/7/01 14:15	958	7332	7201	1170	2827	1348
20/7/01 14:45	955	7323	7172	1150	2816	1374
20/7/01 15:15	956	7332	7223	1185	2833	1345
Moyenne	959	7323	7179	1164	2793	1352
coefficient de variation (%)	1,11	0,41	0,51	1,06	1,25	1,88

Tube 2	Aire de pic (unité d'aire)					
Date et heure	1,3 Butadiène	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	M+P-xylène	O-xylène
20/7/01 11:00	950	7142	6980	1117	2686	1336
20/7/01 11:30	955	7246	7071	1130	2716	1280
20/7/01 12:00	965	7225	7085	1151	2747	1336
20/7/01 12:30	948	7173	7044	1132	2731	1328
20/7/01 13:00	940	7217	7040	1141	2723	1331
20/7/01 13:30	948	7309	7156	1142	2756	1373
20/7/01 14:00	950	7248	7098	1139	2790	1352
20/7/01 14:30	948	7242	7091	1157	2783	1361
20/7/01 15:00	922	7224	7098	1154	2773	1331
20/7/01 15:30	955	7261	7119	1152	2781	1354
Moyenne	948	7229	7078	1142	2748	1338
coefficient de variation (%)	1,18	0,64	0,68	1,11	1,24	1,90

Tube 1+2	Aire de pic (unité d'aire)					
	1,3 Butadiène	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	M+P-xylène	O-xylène
Moyenne	953	7273	7126	1152	2770	1345
coefficient de variation (%)	1,25	0,85	0,94	1,44	1,47	1,91

3.3.1.2- Répétabilité des temps de rétention

Les temps de rétention des sept composés visés servent de base à la reconnaissance automatique des pics lors de l'analyse de l'air atmosphérique. L'essai de répétabilité a été réalisé sur des échantillons non synthétiques en prélevant successivement 20 échantillons d'air du site de Fives (périphérie de Lille). Comme l'indique le tableau IV, la répétabilité des temps de rétention est très bonne, le coefficient de variation est inférieur à 0,1 % quel que soit le composé. Il est intéressant de noter que les temps de rétention restent relativement courts, ils sont compris entre 79 secondes pour le 1,3 butadiène et 335 secondes pour l'ortho-xylène ; et ce malgré le fait que cette version de l'analyseur permettant le dosage du 1,3 butadiène ait nécessité la mise en place d'une colonne plus longue (13 m au lieu de 10 dans la version précédente).

A la différence de ce qui a été observé pour les aires de pics, la répétabilité des temps de rétention observée lors de cette série de tests est tout à fait comparable, voir même meilleure, à ce qui avait été obtenu lors des essais réalisés en 2000, les coefficients de variation sont inférieurs pour l'ensemble des composés.

Cependant pour le 1,3-butadiène la répétabilité des deux tubes confondus est sensiblement moins bonne que pour chacun des deux tubes pris séparément. En effet pour ce composé qui présente un temps de rétention court, un écart relativement important (0,6%) entre les moyennes des temps de rétention obtenues avec préconcentration sur le tube 1 et sur le tube 2 a été observé. Ceci peut s'expliquer par une perte de charge un peu différente pour chacun des deux tubes liée à un remplissage différent et donc par une vitesse d'élution des composés dans la colonne analytique un peu différente bien que la pression en tête de colonne soit la même.

3.3.2- Stabilité

3.3.2.1- Stabilité des aires

Ce contrôle a pour but de vérifier la stabilité de la réponse de l'analyseur au cours du temps. Pour connaître l'évolution de la concentration des gaz étalons ainsi que la bonne marche de l'analyseur automatique, un suivi régulier des réponses de l'analyseur est effectué à l'aide du même mélange gazeux étalon que précédemment à des concentrations de l'ordre de la ppb et ce en parallèle avec l'autre analyseur en place sur le site de Fives (l'analyseur Perkin Elmer).

Au cours de cette étude, une panne est survenue (le 07 août 2001 à 1h45 AM). Cette panne s'est révélée être une défaillance du système interne de chauffage du PID. En effet, la température normalement régulée à 140°C s'élevait continuellement jusqu'à atteindre le seuil supérieur d'alarme et donc provoquait la mise en veille de l'analyseur. Après intervention de la société Environnement SA, le bloc détecteur avec le PID et le système de chauffage a été changé. Par conséquent l'étude de la stabilité de l'analyseur peut être scindée en deux périodes.

Cependant les graphes, aire du pic = $f(\text{temps})$, ont été établis pour chacun des composés et pour chacun des deux tubes pour l'ensemble de la période d'essai. Des droites parallèles représentent la moyenne initialement déterminée et les écarts à cette moyenne.

Tableau IV : Répétabilité des temps de rétention à partir d'injections d'échantillons d'air ambiant

Tube 1	Temps de rétention (en s)					
Date et heure	1,3 Butadiène	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	M+P-xylène	O-xylène
20/7/01 18:15	79,5	193,1	255,2	313,6	318,5	334,8
20/7/01 18:45	79,3	193,0	255,1	313,4	318,4	334,8
20/7/01 19:15	79,3	193,1	255,0	313,3	318,2	334,6
20/7/01 19:45	79,4	193,2	255,3	313,2	318,2	334,5
20/7/01 20:15	79,4	193,0	254,9	313,1	318,1	334,5
20/7/01 20:45	79,3	193,2	255,2	313,5	318,4	334,8
20/7/01 21:15	79,3	193,0	255,2	313,3	318,4	334,7
20/7/01 21:45	79,3	192,8	254,8	313,0	318,0	334,3
20/7/01 22:15	79,3	193,0	255,0	313,1	318,2	334,6
20/7/01 22:45	79,3	193,1	255,2	313,5	318,4	334,8
Moyenne	79,3	193,0	255,1	313,3	318,3	334,6
coefficient de variation (%)	0,09	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05

Tube 2	Temps de rétention (en s)					
Date et heure	1,3 Butadiène	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	M+P-xylène	O-xylène
20/7/01 18:00	78,9	192,8	254,9	313,1	318,1	334,6
20/7/01 18:30	78,9	193,0	254,9	313,2	318,2	334,4
20/7/01 19:00	78,8	192,8	254,8	313,0	318,0	334,2
20/7/01 19:30	78,8	193,1	255,0	313,3	318,2	334,6
20/7/01 20:00	78,7	192,9	254,9	313,2	318,1	334,6
20/7/01 20:30	78,8	192,9	254,9	313,1	318,1	334,5
20/7/01 21:00	78,8	192,8	254,9	313,2	318,3	334,8
20/7/01 21:30	78,8	192,8	255,0	313,2	318,2	334,6
20/7/01 22:00	78,8	192,8	254,8	312,9	317,9	334,3
20/7/01 22:30	78,7	192,8	254,9	313,1	318,1	334,5
Moyenne	78,8	192,8	254,9	313,1	318,1	334,5
coefficient de variation (%)	0,07	0,05	0,03	0,04	0,04	0,05

Tube 1+2	Temps de rétention (en s)					
	1,3 Butadiène	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	M+P-xylène	O-xylène
Moyenne	79,0	192,9	255,0	313,2	318,2	334,5
coefficient de variation (%)	0,36	0,08	0,06	0,06	0,05	0,05

Les représentations graphiques du suivi des aires des 7 composés visés (dont deux coélusés) sont présentées sur les figures 7 (tube 1) et 8 (tube 2). Ces représentations ont été mises en parallèle avec le même type de représentation obtenues pour 3 des composés visés grâce aux données recueillies sur l'analyseur Perkin Elmer (figure 9).

D'après les essais effectués sur l'ensemble de la période d'essai du 29 mai 2001 au 15 octobre 2001, l'analyseur présente une dérive négative de la réponse pour les deux PID et sur chacun des deux tubes pour l'ensemble des composés visés.

Il apparaît une dérive tout à fait comparable pour chacun des deux tubes confirmant qu'il s'agit bien d'une dérive liée au détecteur et non à l'un des tubes. Le suivi de la réponse de l'analyseur Perkin Elmer sur la même période de temps et à l'aide du même mélange gazeux étalon confirme qu'il ne s'agit pas d'une évolution des concentrations en ces composés dans le mélange gazeux étalon.

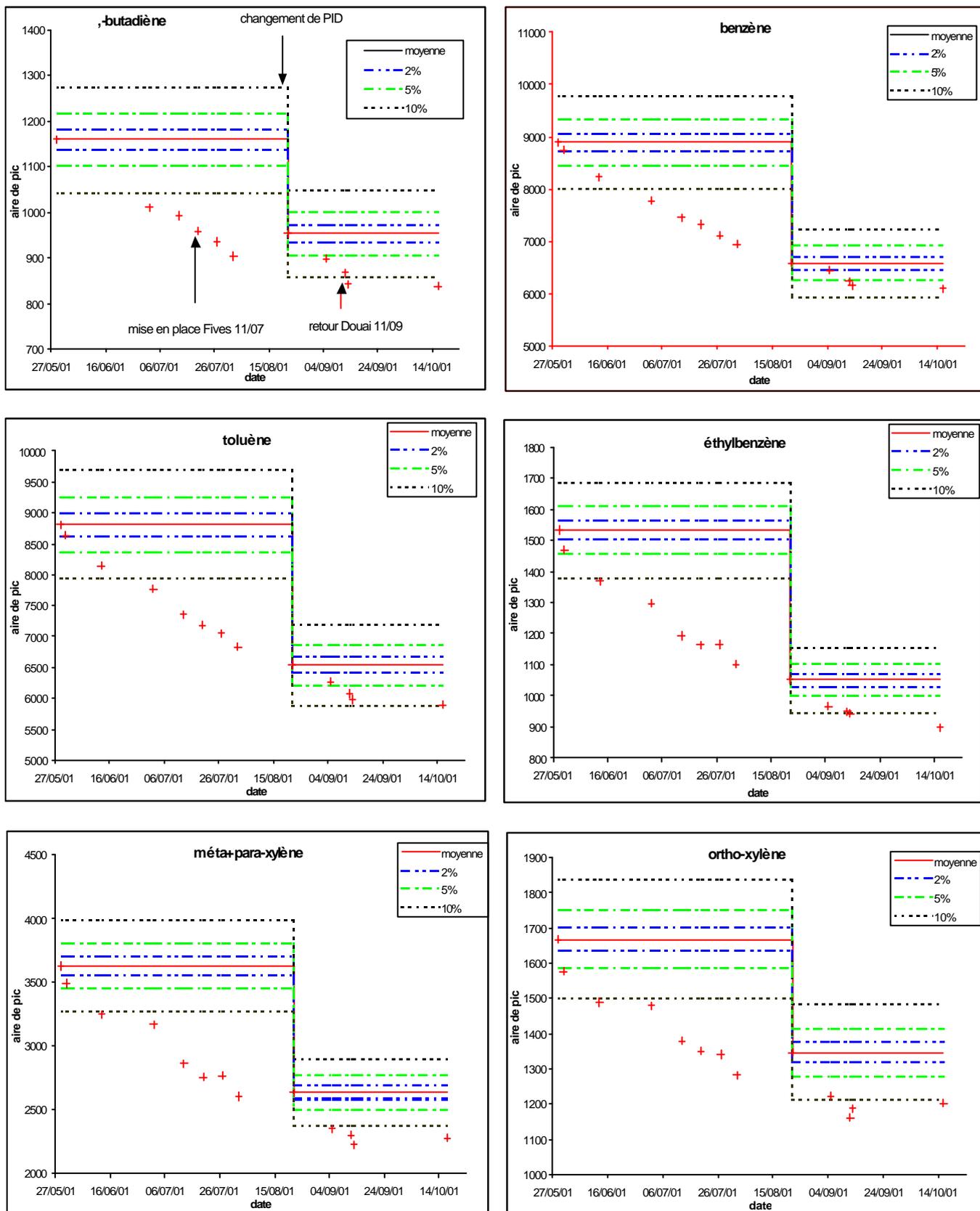
Il faut par ailleurs noter que le déplacement de l'analyseur du site de Douai au site de Fives puis son retour à l'Ecole des Mines de Douai n'a pas entraîné de comportement particulier, ni de modification importante de la réponse de l'analyseur.

Les tableaux V et Vbis regroupent l'ensemble de ces dérives pour la totalité de la période de suivi soit 65 jours pour le PID 1 et 55 jours pour le PID 2.

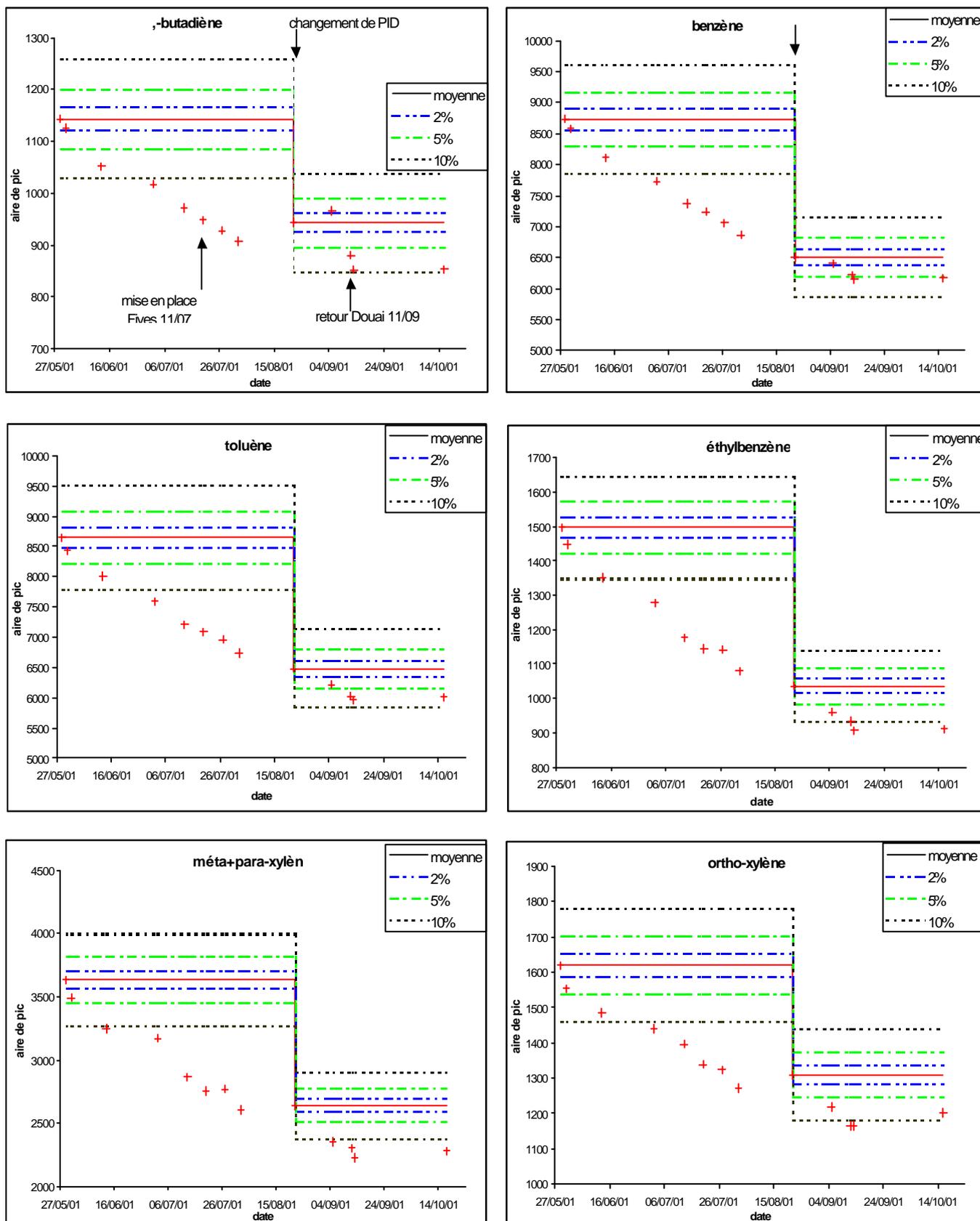
Tableau V : Dérive de la réponse de l'analyseur VOC 71 M Environnement SA, option 1,3 butadiène, pour le PID 1 (du 29/05 au 07/08/01)

	tube 1 (%)	tube 2 (%)	Tube 1+2 (%) par jour
1,3 butadiène	-22,1	-20,7	- 0,33
benzène	-21,9	-21,4	- 0,33
toluène	-22,5	-22,1	- 0,34
éthyl benzène	-28,2	-27,9	- 0,43
Méta+para-xylène	-29,0	-28,2	- 0,44
ortho-xylène	-23,1	-21,5	- 0,34

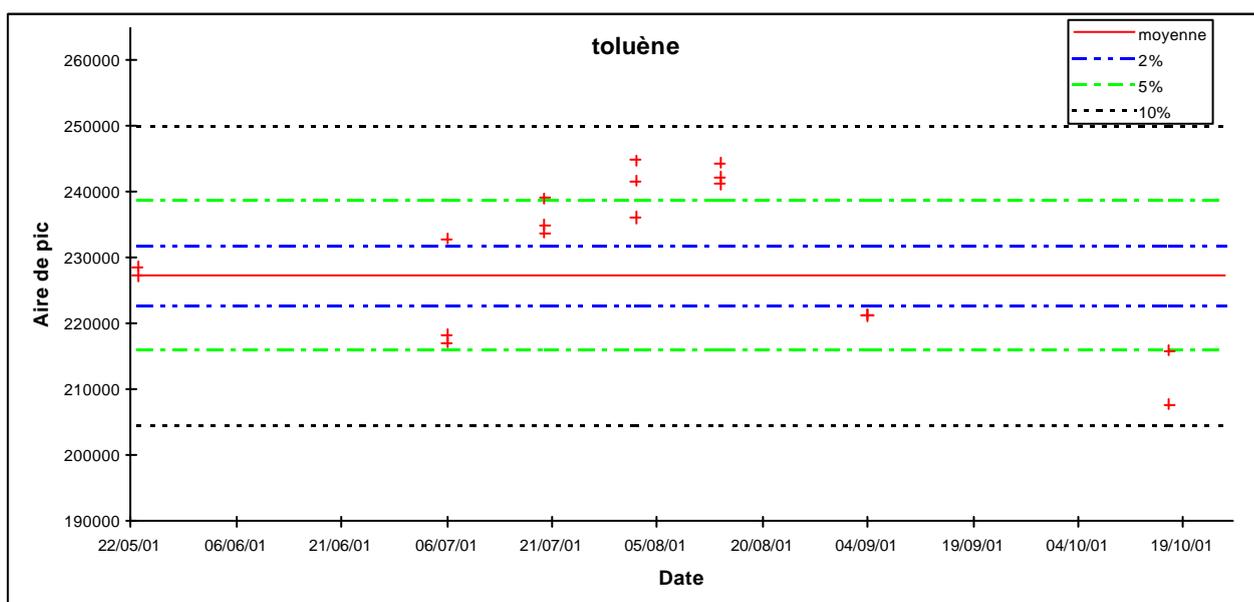
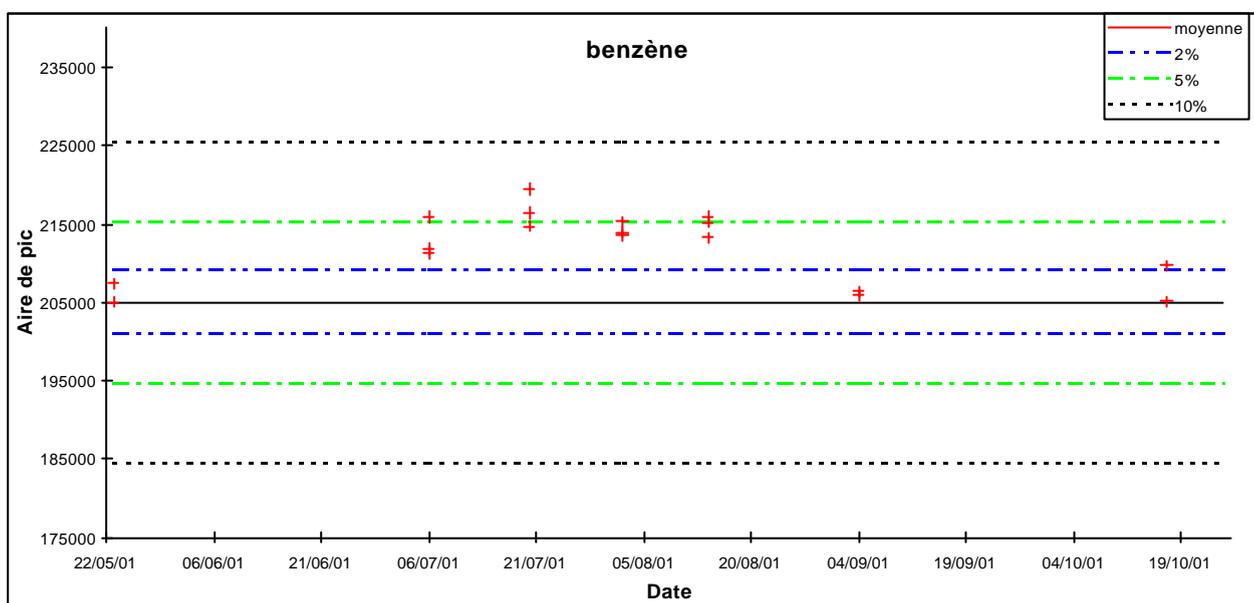
Pour le PID 1, la dérive n'excède pas 30% quel que soit le composé pour la première période de suivi soit si on considère une dérive constante dans le temps une dérive maximale de 0,44% par jour observée pour le méta+para-xylène. Il est à noter, que pour le PID 1, il n'a pas été observé de diminution de la dérive au cours du temps lors de la période de suivi.



**Figure 7 : Stabilité de l'analyseur VOC 71M Environnement SA
à partir du suivi des aires
(étalon ref : 15346 Air Liquide) – Tube 1–**



**Figure 8 : Stabilité de l'analyseur VOC 71M Environnement SA
à partir du suivi des aires
(étalon ref : 15346 Air Liquide) – Tube 2 –**



**Figure 9 : Stabilité de l'analyseur Perkin Elmer à partir du suivi des aires
(étalon ref : 15346 Air Liquide)**

Tableau Vbis : Dérive de la réponse de l'analyseur VOC 71 M Environnement SA, option 1,3 butadiène, pour le PID 1 (du 22/08 au 16/10/01)

	tube 1 (%)	tube 2 (%)	Tube 1+2 (%) par jour
1,3 butadiène	-12,1	-9,5	-0,20
benzène	-7,5	-5,2	-0,11
toluène	-9,9	-7,3	-0,15
éthyl benzène	-14,5	12,1	-0,24
Méta+para-xylène	-15,4	-13,6	-0,26
ortho-xylène	-10,7	-8,2	-0,17

La dérive observée au cours de la seconde période sur le PID2 est sensiblement plus faible que celle observée sur le PID1 puisqu'elle est au maximum de 0,26% par jour si on considère une dérive constante dans le temps. Il est nettement visible sur les courbes présentées sur les figures 7 et 8 une stabilisation de la réponse du PID 2 au cours du dernier mois d'utilisation.

Dans ces conditions, il apparaît que selon la dérive du détecteur, plus ou moins importante selon les détecteurs, l'étalonnage de l'analyseur doit être adapté. Cependant une vérification de la réponse toutes les deux semaines paraît nécessaire (dans le cas du PID1, un étalonnage toutes les deux semaines n'entraîne pas un écart de réponse supérieur à 7%).

Cependant, il est possible de compenser cette dérive du détecteur en introduisant lors de l'étalonnage une dérive journalière de la sensibilité du détecteur PID en paramétrant un incrément journalier de cette sensibilité (voir § 3.4).

3.3.2.2 - Stabilité des temps de rétention

Le suivi des temps de rétention a été réalisé sur l'ensemble de la période de mise de en parallèle avec l'analyseur Perkin Elmer sur le site de Fives soit 46 jours (du 11 juillet au 11 septembre 2001) en prenant en compte deux chromatogrammes d'air ambiant par jour (le premier vers 9 heures et le deuxième vers 21 heures).

Comme l'indique la figure 10, la stabilité des temps de rétention est relativement bonne, le coefficient de variation est inférieur à 0,25% pour les BTEX, les résultats obtenus lors de deux périodes de suivi sont du même ordre de grandeur bien que les coefficients de variation soient supérieurs lors de la deuxième période. Cette bonne stabilité des temps de rétention va permettre à l'utilisateur d'éviter la nécessité d'un recalage des fenêtres de reconnaissance lors de l'analyse d'air ambiant. Il est à noter que les coefficients de variation sont plus importants pour le 1,3-butadiène (0,26% et 0,45%), ceci confirme ce qui a déjà été observé pour la répétabilité des temps de rétention.

Par contre une différence de la valeur moyenne des temps de rétention entre les deux périodes de suivi est sensible confirmant qu'il est nécessaire lors de chaque arrêt de l'analyseur de recalibrer les fenêtres d'identification des composés visés.

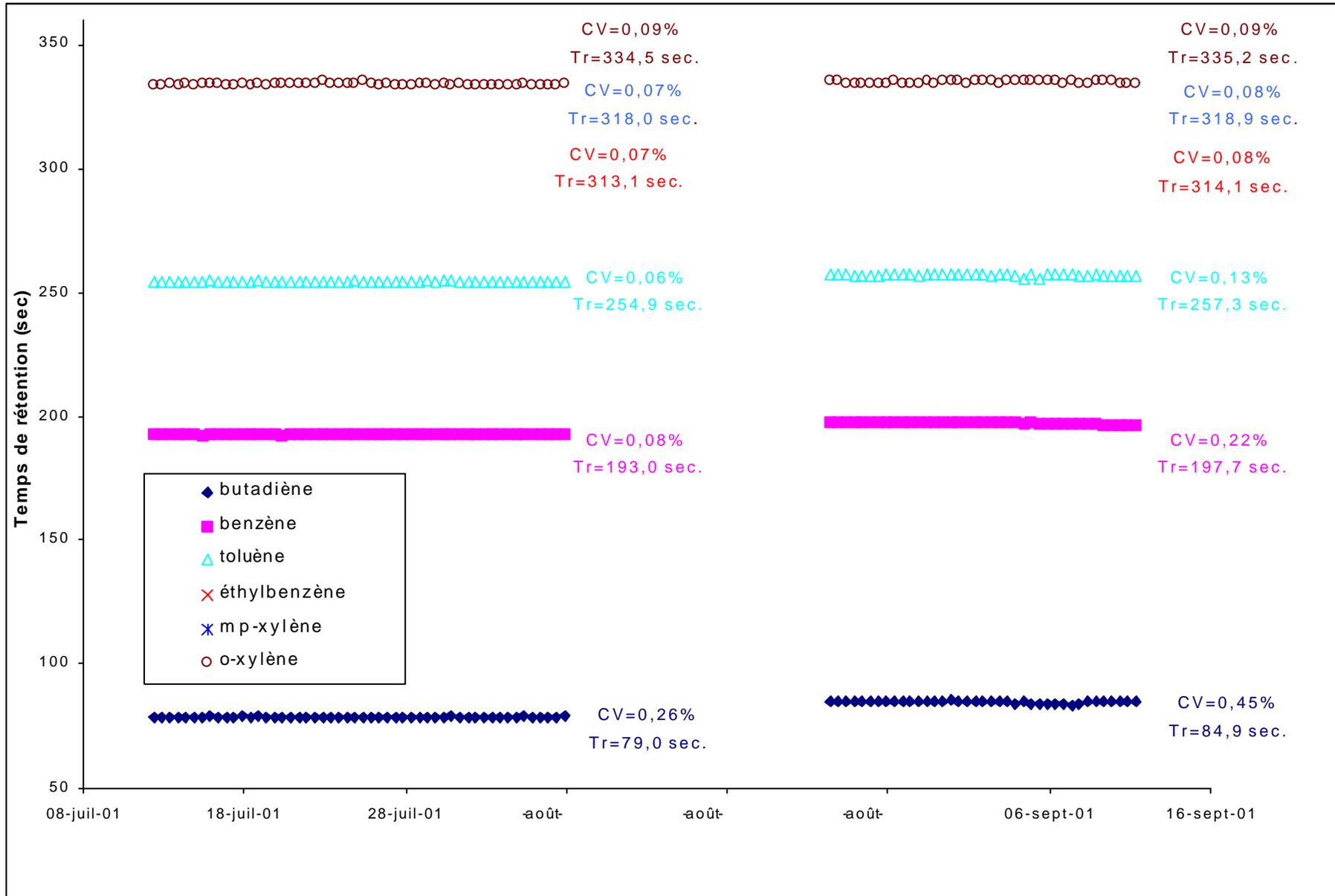


Figure 10 : Suivi des temps de rétention du 12/07 au 11/09/01

3.3.3 - Linéarité

Cet analyseur peut fonctionner avec trois gammes de sensibilité différentes. Ces gammes de sensibilité de l'électromètre (programmable dans le menu "configuration ⇒ mode de mesure") sont les suivantes :

- gamme 1 : gain maximum
- gamme 2 : gain standard
- gamme 3 : gain faible pour les niveaux de pollution importants.

Ces trois sensibilités différentes correspondent à des gammes de mesures de 100, 200 ou 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Pour réaliser l'ensemble des tests et notamment pour évaluer la linéarité de l'analyseur, nous nous sommes placés sur la gamme de sensibilité standard correspondant à une gamme de mesure de 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Afin de vérifier la linéarité de la réponse de l'analyseur en 1,3-butadiène, une bouteille de gaz étalon contenant uniquement du 1,3-butadiène à une concentration de 2ppm (fabricant : Messer) a été utilisée et diluée :

↘ facteurs de dilution d'environ 30, 60, 120, 240, 400, 480, 920, 2000, 3800, 4700, 7500, 14500.

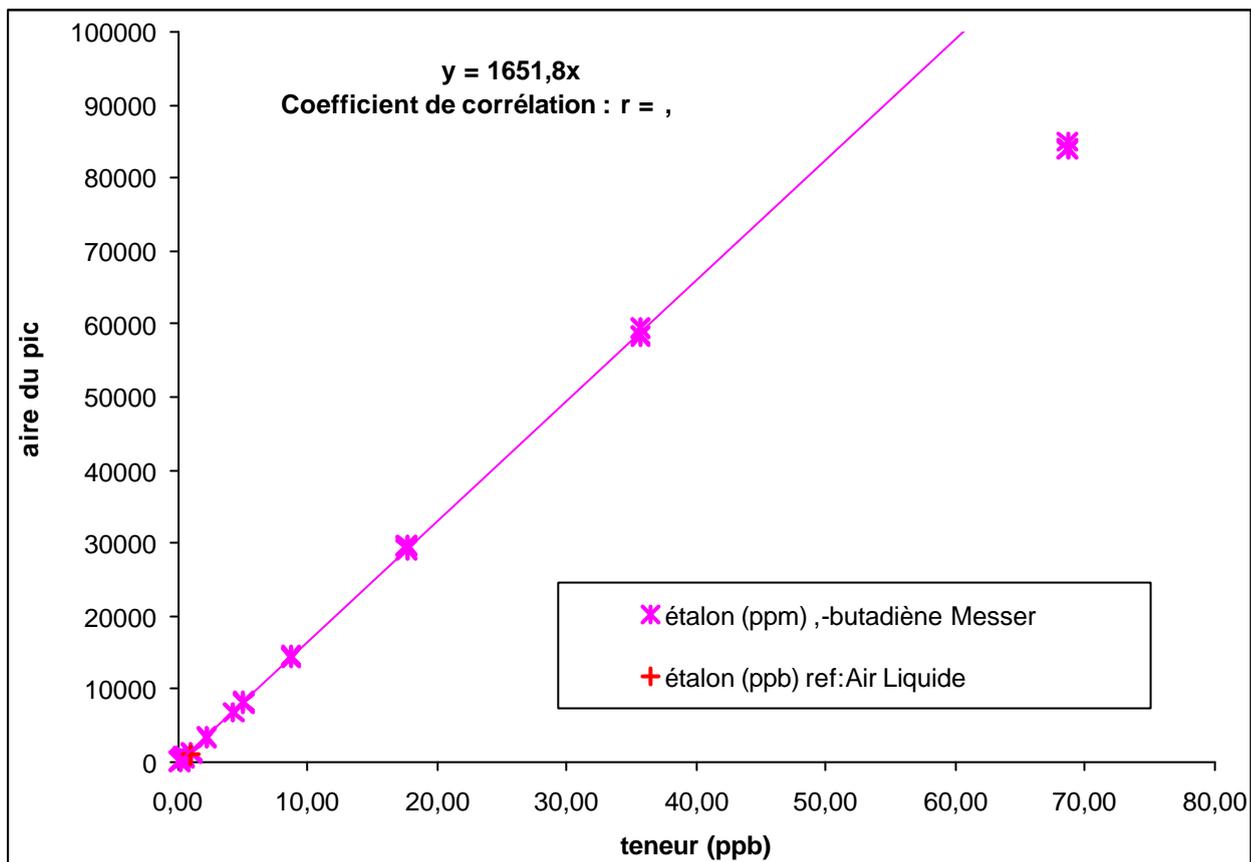
L'utilisation de cette bouteille de gaz étalon et de ces différents facteurs de dilution permettent d'obtenir une gamme de concentration allant de la limite de détection jusqu'à plusieurs dizaines de $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

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

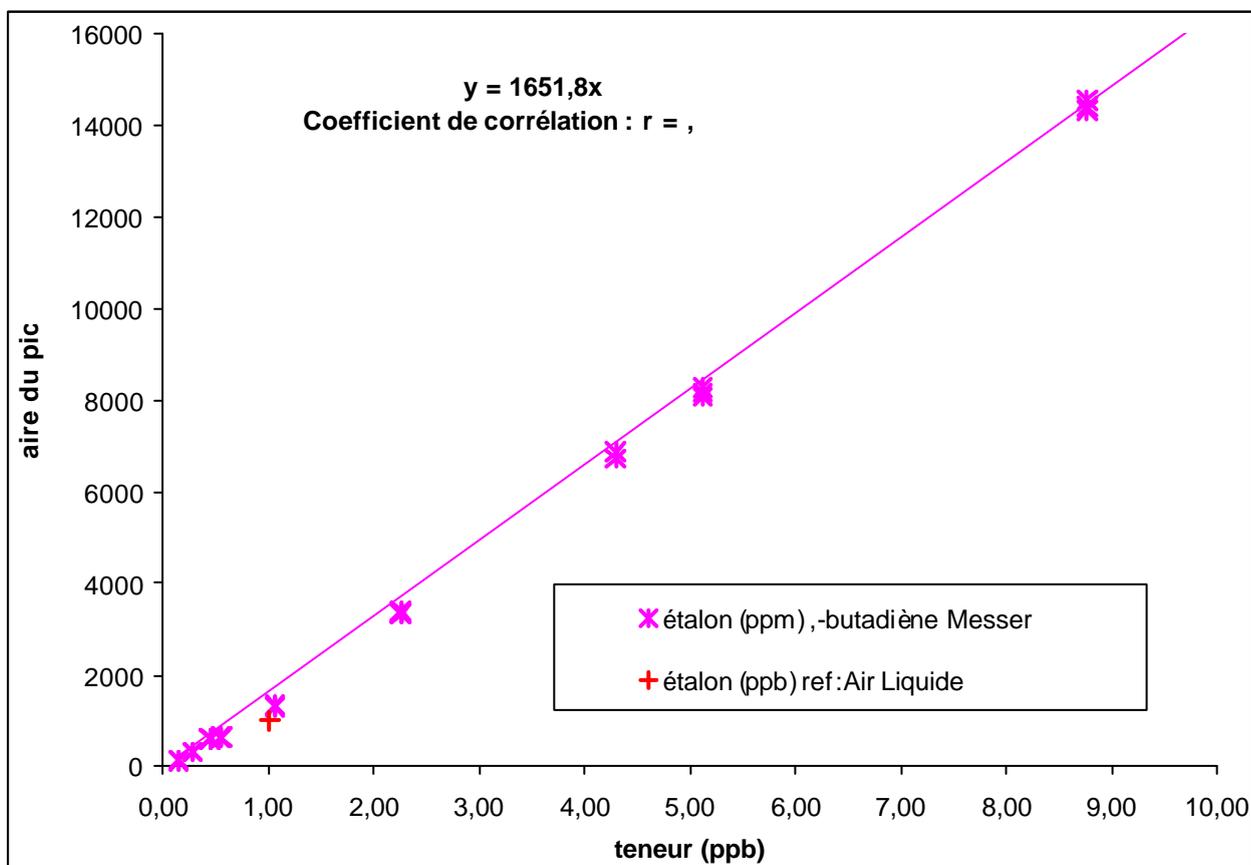
La figure 11 présente la courbe obtenue lors des essais réalisés sur le PID 1, elle met en évidence une bonne linéarité dans le domaine des concentrations atmosphériques habituellement rencontrées pour le dosage du 1,3-butadiène (les maximas en site urbain de proximité automobile sont de l'ordre de 10ppb). Toutefois, on remarquera que la fin de la courbe présente un écart de linéarité sensible. Ainsi pour des concentrations supérieures à environ 50ppb (soit 112,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), une courbure de la réponse du détecteur est observée et donc nous n'avons pas une bonne linéarité sur l'ensemble de la gamme de concentration correspondant cependant à la gamme de mesure choisie (0-200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Pour des concentrations importantes, l'utilisation d'un coefficient de réponse pour le calcul des concentrations entraîne donc une sous-évaluation de la teneur du composé visé.

Ce comportement du détecteur avec une courbure de la réponse pour les fortes concentrations n'avait pas été observée lors des essais menés en 2000 sur la version antérieure de l'analyseur (Rapport d'activités LCSQA, Juin 2000, Convention n°24/99) qui n'avait cependant été testée que pour les BTEX.

Compte tenu de ce comportement différent des deux versions de l'analyseur et de manière à confirmer l'observation précédemment conduite pour le 1,3-butadiène, il a été décidé de vérifier la linéarité de la réponse du détecteur PID pour l'ensemble des composés visés. Pour des raisons de disponibilité pratique, cet essai a été conduit après la mise en parallèle sur le terrain de l'analyseur VOC 71M Environnement SA et de l'analyseur Perkin Elmer et donc après le changement de détecteur PID qui a été réalisé le 21/08/01.



totalité de la gamme



Zoom sur les faibles teneurs

Figure 11 : Courbe d'étalonnage du 1,3-butadiène – PID1

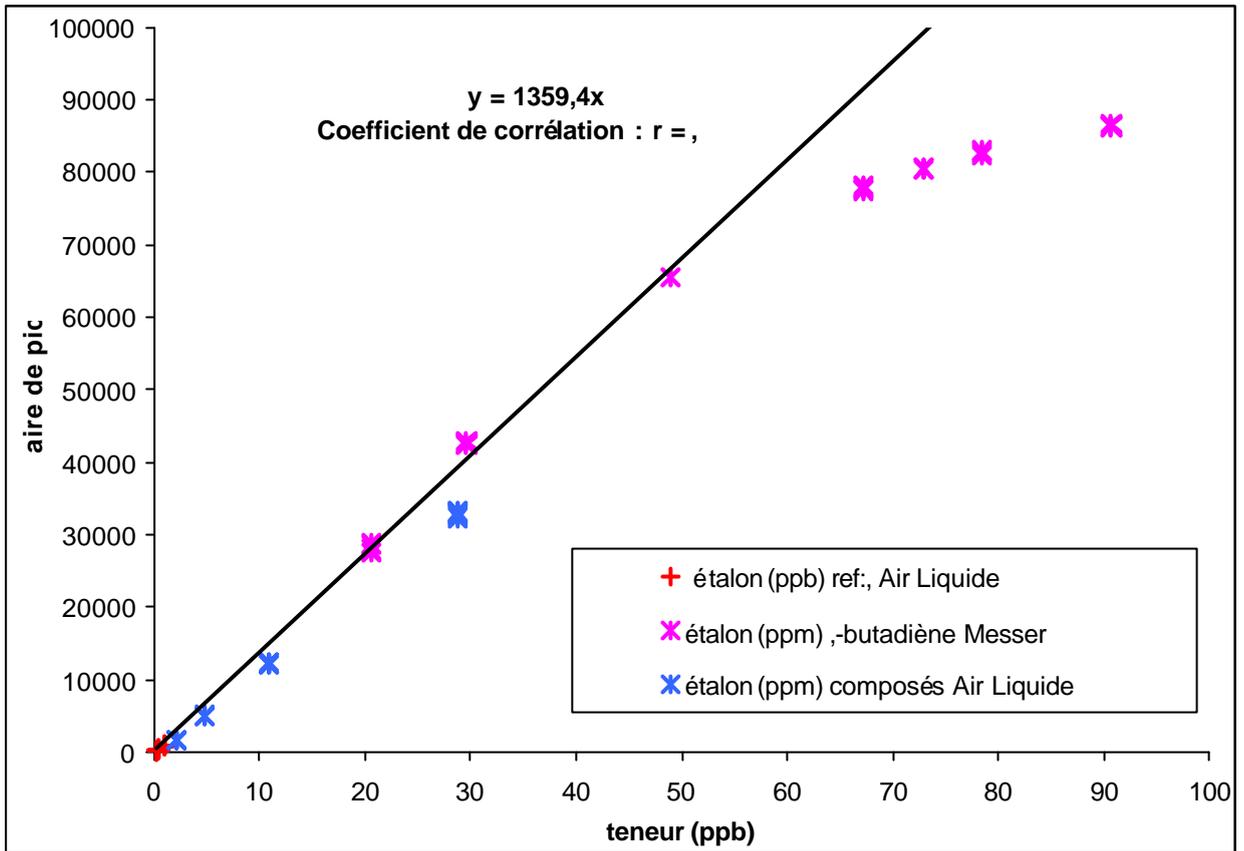
Le même test de linéarité a donc été conduit pour l'ensemble des composés visés : 1,3-butadiène, benzène, toluène, éthyl benzène, para+méta-xylène, ortho-xylène avec plusieurs mélanges gazeux étalon contenant les composés. Les mélanges gazeux suivants ont été utilisés et dilués :

- Une bouteille de gaz étalon une bouteille de gaz étalon contenant uniquement du 1,3-butadiène à une concentration de 2ppm (fabricant : Messer), avec des facteurs de dilution d'environ 23, 26, 28, 31, 42, 70, 100.
- Une bouteille de gaz étalon contenant 34 COV dont les composés visés à des teneurs de l'ordre de la ppm (fabricant Air Liquide), avec des facteurs de dilution d'environ 70, 80, 100, 145, 215, 570, 1300, 2840.
- Une bouteille de gaz étalon contenant 31COV dont les composés visés à des teneurs de l'ordre de la ppb (fabricant Air Liquide), avec des facteurs de dilution d'environ 1,2 et 3.

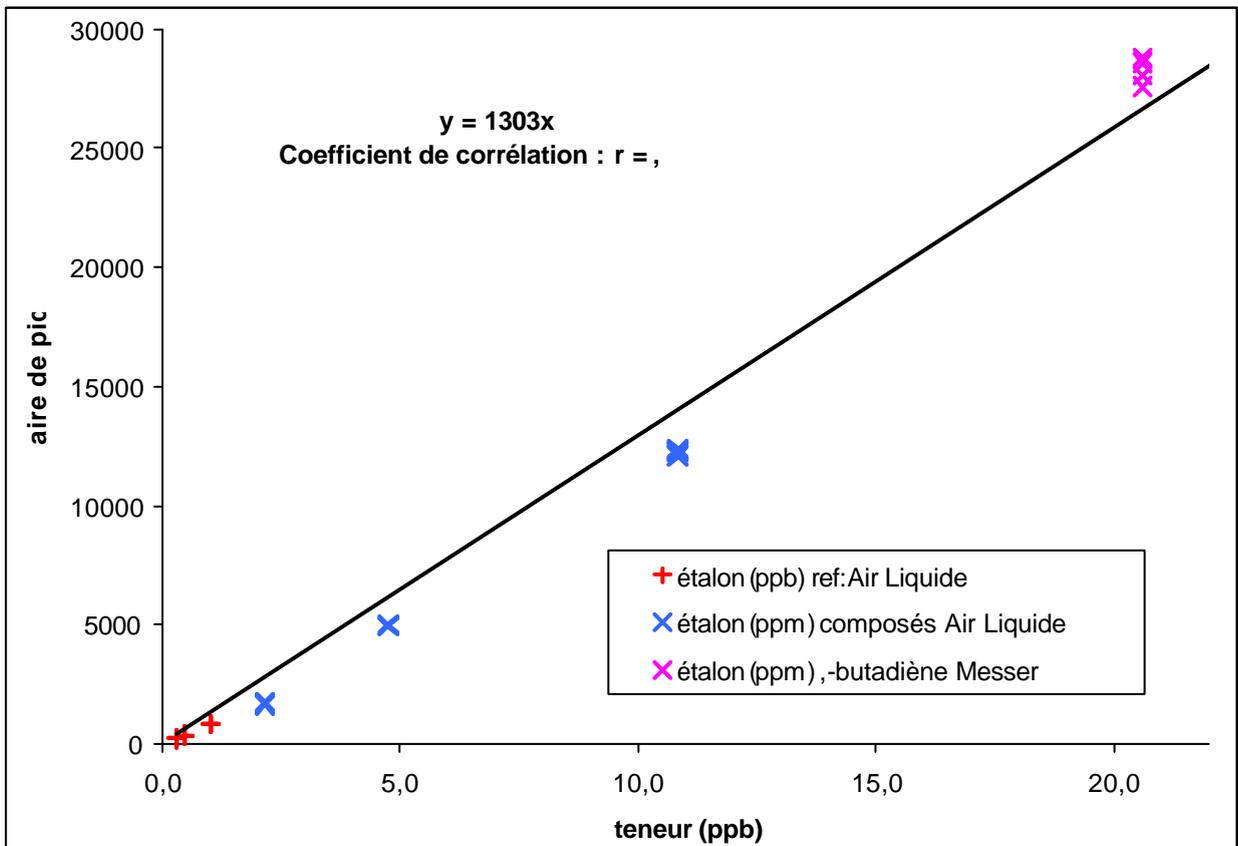
L'utilisation de ces différents mélanges gazeux étalon et de ces différents facteurs de dilution permettent d'obtenir une gamme de concentration pour l'ensemble des composés allant de la limite de détection jusqu'à plusieurs dizaines de $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Les figures 12 à 17 présentent les courbes obtenues pour chacun des COV précédemment cités. De manière analogue à ce qui a été observé pour le 1,3-butadiène avec le PID1, pour l'ensemble des COV visés, une courbure de la réponse du détecteur PID2 est observée et donc nous n'avons pas une bonne linéarité sur l'ensemble de la gamme de concentration correspondant cependant à la gamme de mesure choisie (0-200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Les concentrations auxquelles apparaissent les phénomènes de non proportionnalité entre surface du pic détectée et concentration générée sont d'environ 50ppb ($\approx 110\mu\text{g}/\text{m}^3$) pour le 1,3-butadiène, 45ppb ($\approx 150\mu\text{g}/\text{m}^3$) pour le benzène, 42ppb ($\approx 160\mu\text{g}/\text{m}^3$) pour le toluène, 40pb ($\approx 175\mu\text{g}/\text{m}^3$) pour l'éthyl benzène, le para+méta-xylène et l'ortho-xylène.

Par conséquent, pour des concentrations importantes, l'utilisation d'un coefficient de réponse pour le calcul des concentrations entraîne donc une sous-évaluation de la teneur du composé visé.

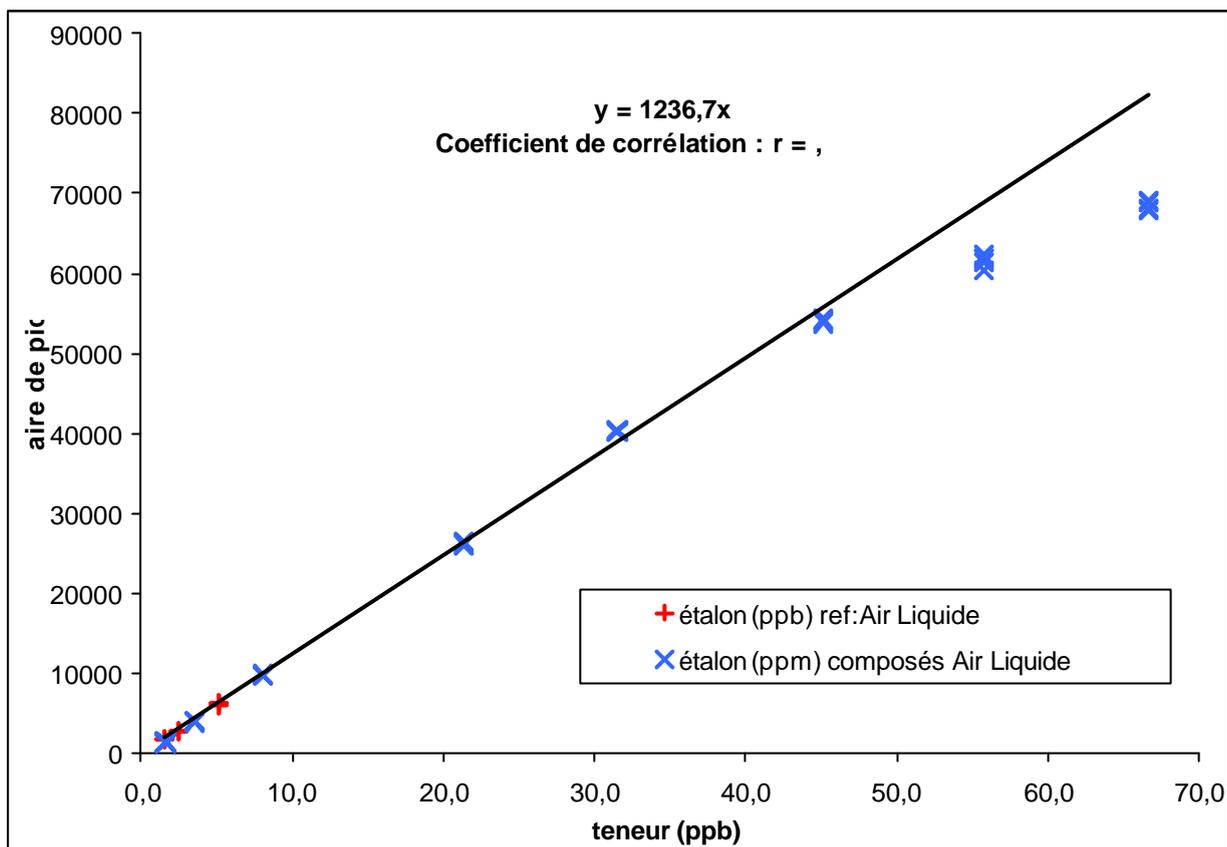


Totalité de la gamme

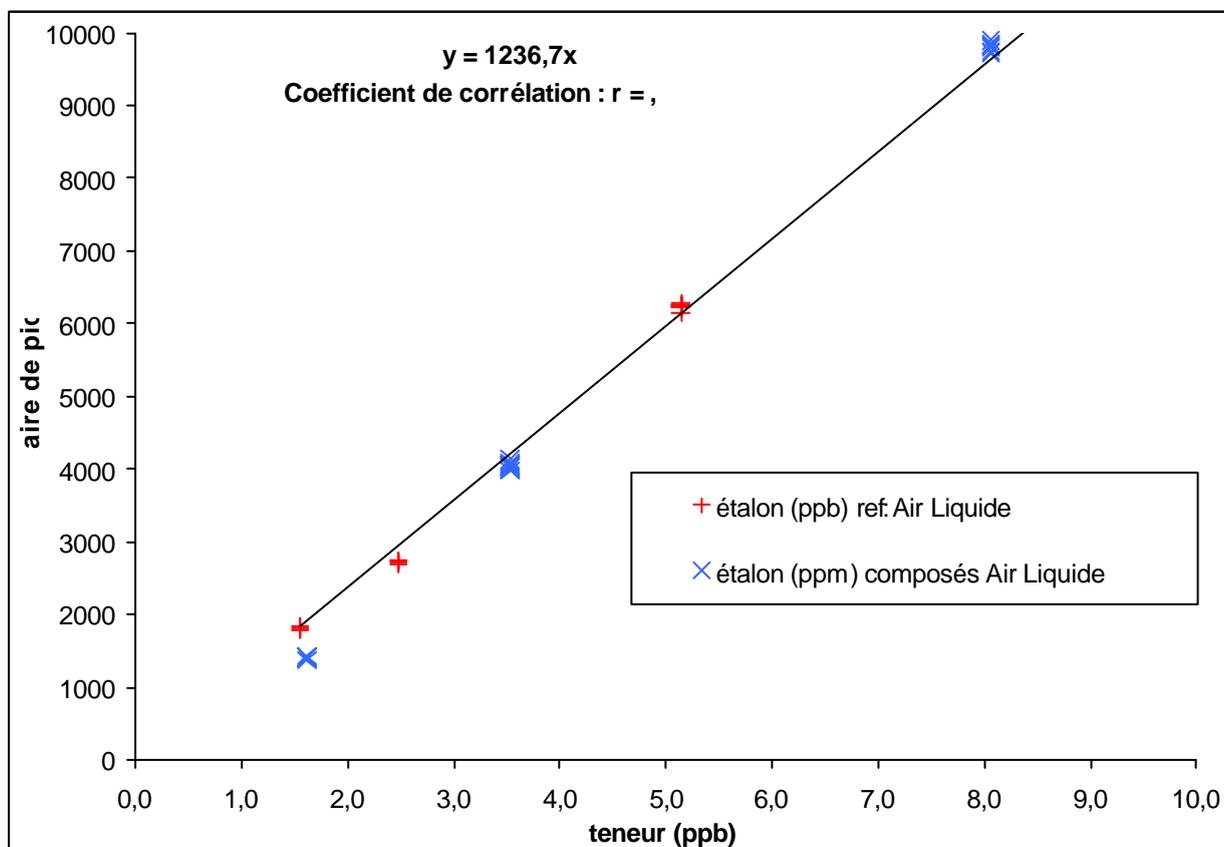


Zoom sur les faibles teneurs

Figure 12 : Courbe d'étalonnage du 1,3-butadiène – PID2

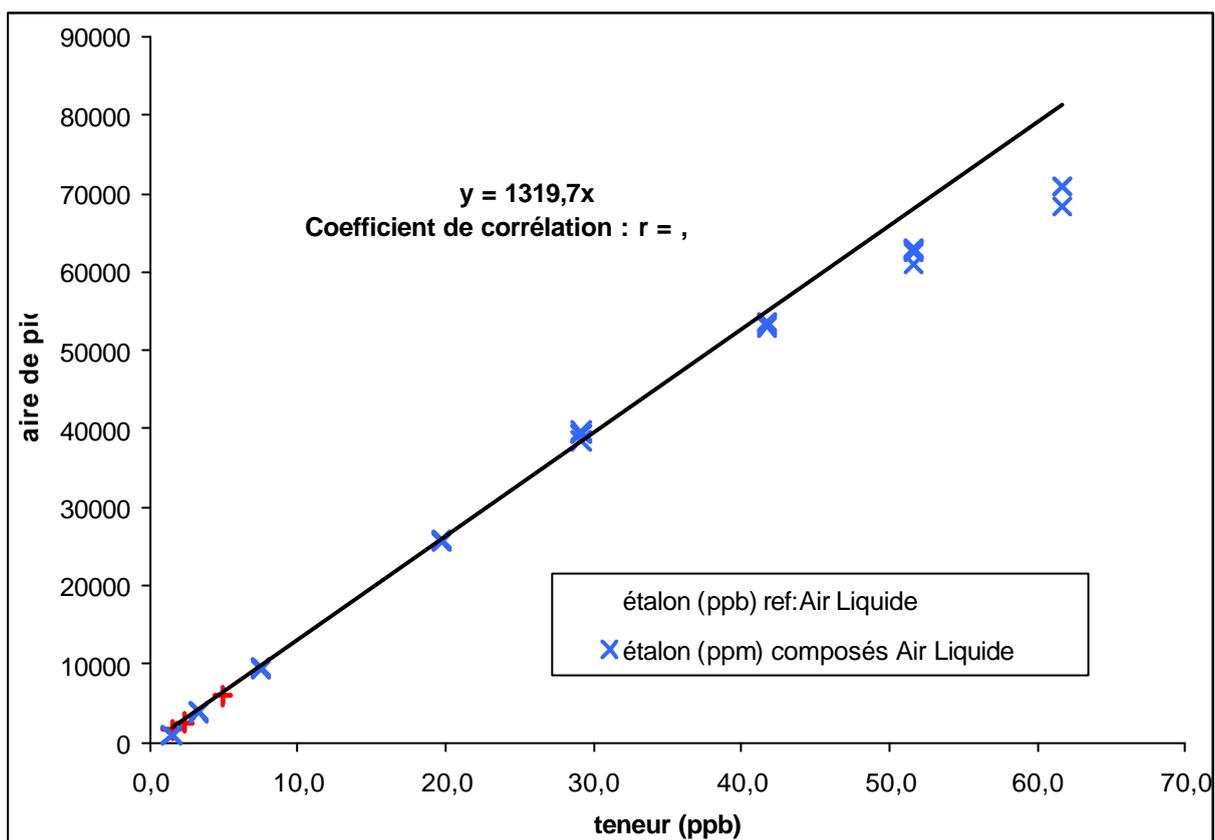


totalité de la gamme

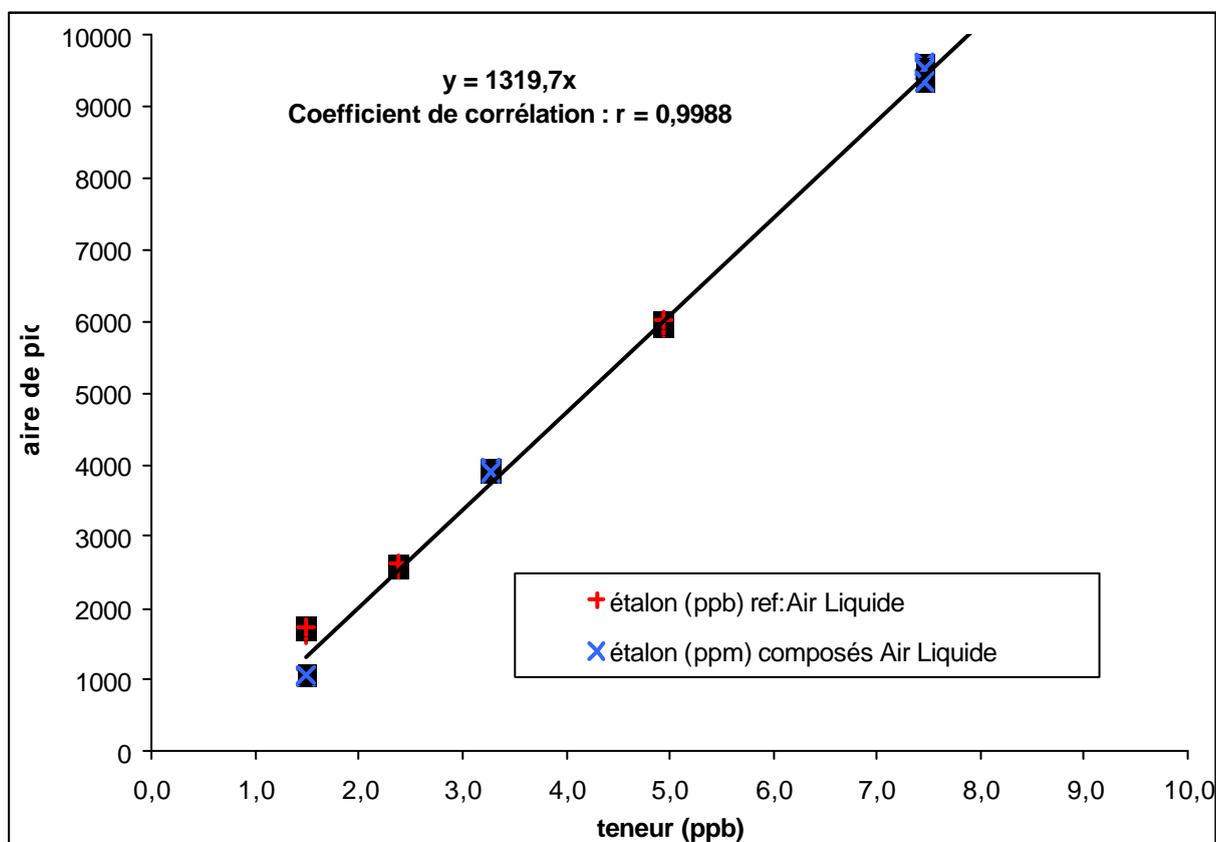


Zoom sur les faibles teneurs

Figure 13 : Courbe d'étalonnage du benzène – PID2

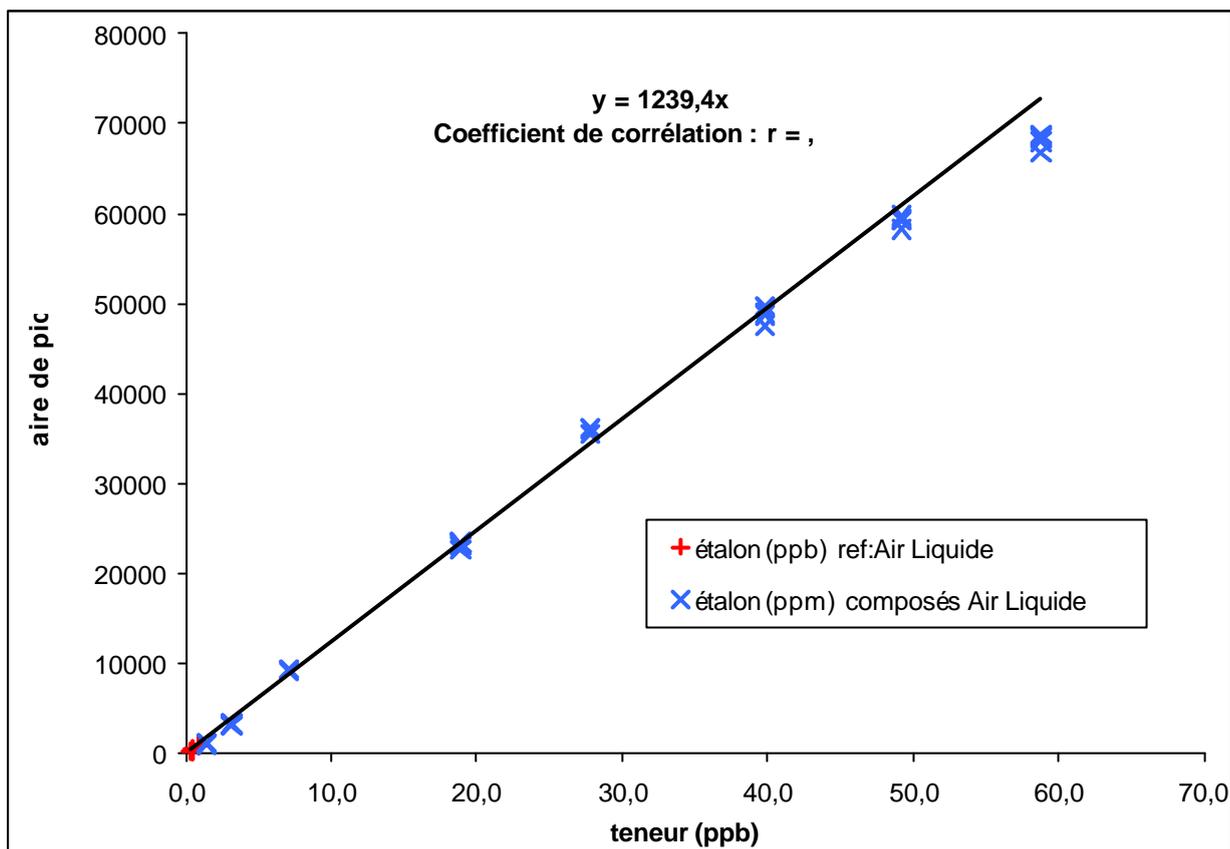


totalité de la gamme

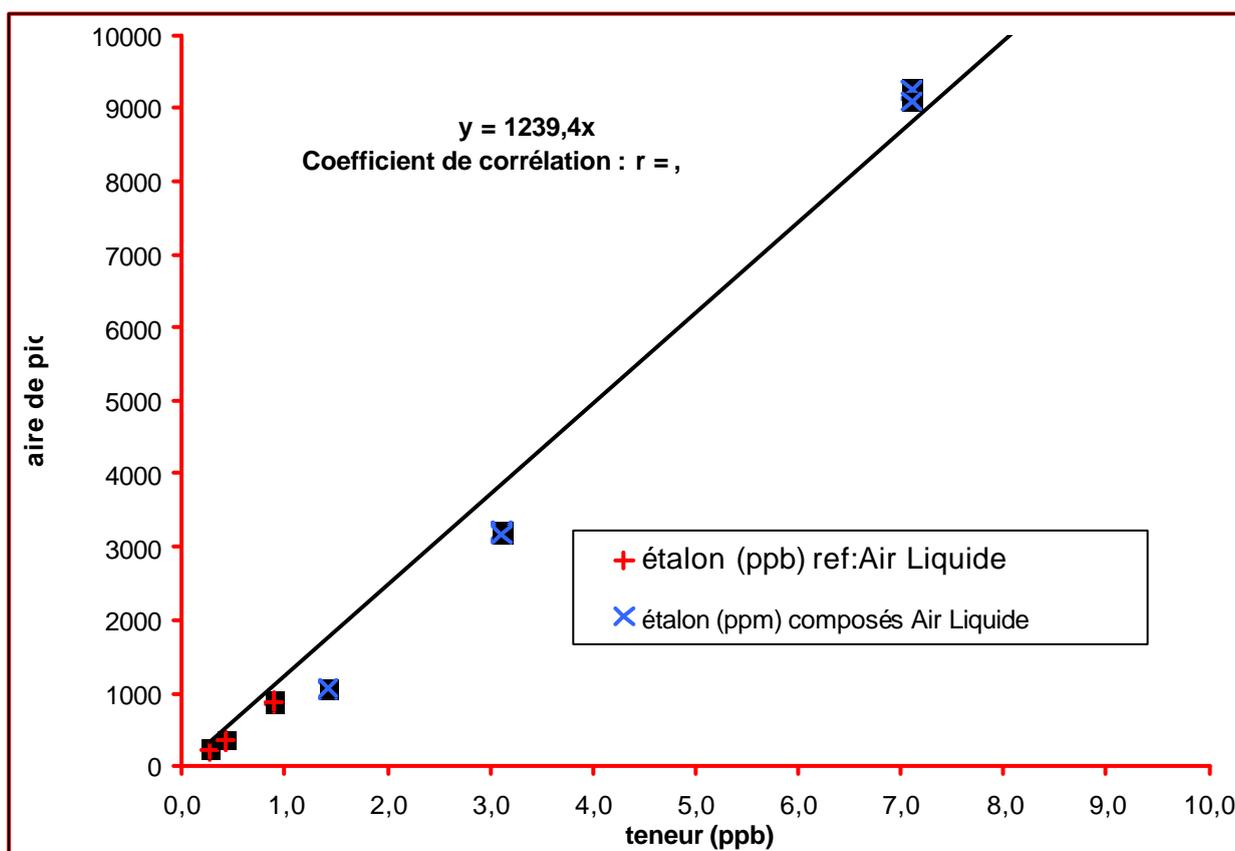


Zoom sur les faibles teneurs

Figure 14 : Courbe d'étalonnage du toluène – PID2



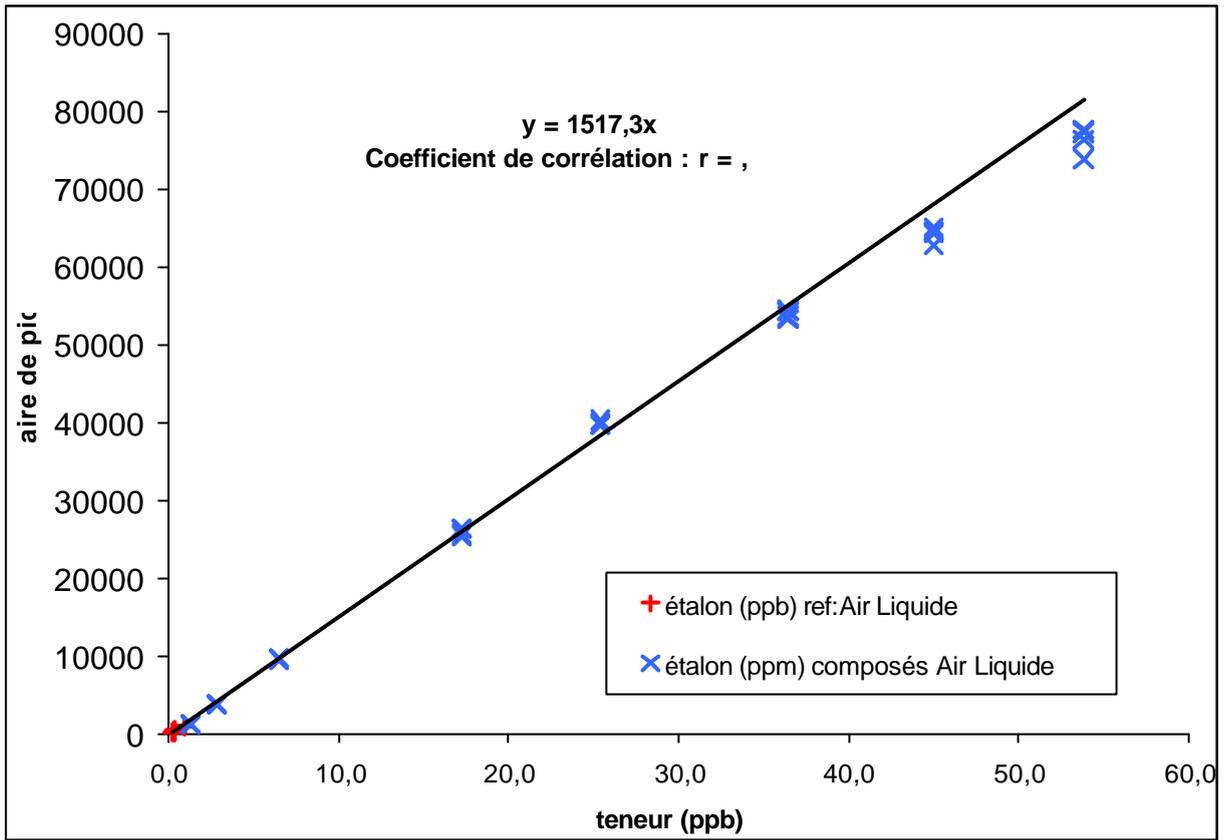
totalité de la gamme



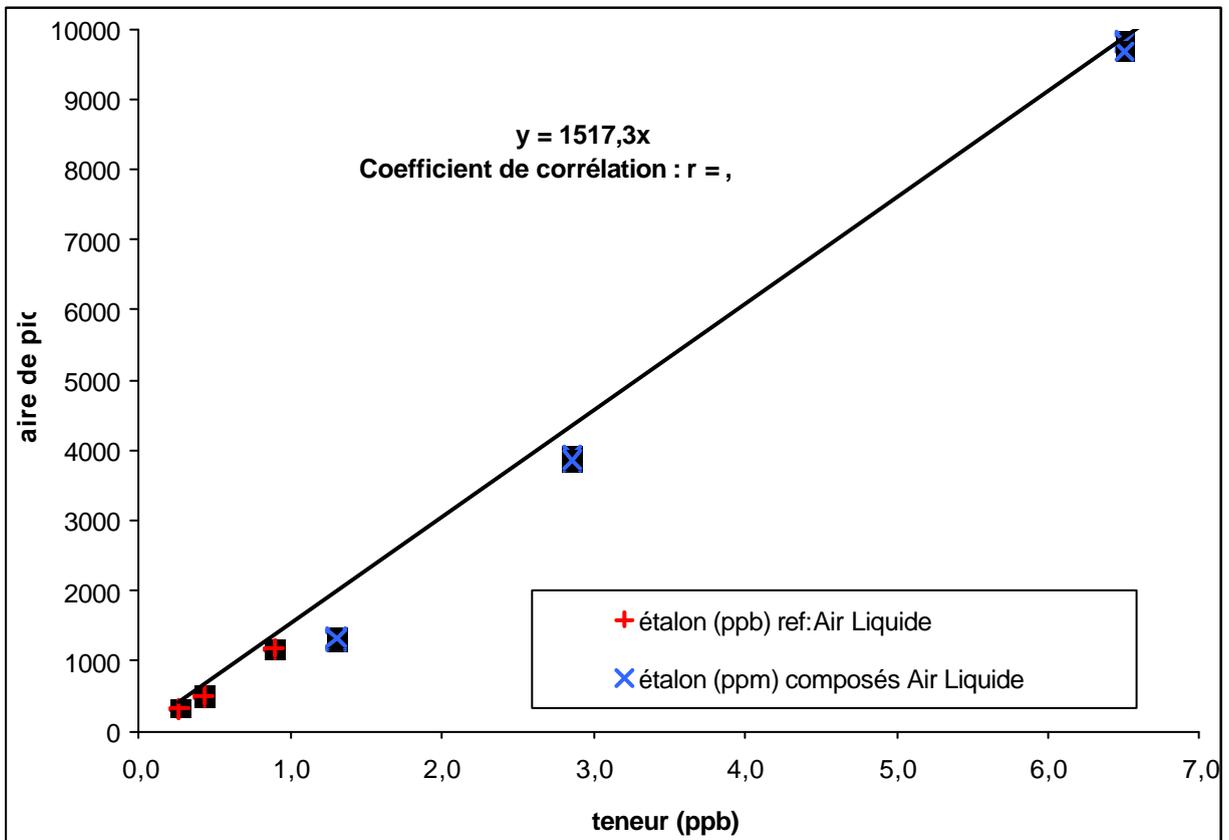
Zoom sur les faibles teneurs

Figure 15 : Courbe d'étalonnage de l'éthyl benzène – PID2

Figure 16 : Courbe d'étalonnage du para+méta-xylène – PID2



totalité de la gamme



Zoom sur les faibles teneurs

Figure 17 : Courbe d'étalonnage de l'ortho-xylène – PID2

3.3.4- Procédure d'étalonnage

La procédure d'étalonnage comporte trois phases essentielles :

1. le réglage des paramètres permettant l'intégration des pics : seuil de pente, surface minimale et largeur minimale. Ces paramètres sont accessibles dans le menu "configuration \Rightarrow chromatogrammes \Rightarrow intégration". Ils sont donnés à titre indicatif par le constructeur et sont valables, lorsqu'ils sont programmés dans ce menu, pour l'ensemble des composés.
La surface minimale d'intégration du pic est également programmable dans le menu "configuration \Rightarrow chromatogrammes \Rightarrow réglage des composés", elle sera alors propre à chaque composé. En ce qui concerne notre étude, cette surface minimale d'intégration sera fixée à 10 pts.sec et ce pour l'ensemble des composés ciblés.
2. le réglage des paramètres relatifs à la reconnaissance automatique des pics (voir § 3.8.1).
3. et le réglage de la sensibilité de détecteur permettant de faire correspondre la teneur correspondante à un signal donné.

Pour réaliser l'étalonnage de ce dernier point sur l'analyseur VOC 71 M Environnement SA, il est nécessaire de disposer d'un mélange gazeux contenant l'ensemble des composés visés.

La procédure permettant l'étalonnage automatique de l'analyseur à partir d'une pression de la touche "étalon" n'était pas disponible lorsque nous avons réalisé les tests bien que matériellement les composants nécessaires à un étalonnage était présent au sein de l'analyseur. Par conséquent il a été nécessaire de réaliser un étalonnage manuel.

La sensibilité globale du détecteur est exprimée en points.sec/ $\mu\text{g.m}^3$. Le coefficient de sensibilité globale (accessible dans le menu "étalonnage \Rightarrow coefficients \Rightarrow sensibilité de la mesure" et appliqué au calcul de la concentration de tous les composés) permet de faire correspondre la mesure au titre du gaz étalon. Ce facteur de sensibilité doit absolument être établi après avoir ajusté approximativement l'amplification de l'électromètre par réglage d'un potentiomètre. Par défaut, ce facteur de sensibilité globale est à 1 et cette valeur était celle qui avait été introduite dans l'analyseur VOC 71M testé antérieurement et destiné au dosage des BTEX. Dans cette version de l'analyseur VOC 71M, permettant le dosage du 1,3 butadiène, ce facteur de sensibilité global est placé à 0,5 : selon le constructeur, cette diminution d'un facteur 2 permet de limiter le bruit au niveau du détecteur et d'améliorer la détection du signal du 1,3 butadiène.

Par conséquent, le constructeur préconise de baisser ce facteur de sensibilité global à 0,5 et de faire correspondre la teneur mesurée à la teneur réelle de chaque composé analysé en ajustant le coefficient propre à chacun des composés dans le menu "configuration \Rightarrow chromatogrammes \Rightarrow réglage des composés". C'est donc cette dernière technique d'étalonnage que nous avons mise en œuvre.

Il faut noter qu'il est possible dans ce menu de prendre en compte une dérive journalière de la sensibilité du détecteur PID en paramétrant un incrément journalier de cette sensibilité (dans le menu étalonnage \Rightarrow coefficients \Rightarrow compensation). Dans le cas de l'utilisation de cette compensation, il sera nécessaire au début de chaque séquence d'étalonnage de réinitialiser la sensibilité par sélection de la fonction "remise à zéro compensation". Il est à noter que la sensibilité compensée est affichée.

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec l'analyseur VOC 71 M Environnement SA à ceux de l'autre analyseur utilisé en parallèle (Perkin Elmer) nous avons déterminé les coefficients à partir d'un gaz étalon contenant 31 COV dont le 1,3 butadiène, le benzène, le toluène, l'éthyl benzène, le para+méta-xylène et l'ortho-xylène. Dans un premier temps, la teneur en ces composés dans le mélange gazeux étalon a été mesurée à partir de plusieurs injections réalisées sur l'analyseur Perkin Elmer.

Pour réaliser un étalonnage manuel de l'analyseur VOC 71 M, la procédure est la suivante :

- connecter le gaz à l'entrée "échantillon" de l'analyseur en assurant une mise à pression atmosphérique
- dans le menu configuration \Rightarrow chromatogramme \Rightarrow réglage des composés, ajuster le coefficient de sensibilité de chacun des composés à 1
- analyser le mélange étalon jusqu'à l'obtention d'une valeur stable des différentes concentrations (généralement à partir de la troisième injection)
- les concentrations affichées peuvent ne pas correspondre aux concentrations injectées puisque les coefficients n'ont pas été ajustés, l'utilisateur doit calculer le coefficient d'étalonnage de chacun des composés en appliquant la relation suivante :

$$(K_{\text{Composé}})_{\text{nouveau}} = (K_{\text{Composé}})_{\text{ancien}} \times \frac{\text{valeur étalon injecté}}{\text{valeur étalon mesurée}}$$

- dans le menu "configuration \Rightarrow chromatogramme \Rightarrow réglage des composés", paramétrer cette valeur manuellement comme étant le nouveau coefficient $K_{\text{composé}}$.

Par conséquent, suite à un prélèvement et à l'analyse d'un échantillon d'air, la teneur en un composé sera calculée à l'aide de la formule suivante :

$$C = \frac{N_p \times S \times K}{V \times Pt}$$

C : concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ou en ppb

N_p : nombre de points intégrés lors du calcul de la surface

K : coefficient de sensibilité du composé

S : coefficient de conversion $\mu\text{g}/\text{m}^3$ si mesure en ppb

V : volume de l'échantillon prélevé

Pt : sensibilité du détecteur en $\text{Pt} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1}$

Dans ce menu sont également programmés

- les paramètres relatifs à la reconnaissance automatique des pics à partir des temps de rétention (voir §3.8.1).
- l'unité dans laquelle est exprimée le résultat ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ainsi que le facteur de conversion, propre à chaque composé, permettant d'exprimer les résultats en ppb.

3.3.5- Limites de détection

Au cours de cette étude, les limites de détection intrinsèques et la limite de détection pratique ont été établies.

3.3.5.1- Limite de détection intrinsèque

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

3.3.5.1.1- Détermination à partir du rapport signal/bruit.

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

Le principe du calcul est le suivant, soient :

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

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

Cette procédure a été appliquée à plusieurs chromatogrammes, comme ceux présentés sur la figure 18 correspondant à l'analyse du mélange gazeux étalon dilué avec de l'air.

Afin d'établir la limite de détection en 1,3-butadiène, une bouteille de gaz étalon contenant uniquement du 1,3-butadiène à une concentration de 2ppm (fabricant : Messer) a été utilisée et diluée d'un facteur 14500 environ. Ce facteur permet de faire apparaître le bruit de fond sur le chromatogramme.

L'utilisation de cette technique a permis d'établir une limite de détection pour le 1,3-butadiène de l'ordre de 0,02ppb (soit $0,05\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Cette limite de détection établie pour le 1,3-butadiène est sensiblement inférieure aux limites de détection qui avaient été établies précédemment lors des essais menés en 2000 sur la version antérieure de l'analyseur (Rapport d'activités LCSQA, Juin 2000, Convention n°24/99) qui n'avait cependant été testée que pour les BTEX (les limites de détection pour l'ensemble des BTEX étaient de l'ordre de $0,2\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Compte tenu de la limite de détection du 1,3-butadiène qui nous semble particulièrement basse par rapport aux limites de détection des BTEX établies antérieurement, il a été décidé de vérifier les limites de détection du détecteur PID pour l'ensemble des composés visés. Pour des raisons de disponibilité pratique, cet essai a été conduit après la mise en parallèle sur le terrain de l'analyseur VOC 71M Environnement SA et de l'analyseur Perkin Elmer et donc après le changement de détecteur PID qui a été réalisé le 21/08/01.

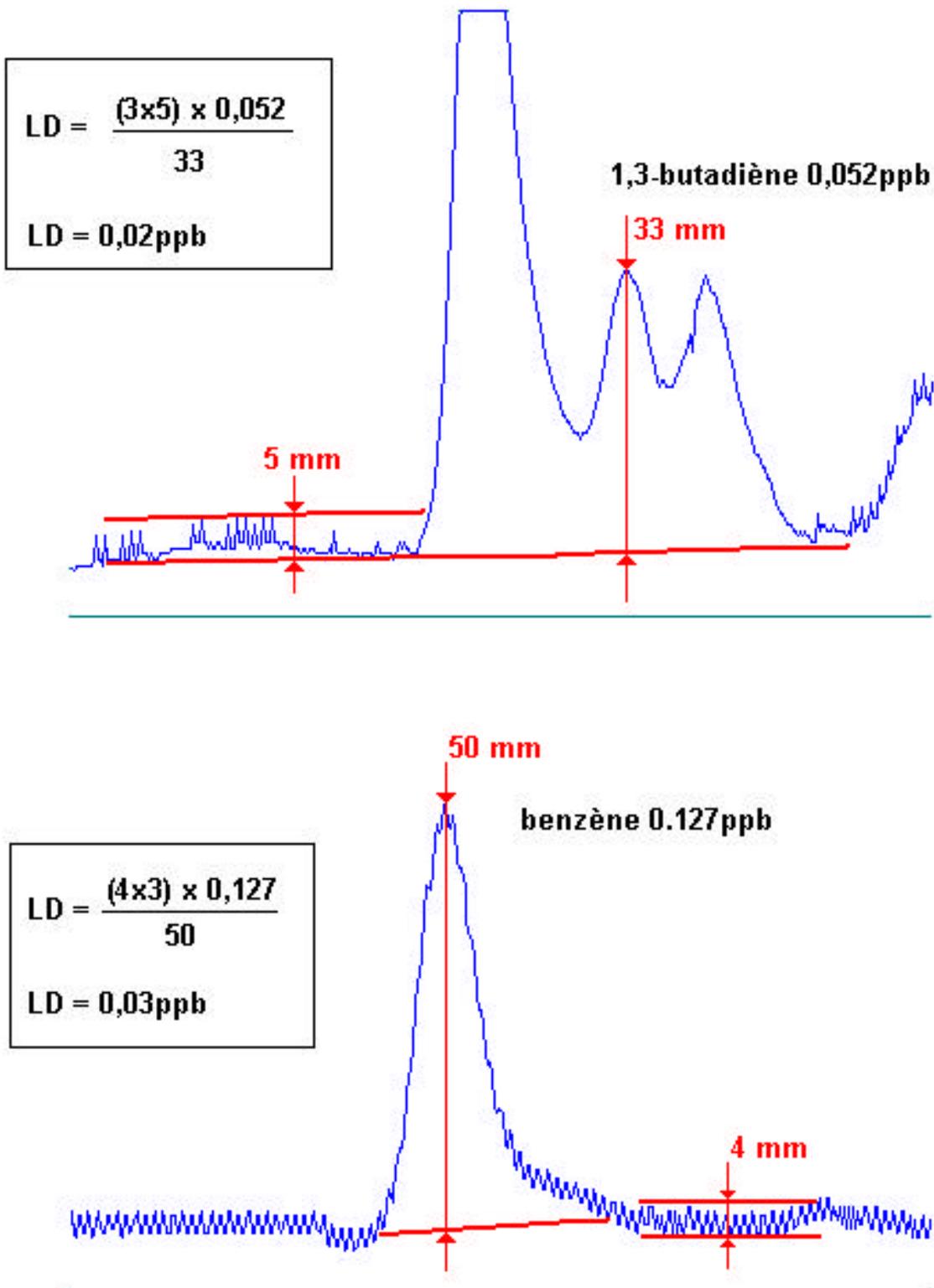


Figure 18 : Extraits de chromatogrammes permettant de déterminer les limites de détection à partir du rapport signal/bruit

Le même protocole a donc été conduit pour l'ensemble des composés visés : 1,3-butadiène, benzène, toluène, éthyl benzène, para+méta-xylène, ortho-xylène avec un mélange gazeux étalon contenant l'ensemble des composés. Il s'agit d'une bouteille de gaz étalon contenant 31COV dont les composés visés à des teneurs de l'ordre de la ppb (fabricant Air Liquide). Il faut noter que les concentrations des composés étant différentes, il a été nécessaire de diluer le mélange d'un facteur 20 pour la détermination des limites de détection du 1,3-butadiène, de l'éthyl benzène et de l'ortho-xylène, 40 pour la détermination des limites de détection du benzène, du toluène et du para+méta-xylène.

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

Tableau VI : Limites de détection intrinsèques à partir du rapport signal/bruit de l'analyseur VOC 71M Environnement SA (PID2)

Composés	Limites de détection (ppb)	Limites de détection ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1,3-butadiène	0,02	0,053 \approx 0,05
benzène	0,03	0,099 \approx 0,1
toluène	0,01	0,047 \approx 0,05
éthyl benzène	0,03	0,12 \approx 0,1
para+méta-xylène	0,02	0,10 \approx 0,1
ortho-xylène	0,02	0,11 \approx 0,1

De manière analogue à ce qui a été observé pour le 1,3-butadiène avec le PID1, pour l'ensemble des COV visés, une limite de détection plus faible a été observée avec le détecteur PID2 que ce qui avait été établi lors de l'essai précédemment conduit en 2000 sur la version antérieure de l'analyseur (Rapport LCSQA, Juin 2000, Convention n°24/99).

3.3.5.1.2- Détermination à partir de l'écart-type.

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

$$LD = t \times S$$

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

Dans un premier temps, une bouteille de gaz étalon contenant uniquement du 1,3-butadiène à une concentration de 2ppm (fabricant : Messer) a été utilisée et diluée d'un facteur 14500 environ. Ce facteur permet d'obtenir une concentration en 1,3-butadiène proche de la limite de détection. Dans le cadre de notre étude, l'écart-type a été calculé à partir des résultats de 7 injections de ce mélange gazeux étalon dilué, les résultats sont rassemblés dans le tableau VII.

Tableau VII : Limites de détection intrinsèques à partir de l'écart type de l'analyseur VOC 71M Environnement SA (PID1)

	1,3 butadiène (ppb)
injection 1	0,1343
injection 2	0,1349
injection 3	0,1501
injection 4	0,1268
injection 5	0,1443
injection 6	0,1296
injection 7	0,1277
moyenne	0,1354
écart-type	0,0088
limite de détection PID 1	0,0276

La limite de détection établie, pour le 1,3-butadiène, à l'aide de cette technique : 0,03ppb, soit 0,06 μ g/m³, est un peu plus forte que celle déterminée précédemment à partir du rapport signal/bruit.

Comme précédemment, de manière à confirmer la plus faible limite de détection établie pour le 1,3-butadiène à l'aide de cet analyseur par rapport à la version précédente, il a été décidé de vérifier les limites de détection du détecteur PID pour l'ensemble des composés visés. Pour des raisons de disponibilité pratique, cet essai a été conduit après la mise en parallèle sur le terrain de l'analyseur VOC 71M Environnement SA et de l'analyseur Perkin Elmer et donc après le changement de détecteur PID qui a dû être réalisé le 21/08/01.

Le même protocole a donc été conduit pour l'ensemble des composés visés : 1,3-butadiène, benzène, toluène, éthyl benzène, para+méta-xylène, ortho-xylène avec un mélange gazeux étalon contenant l'ensemble des composés. Il s'agit d'une bouteille de gaz étalon contenant 31COV dont les composés visés à des teneurs de l'ordre de la ppb (fabricant Air Liquide). Comme précédemment, les concentrations des composés étant différentes, il a été nécessaire de diluer le mélange d'un facteur 20 pour la détermination des limites de détection du 1,3-butadiène, de l'éthyl benzène et de l'ortho-xylène, 40 pour la détermination des limites de détection du benzène, du toluène et du para+méta-xylène.

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

Tableau VIII : Limites de détection intrinsèques à partir de l'écart type de l'analyseur VOC 71M Environnement SA (PID2)

	1,3 butadiène (ppb)	benzène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	toluène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	éthyl benzène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	para+méta- xylène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ortho- xylène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
injection 1	0,081	0,113	0,131	0,086	0,155	0,081
injection 2	0,083	0,118	0,133	0,083	0,180	0,085
injection 3	0,081	0,103	0,118	0,076	0,166	0,090
injection 4	0,078	0,119	0,116	0,079	0,154	0,077
injection 5	0,082	0,105	0,125	0,085	0,157	0,070
injection 6	0,078	0,117	0,120	0,072	0,163	0,094
injection 7	0,074	0,111	0,120	0,075	0,158	0,080
moyenne	0,080	0,112	0,123	0,079	0,162	0,082
écart-type	0,003	0,006	0,006	0,006	0,009	0,008
limite de détection (ppb)	0,010	0,020	0,20	0,018	0,028	0,025
limite de détection ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0,022	0,065	0,077	0,067	0,108	0,095

Il est à noter que les limites de détection déterminées à l'aide de cette technique sont tout à fait comparables à celles déterminées précédemment à partir du rapport signal/bruit. Pour le 1,3-butadiène et le benzène, elles sont un peu plus faibles, ceci peut s'expliquer par la bonne répétabilité observée pour ces 2 composés.

3.3.5.2- Limite de détection pratique

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

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

A titre indicatif les limites de détection obtenues avec deux minimum d'aire différents sont rassemblées dans le tableau IX.

Tableau IX : Limites de détection pratiques

composé	aire (unité d'aire)	Limite de détection pratique		aire (unité d'aire)	Limite de détection pratique	
		(ppb)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		(ppb)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1,3-butadiène	10	0,012	0,03	200	0,11	0,24
benzène	10	0,008	0,03	200	0,05	0,17
toluène	10	0,008	0,03	200	0,04	0,17
éthyl benzène	10	0,01	0,04	200	0,04	0,20
méta+para-xylène	10	0,008	0,04	200	0,04	0,16
ortho-xylène	10	0,008	0,03	200	0,03	0,15

La limite de détection, annoncée par le constructeur est de $0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$, elle correspond, dans le cas de l'étalonnage réalisé par le constructeur, à un minimum d'aire de 80. Cependant, lors du traitement des données que nous avons réalisé (détermination des limites de détection), l'aire minimale que nous avons prise en compte pour l'intégration d'un pic a été fixée à 10.

3.3.6 - Analyse du blanc

Afin de mettre en évidence la présence d'éventuelles impuretés dues à la ligne d'échantillonnage et d'analyse, l'analyseur a prélevé durant plusieurs heures de l'air zéro provenant d'un générateur (blanc) dans les mêmes conditions qu'un échantillon d'air ambiant. Les chromatogrammes du blanc obtenus sur chacun des deux tubes sont présentés sur la figure 19.

Ils mettent en évidence l'absence totale de pics. Par conséquent, les limites de détection pratiques retenues (notamment lors de la mise en parallèle avec l'analyseur Perkin Elmer) sont celles correspondant à un minimum d'aire de 10 pour l'ensemble des COV visés de manière à permettre la prise en compte de l'ensemble des mesures réalisées, notamment pour le 1,3-butadiène dont les concentrations en site urbain de fond sont généralement faibles.

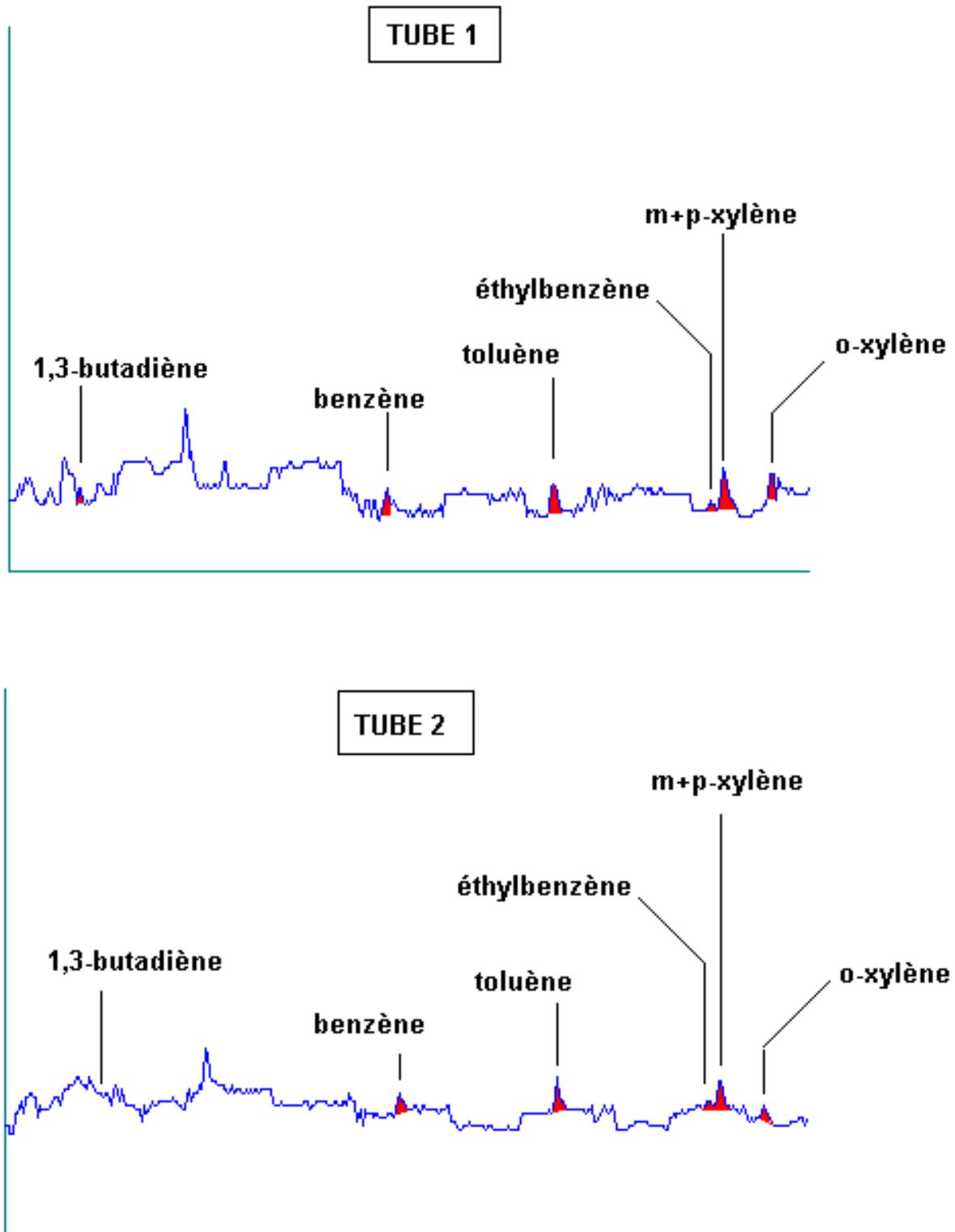


Figure 19 : Chromatogramme d'un blanc

3.3.7- Coélutions

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

3.3.7.1 – Composés susceptibles de coéluer avec le 1,3-butadiène

La difficulté majeure pour identifier les composés susceptibles de coéluer avec le 1,3-butadiène réside dans le fait que ce sont des composés gazeux à température ambiante et qui donc n'existent commercialement que sous forme de mélanges gazeux étalon. Il n'est donc pas possible d'injecter ces composés séparément les uns après les autres et par conséquent, il est difficile d'identifier avec précision les composés coélus avec le 1,3-butadiène.

Par conséquent l'étude des différentes familles de composés susceptibles de présenter une coélution avec le 1,3-butadiène a nécessité l'analyse de plusieurs mélanges de composés. Les différents chromatogrammes obtenus sont regroupés sur les figures 19 à 23.

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

- aucun alcane linéaire n'interfère quantitativement avec le 1,3-butadiène
- un alcane ramifié en C4 ou C5, qu'il n'est pas possible d'identifier avec précision, interfère avec le 1,3-butadiène. Cependant les concentrations générées entraînant une interférence quantitative sont de 115ppb (soit plus de 25 fois la concentration en 1,3-butadiène), ce qui nous permet de dire que cet interférent n'est que peu sensible
- les butènes (trans-2-, cis-2-, 1- et iso-butènes) présentent des temps de rétention très proches de celui du 1,3-butadiène et peuvent être une source d'erreur d'identification
- les alcynes en C₂, C₃ ou C₄ n'interfèrent pas avec le 1,3-butadiène.

3.3.7.2 – Composés susceptibles de coéluer avec les BTEX

Compte tenu des modifications apportées à cet analyseur par rapport à la version antérieure de manière à permettre la mesure du 1,3-butadiène (longueur de la colonne, programmation de température et de pression de la colonne) , modifications qui peuvent entraîner une évolution de l'élution des COV, il a été jugé utile de vérifier si les coélutions observées précédemment lors des essais menés en 2000 sur la version antérieure de l'analyseur (Rapport LCSQA, Juin 2000, Convention n°24/99) étaient toujours effectives sur cette version.

Les chromatogrammes de la figure 24 mettent en évidence les COV susceptibles d'interférer avec les BTEX. Ils mettent en évidence un profil chromatographique tout à fait comparable à ce qui avait été observé sur la version antérieure de l'analyseur VOC 71M Environnement SA.

Les coélutions ou les mauvaises séparations suivantes, qui peuvent être des sources d'erreurs dans la quantification des composés visés, ont été mises en évidence:

- benzène avec l'isooctane et le cyclohexène
- toluène avec le 1-octène, les trans et cis-1,3-diméthylcyclohexane, le trans-1,4-diméthylcyclohexane et le méthylcyclopentane
- méta+para-xylène avec le nonane, cis ou trans-4-nonène et le trans-3-nonène
- l'ortho-xylène avec le styrène.

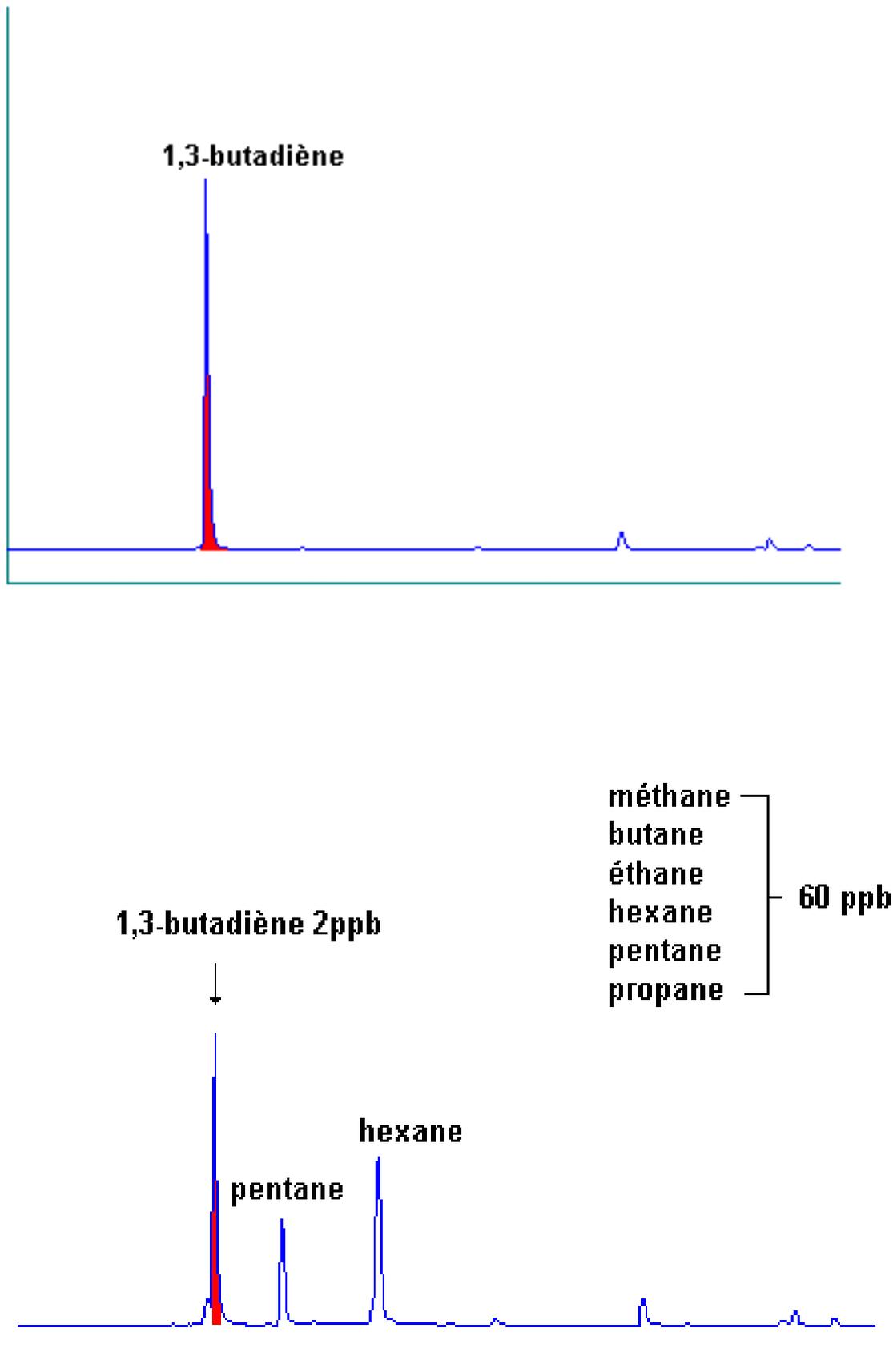


Figure 20 : Chromatogramme des alcanes linéaires susceptibles d'interférer avec le 1,3-butadiène

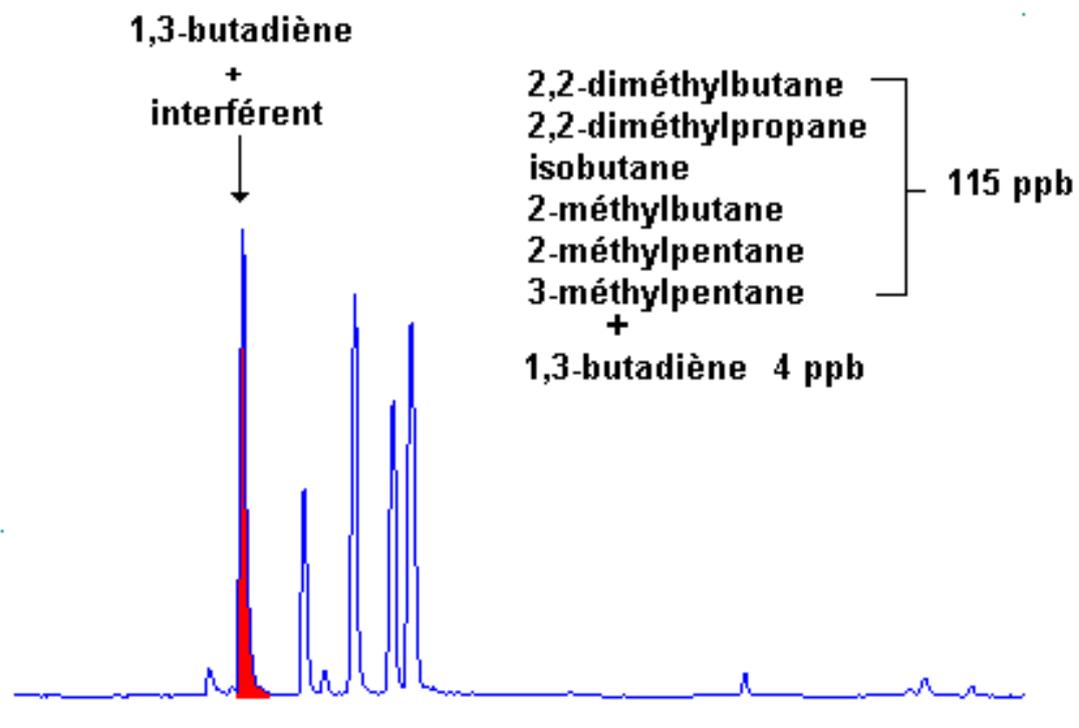
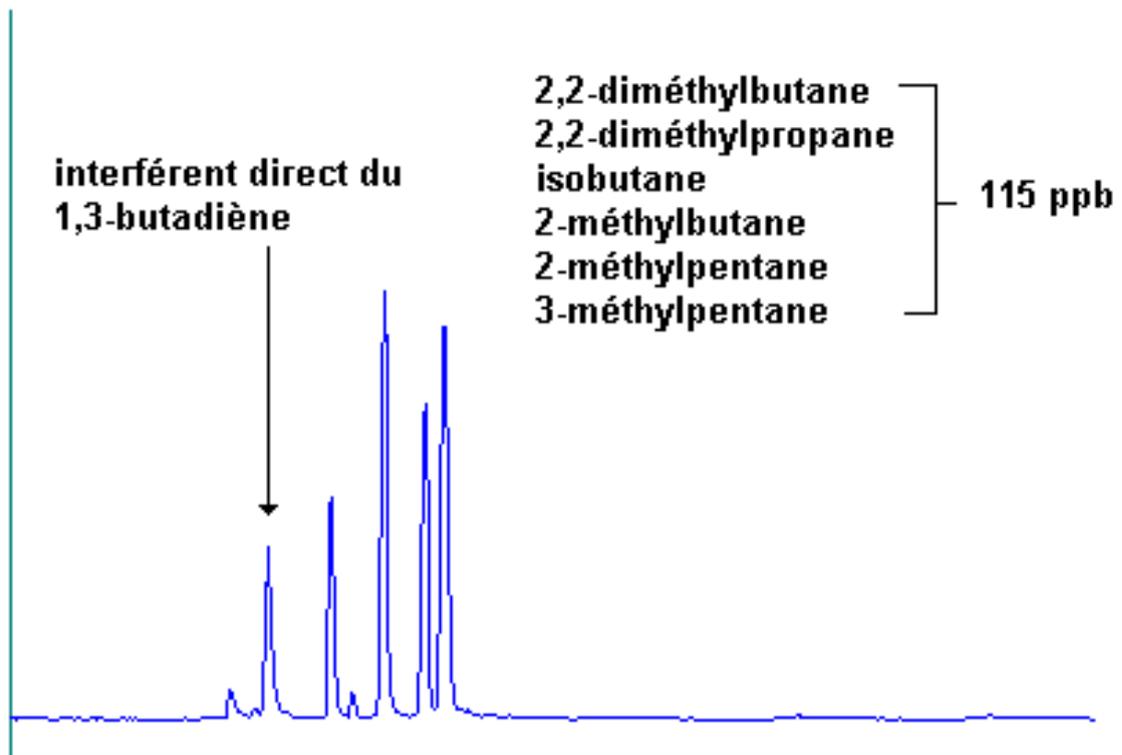


Figure 21 : Chromatogramme des alcanes ramifiés susceptibles d'interférer

avec le 1,3-butadiène

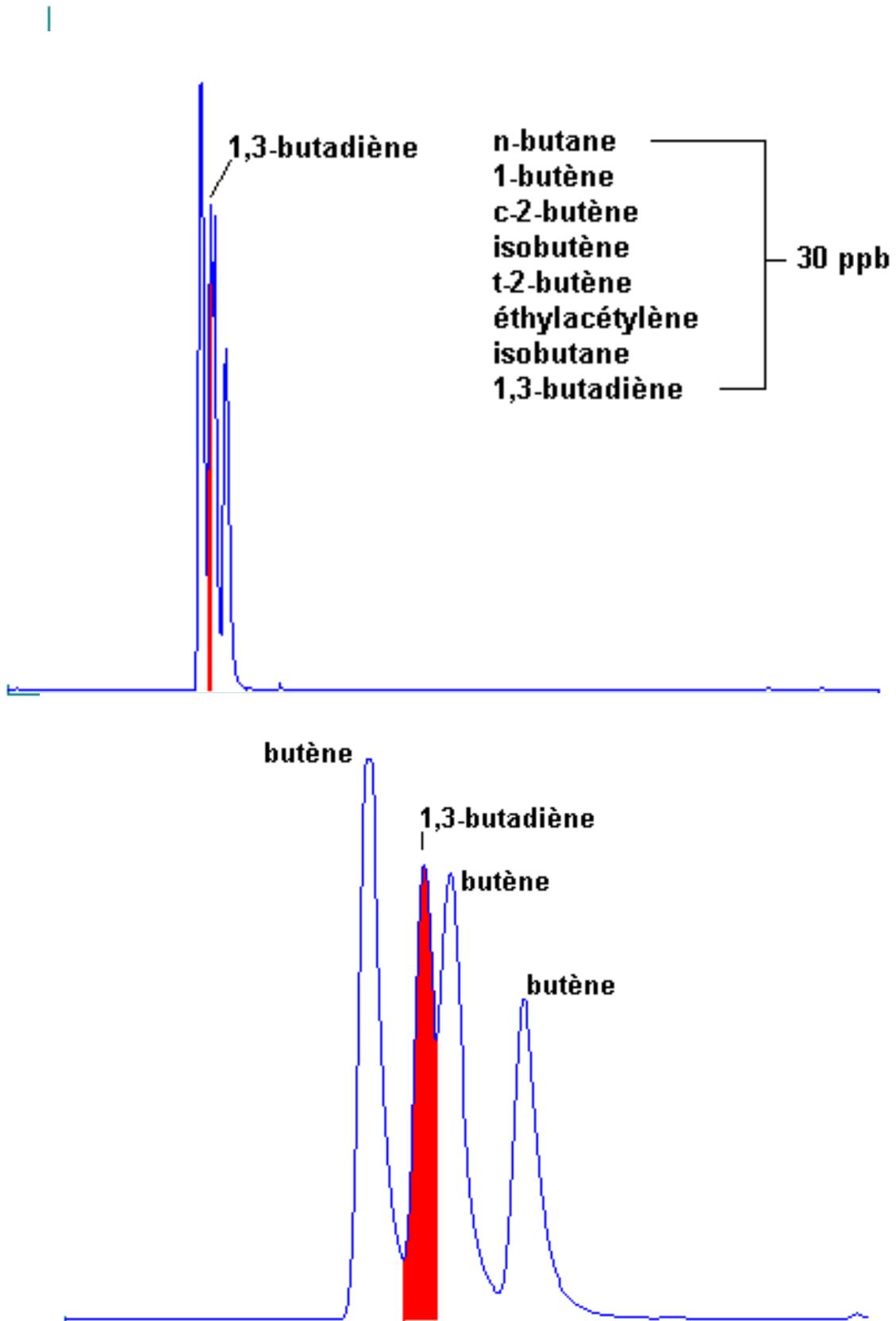


Figure 22 : Chromatogramme des composés en C4 susceptibles d'interférer avec le 1,3-butadiène

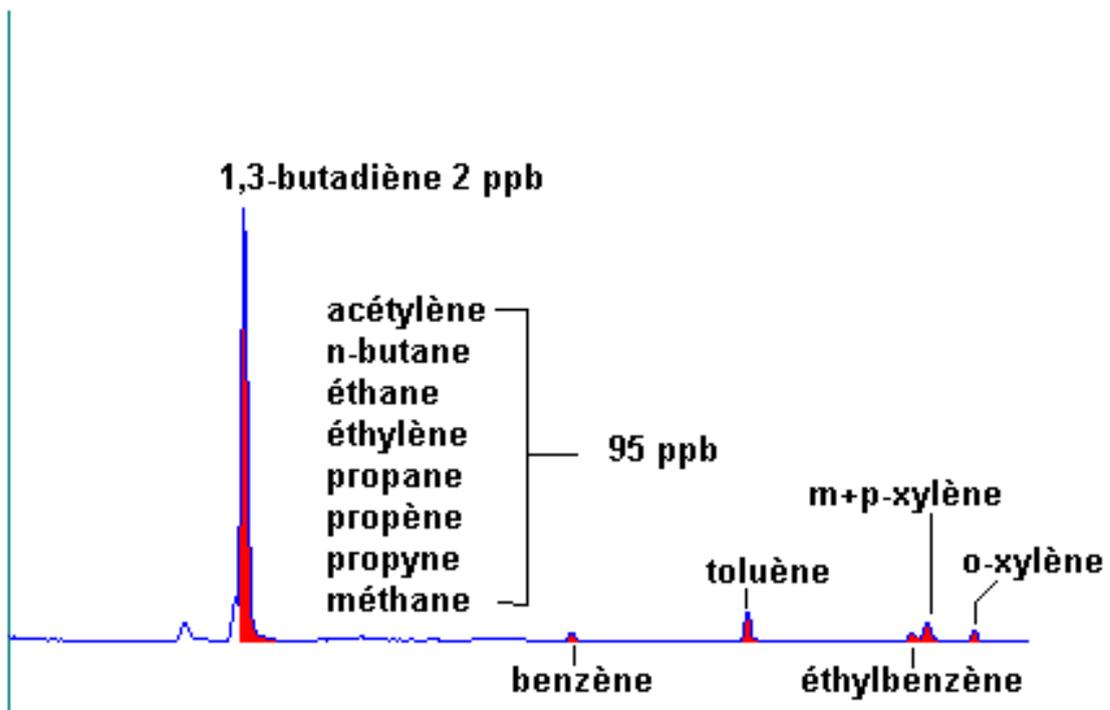
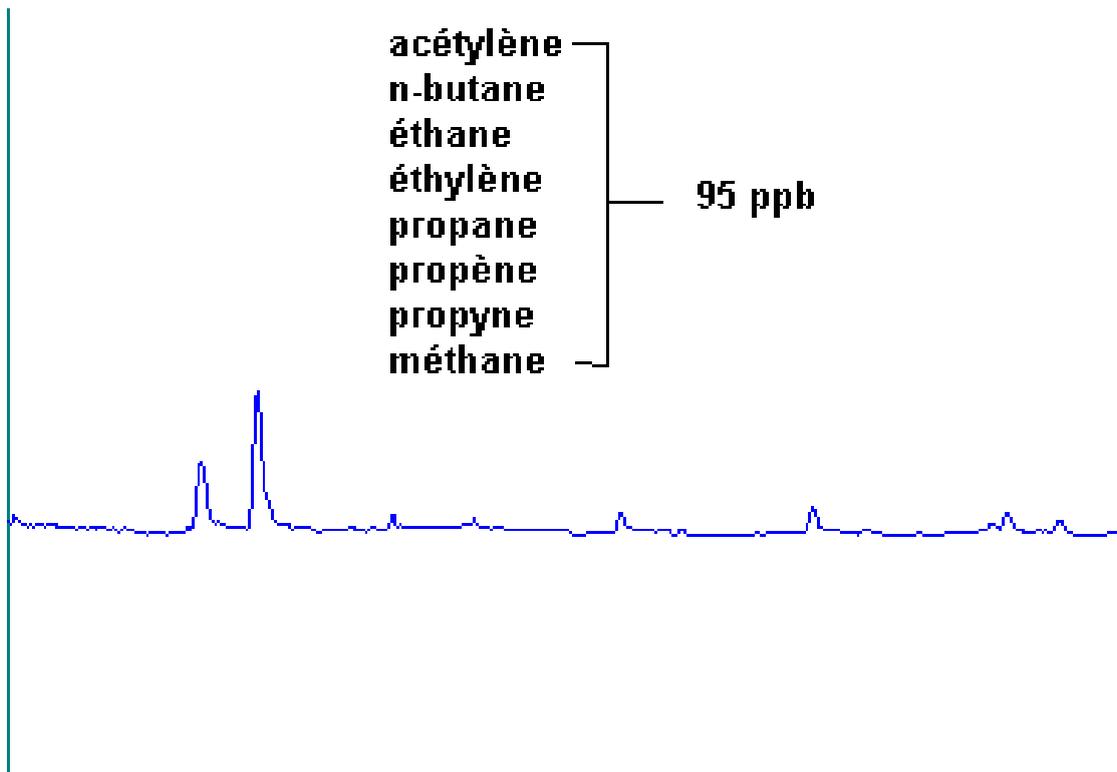


Figure 23 : Chromatogramme des composés en C2 et C3 susceptibles d'interférer avec le 1,3-butadiène

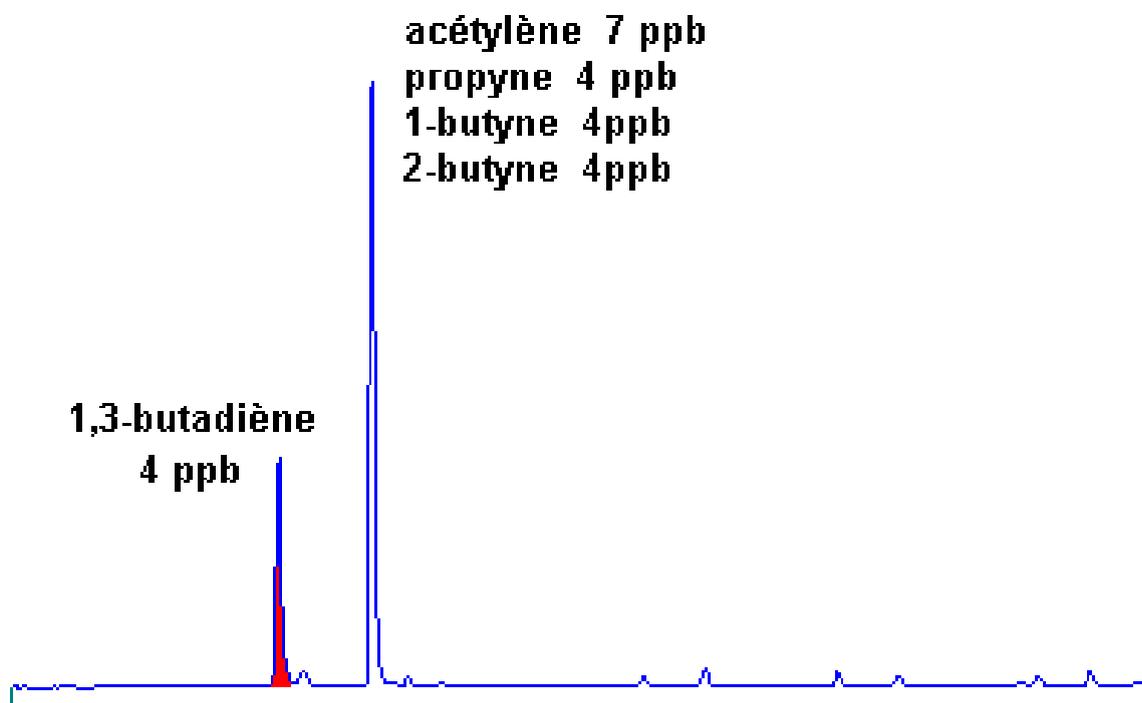
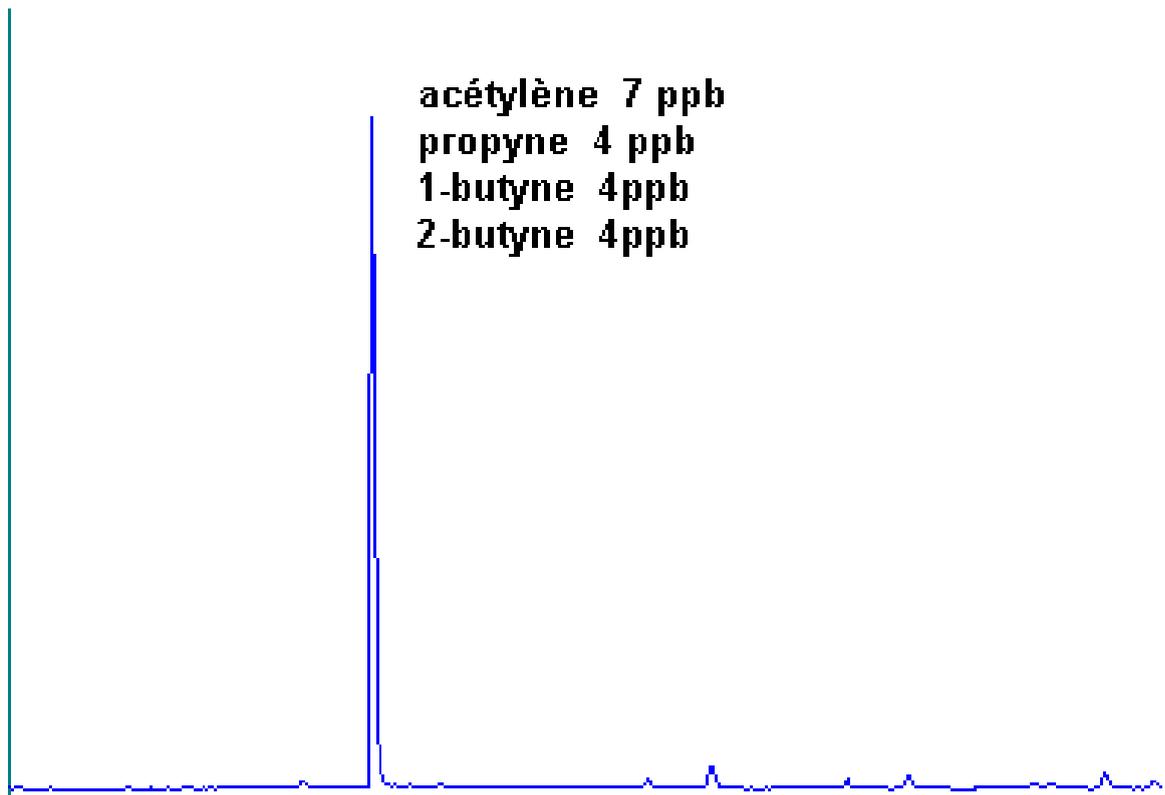


Figure 24 : Chromatogramme des alcynes en C2, C3 et C4 susceptibles d'interférer avec le 1,3-butadiène

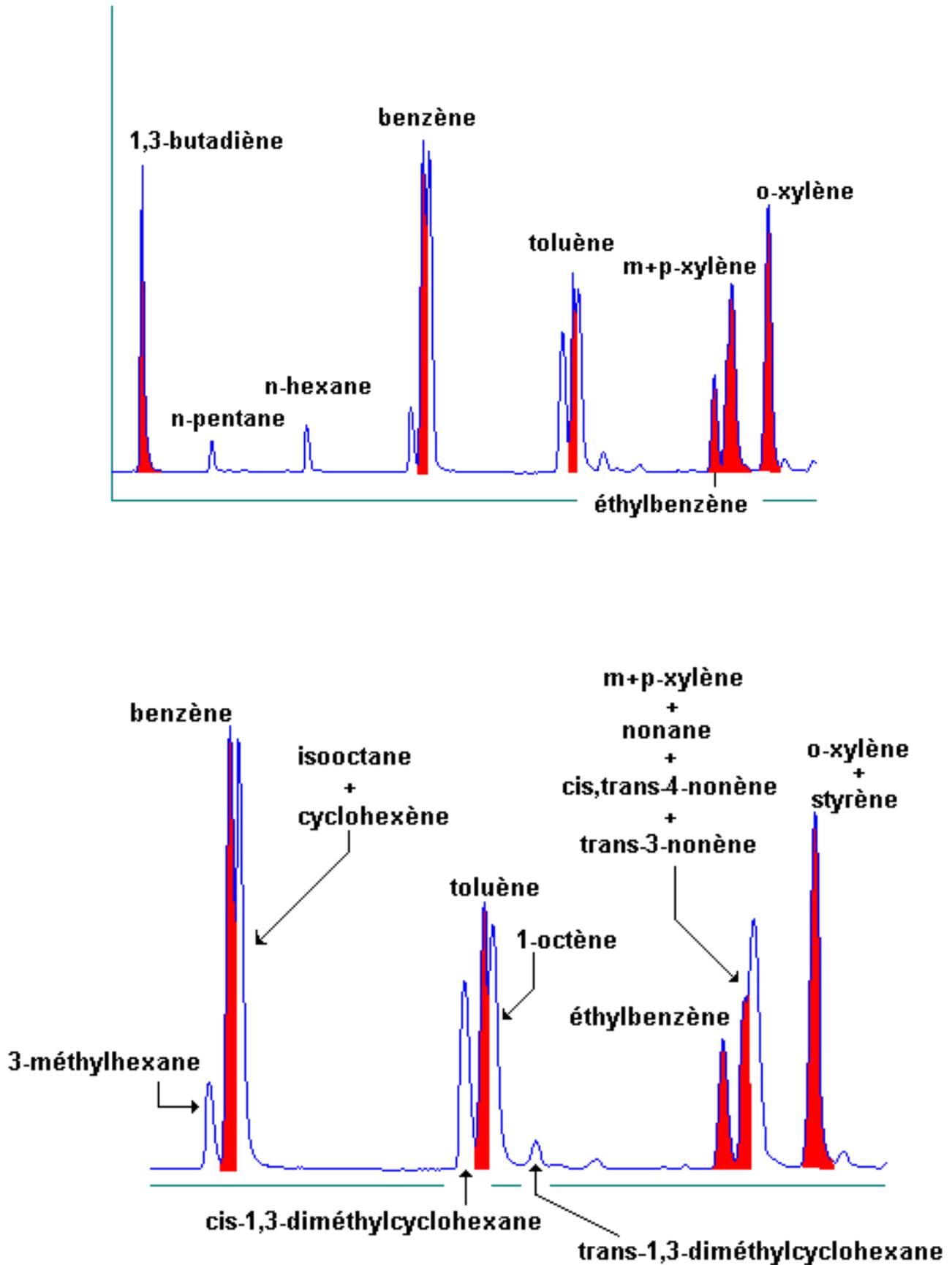


Figure 25 : Chromatogramme des COV susceptibles d'interférer avec les BTEX

3.3.8 – Identification automatique des composés

3.3.8.1- Principe de la méthode

La reconnaissance automatique des pics d'un chromatogramme d'air ambiant est basée sur le temps de rétention t_R de référence du composé auquel correspond une tolérance $\pm\Delta t_R$. Une fenêtre de reconnaissance de largeur Δt_R est donc associée à chaque composé pour tenir compte de la légère variation possible du temps de rétention d'une analyse à l'autre. Ce sont donc les valeurs du temps de rétention (t_R) et de la largeur de cette fenêtre Δt_R qui sont programmées dans le menu "configuration \Rightarrow chromatogramme \Rightarrow réglage des composés".

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

Il est possible de choisir, pour l'ensemble des composés, dans la fenêtre de temps de rétention Δt_R , soit le pic le plus grand, soit le pic le plus proche du temps de rétention paramétré pour un composé donné, afin de l'attribuer à ces composés. Il est également possible de choisir un composé de référence facilitant la recherche des pics par calcul des temps de rétention relatifs. Ces deux paramètres sont programmables dans le menu "configuration \Rightarrow chromatogramme \Rightarrow intégration".

3.3.8.2- Validation des données

L'identification automatique des composés est vérifiée par le suivi des temps de rétention. Le tracé des courbes : temps de rétention en fonction du temps, est réalisé pour chacun des composés, un exemple est présenté sur la figure 26. Un décrochement dans la courbe non consécutif à une action du manipulateur sur le débit de gaz vecteur ou l'attribution à un autre composé met en évidence une anomalie. Dans ce cas l'identification du composé est vérifiée par l'observation du chromatogramme. Une erreur répétitive nécessite une modification de la méthode de reconnaissance des pics.

Cependant, comme cela peut être observé sur la figure 26, il est important de noter que la perte de charge, liée au remplissage par le mélange d'adsorbants du tube de préconcentration, peut être légèrement différente d'un tube à l'autre et par conséquent les temps de rétention peuvent être un peu différents, ceci avait déjà été observé lors de l'étude de la répétabilité des temps de rétention (voir §3.1.2). Compte tenu de cette observation, l'analyse de la courbe temps de rétention = f(du temps) met en évidence deux séries de temps de rétention, chacune correspondant à un tube de préconcentration. Ce phénomène n'est sensible que pour les composés, comme le 1,3-butadiène, qui présentent un temps de rétention court. Pour les autres composés comme les BTEX, ce phénomène n'est plus observé nettement et la procédure de validation des données exposée précédemment peut être appliquée. Par contre pour le 1,3-butadiène, pour appliquer cette technique de validation des données, il convient de tracer les courbes «courbe temps de rétention = f(du temps)» pour chaque tube et ensuite d'appliquer le même test.

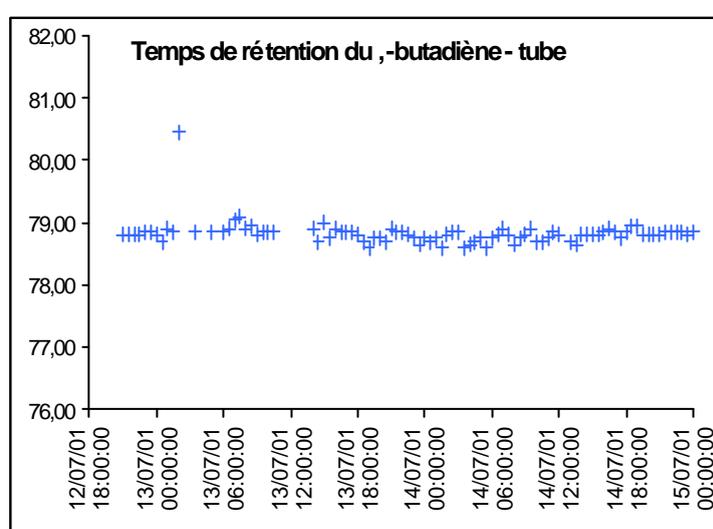
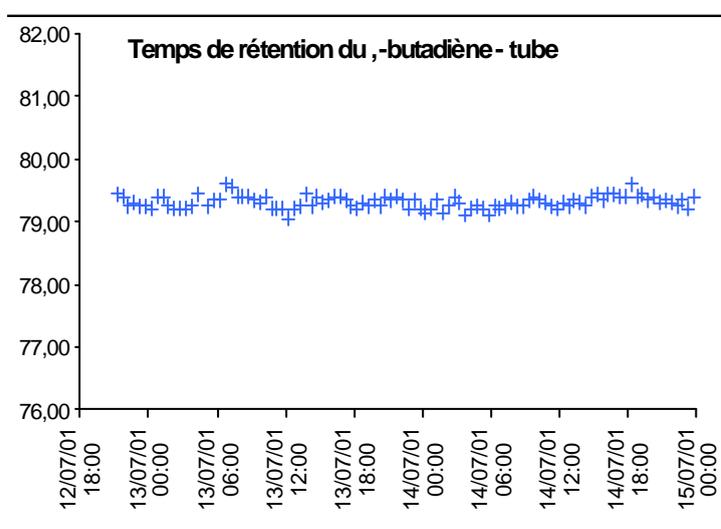
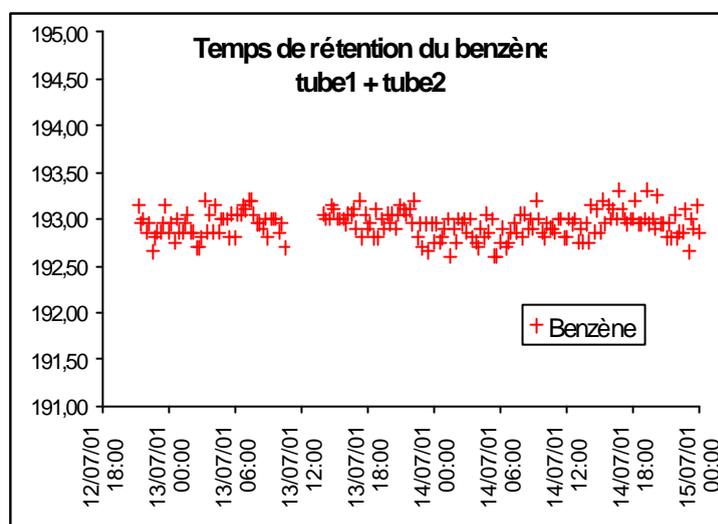
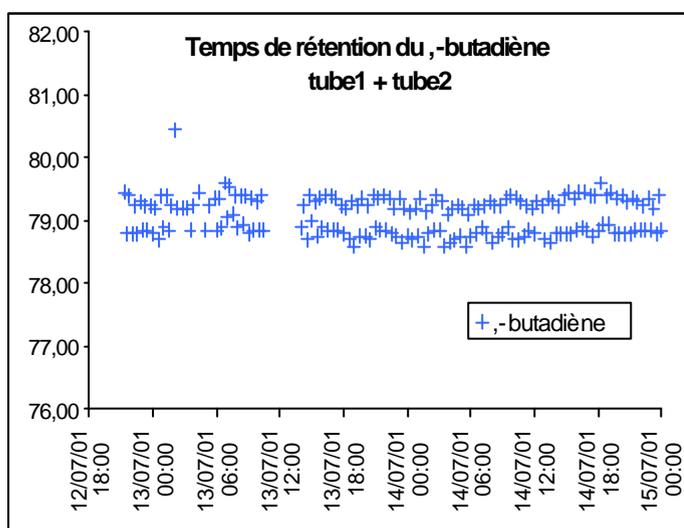
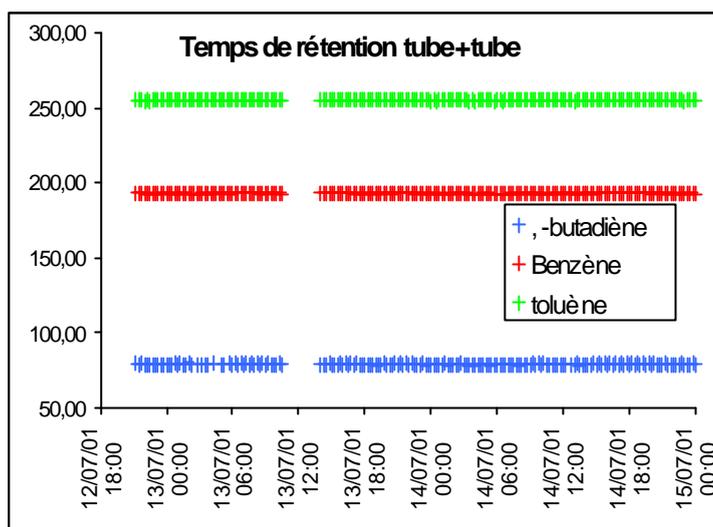


Figure 26 : courbe temps de rétention = f(temps) en vue de la validation des données

Le tableau X rassemble les paramètres d'identification automatique des pics qui ont été utilisés lors de la mise en place de l'analyseur sur le terrain.

Tableau X : Paramètres d'identification des pics chromatographiques

	Temps de rétention (s)	Delta TR (s)
1,3 butadiène	79,1	1
benzène	192,9	3
toluène	254,9	3
éthyl benzène	313	2
para+méta-xylène	318	2
ortho-xylène	334,5	3

Il est à noter que la fenêtre de reconnaissance est très étroite pour le 1,3 butadiène car ce composé est très proche d'un autre composé présent sur le chromatogramme lors d'un prélèvement d'air ambiant. Le composé de référence choisi est le toluène car il est le pic le plus intense de tous les pics détectés par l'analyseur, il est relativement isolé et est identifié correctement sans difficulté.

La reconnaissance des pics a été vérifiée pour l'ensemble des 4251 chromatogrammes d'échantillons d'air ambiant prélevés du 12/07/01 au 11/09/01, sur les deux périodes de mise en parallèle de l'analyseur VOC 71 M Environnement SA avec l'analyseur de COV spécifiques Perkin Elmer sur le site de Fives (agglomération lilloise). Il a été procédé à une modification des valeurs des temps de rétention lors de la remise en fonctionnement de l'analyseur VOC 71M Environnement SA après son arrêt, mise à part cette modification les paramètres d'identification des composés sont restés inchangés au cours de ces 7 semaines. Quelques erreurs d'identification (moins de 5) ont été relevées pour le 1,3-butadiène, elle ont été observées au début de la mise en place de l'analyseur VOC 71M Environnement SA sur le site de Fives et peuvent être imputées à la stabilisation de l'analyseur après son déplacement.

3.4 - Comparaison avec l'analyseur Perkin-Elmer

Il nous est apparu intéressant de comparer les teneurs présentes au sein d'échantillons d'air ambiant extérieur mesurées par l'analyseur VOC 71 M Environnement SA à celles délivrées par l'analyseur Perkin-Elmer. Ce dernier a fait l'objet d'une étude détaillée et d'une comparaison avec l'analyseur Chrompack dans le rapport "Analyse des composés organiques volatils en réseau" (rapport n° 2 - novembre 1994 - convention ADEME n° 262 0050). Nous avons montré que les performances de l'analyseur Perkin-Elmer convenaient à la détermination des teneurs en 31 COV d'une atmosphère urbaine y compris le 1,3 butadiène, le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, les méta, para et ortho-xylènes.

Les principales modifications apportées au Perkin-Elmer afin d'améliorer les performances analytiques sont stipulées dans le rapport "Analyse des composés organiques volatils en réseau" (convention ADEME n° 462 0046, rapport n° 3, janvier 1996).

Les performances de l'analyseur Perkin-Elmer ont été validées par référence à une campagne d'intercalibration européenne de mesure des COV réalisée en janvier 1994.

3.4.1- Description comparative de l'analyseur Perkin-Elmer.

Le principe de fonctionnement de cet appareil est voisin de celui de l'analyseur VOC 71 M Environnement SA, le tableau XI présente les différences de conception et d'utilisation des deux analyseurs.

L'analyseur Perkin-Elmer se distingue essentiellement sur les trois points suivants :

- * la préconcentration des COV est effectuée à l'aide d'un adsorbant refroidi à -30°C par effet Peltier, ce qui permet l'adsorption quantitative des COV légers tels que l'éthane, l'éthylène, l'acétylène,...
- * le prélèvement est effectué pendant 30 mn à une fréquence horaire,
- * l'analyse chromatographique est réalisée sur deux colonnes capillaires à l'aide d'un système de commutation permettant la bonne séparation des COV légers (de 1 à 5 atomes de carbone) sur l'une des colonnes et des COV lourds (6 à 9 atomes de carbone) sur l'autre.

3.4.2 - Prélèvement en parallèle

Au cours de deux périodes : la première de 3,5 semaines, du 12 juillet au 6 août 2001, la seconde de 3 semaines du 23 août au 11 septembre 2001, les analyseurs VOC 71M Environnement SA et Perkin-Elmer ont analysé l'air ambiant extérieur sur le site de Fives (agglomération lilloise) pouvant être considéré comme urbain de fond soumis à quelques influences industrielles. Les deux appareils ont été reliés à une même canne de prélèvement en acier inoxydable, de diamètre ¼ de pouce, équipée d'un filtre en acier inoxydable de 2 µm afin d'éliminer d'éventuelles poussières.

Une interruption d'un peu plus de 2 semaines a eu lieu au milieu de cette période de prélèvement en parallèle, l'analyseur a présenté une panne au niveau du détecteur dont la température, en fonctionnement normal est régulée à 140°C, et qui n'était plus régulée, par conséquent l'analyseur se mettait en alarme. Il a été nécessaire de changer le bloc de détection, cette intervention a été réalisée par la société Environnement SA.

Lors de l'exploitation des chromatogrammes obtenus à l'aide de l'analyseur VOC 71M Environnement SA, le minimum d'aire, qui a été utilisé lors de cette mise en prélèvement en parallèle, est de 10 de manière à permettre d'avoir la limite de détection la plus faible possible compte tenu du fait que les concentrations en 1,3-butadiène sur un site urbain de fond sont généralement faibles.

Tableau XI : Comparaison technique des deux analyseurs

Environnement SA	Perkin Elmer
Prélèvement	
<ul style="list-style-type: none"> • Sur cartouche (diamètre intérieur : 2,0 mm) contenant environ 40 mg d'un mélange d'adsorbants • 70 mL/min pendant 15 min, soit 1050 mL d'air prélevé. 	<ul style="list-style-type: none"> • Sur piège (diamètre intérieur de 0,8 à 2,5 mm) contenant 100 mg d'adsorbants (Carbopack+ Carbosieve SIII) refroidis à -30°C par effet Peltier • 20 mL/min pendant 30 min, soit 600 mL d'air prélevé.
Désorption-injection	
<p>-Deux étapes :</p> <ul style="list-style-type: none"> • désorption des COV de la cartouche à T=350°C pendant environ 3 min sous un flux d'azote de 1 mL/min et focalisation à température ambiante sur un piège (diamètre intérieur : 0.53 mm) contenant environ 3,5 mg d'un mélange d'adsorbants. • injection ponctuelle de la totalité de l'échantillon (pas de split) par chauffage à 350°C du piège 	<p>-Une seule étape :</p> <ul style="list-style-type: none"> • désorption et injection d'une partie de l'échantillon (utilisation d'un split, rapport de split = 3) par chauffage très rapide (40°C/s) du piège de -30°C à 350°C .
Analyse chromatographique	
Colonnes	
Silice fondue Conforme à la méthode EPA 624 13 m x 0,32 mm x 1,4 µm	Silice fondue CP Sil 5 CB : 50m x 0,32mm x 1,2µm + Plot Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄ : 50m x 0,32mm x 5µm
Programmation de température	
Colone à 32°C Chauffage rapide à 34°C Démarrage programmation 20°C/min → 120°C Chauffage rapide → 150°C (20 secondes) Pallier 150°C pendant ≈ 150 secondes Arrêt chauffage. T° colonne ramenée à 32°C	45°C (10min) 7,5°C/min → 170°C 15°C/min → 200°C (10min)
Gaz vecteur	
Azote Débit : 1 mL/min	Hélium P _{CP Sil 5 CB} = 3,20 bar P _{Al₂O₃} = 3,20 bar
Détecteur PID	Détecteur FID
Lampe : 10,6eV Débit azote : 40 mL/min Température : 140°C	H ₂ : 40 mL/min Air : 400 mL/min Température : 250°C

3.4.3 - Résultats obtenus

3.4.3.1- Courbes d'évolution avec le temps

Les mesures obtenues simultanément avec les deux analyseurs ont été comparées en les reportant sur un même graphique pour chacun des composés, des exemples de ces courbes sont rassemblées en annexe II pour une période d'une semaine. Plusieurs exemples de courbes sont présentés sur les figures 27, 28 et 29. Au vu de ces courbes, les deux appareils rendent compte de l'évolution des teneurs dans le temps de façon tout à fait voisine.

Les valeurs manquantes sur la période d'essai correspondent à des périodes d'étalonnage et à la période d'arrêt.

Les teneurs moyennes, minimales et maximales en chacun des composés, mesurées par les analyseurs sont rassemblées dans le tableau XII après validation. Il est à noter que seules les valeurs correspondant aux durées de prélèvement communes aux deux analyseurs sont prises en compte.

TABLEAU XII : Teneurs moyennes, minimales et maximales mesurées par les deux analyseurs

	Teneurs mesurées par l'analyseur VOC 71M Environnement SA ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			Teneurs mesurées par l'analyseur ATD 400+ Autosystem Perkin Elmer ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	Moyenne	Minimum	Maximum	Moyenne	Minimum	Maximum
1,3-butadiène	0,12	0,02	2,4	0,20	0,02	1,7
benzène	0,87	0,09	6,3	1,19	0,09	6,34
toluène	6,2	0,46	197	6,5	0,56	163
éthylbenzène	0,74	0,09	5,7	0,75	0,08	5,1
m+p-xylène	2,0	0,29	16,8	2,3	0,26	15,8
o-xylène	0,87	0,10	9,0	0,81	0,11	5,6

Il est à noter une bonne correspondance de manière générale entre les deux analyseurs avec cependant une valeur moyenne en 1,3-butadiène sensiblement plus faible pour l'analyseur VOC71M Environnement SA. Ceci pourrait être lié :

- aux teneurs proches de la limite de détection qui ont été mesurées (la moyenne est de l'ordre de deux fois la limite de détection de l'analyseur VOC 71M Environnement SA)
- à l'incertitude de l'intégration du pic du 1,3-butadiène se situant très près d'un pic de butène sur l'analyseur VOC 71M Environnement SA
- à la possible coélution du 1,3-butadiène avec le propyne sur l'analyseur Perkin Elmer

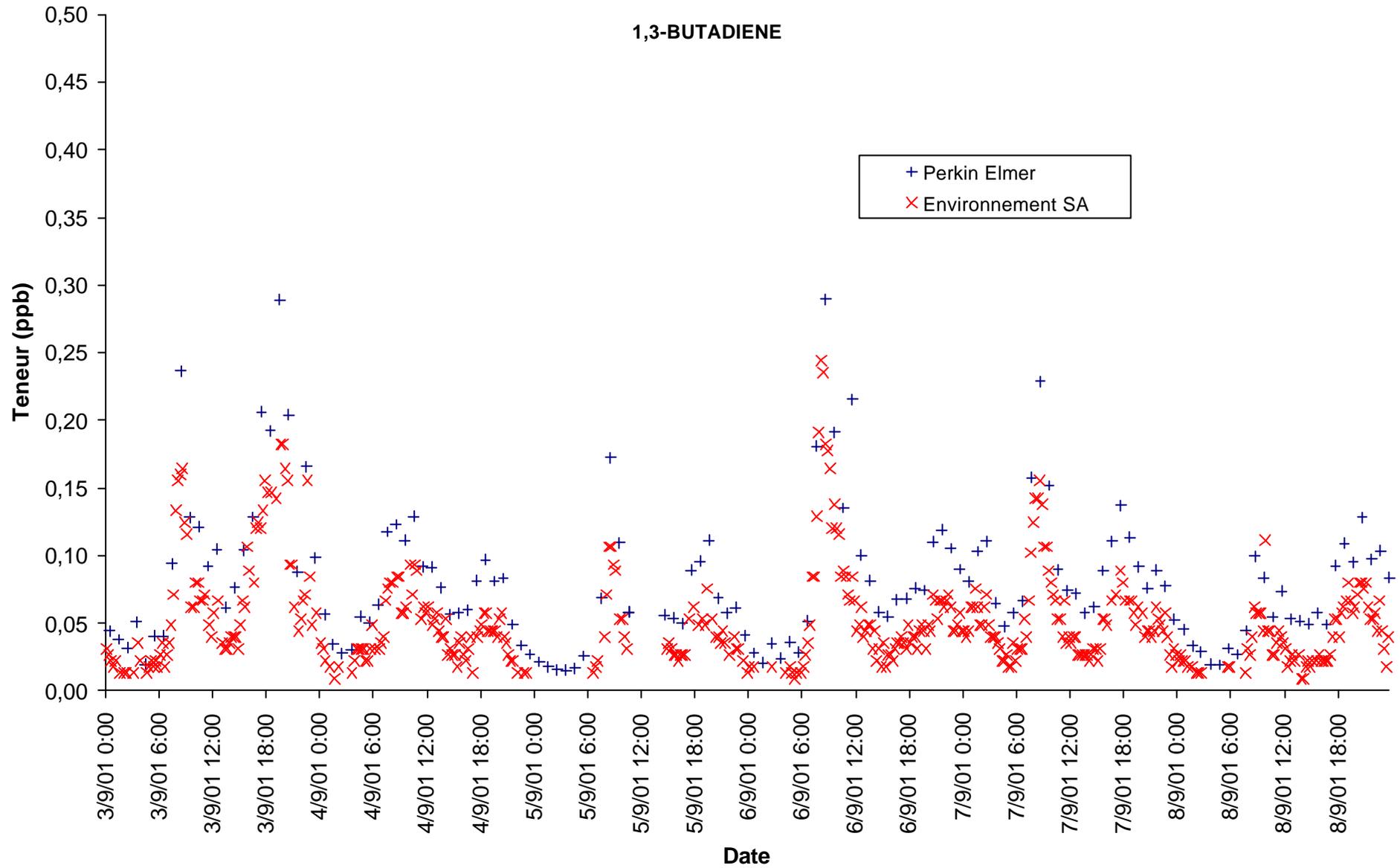


Figure 27 : Mesure de la teneur en 1,3-butadiène de l'air ambiant du 03/09/01 au 08/09/01

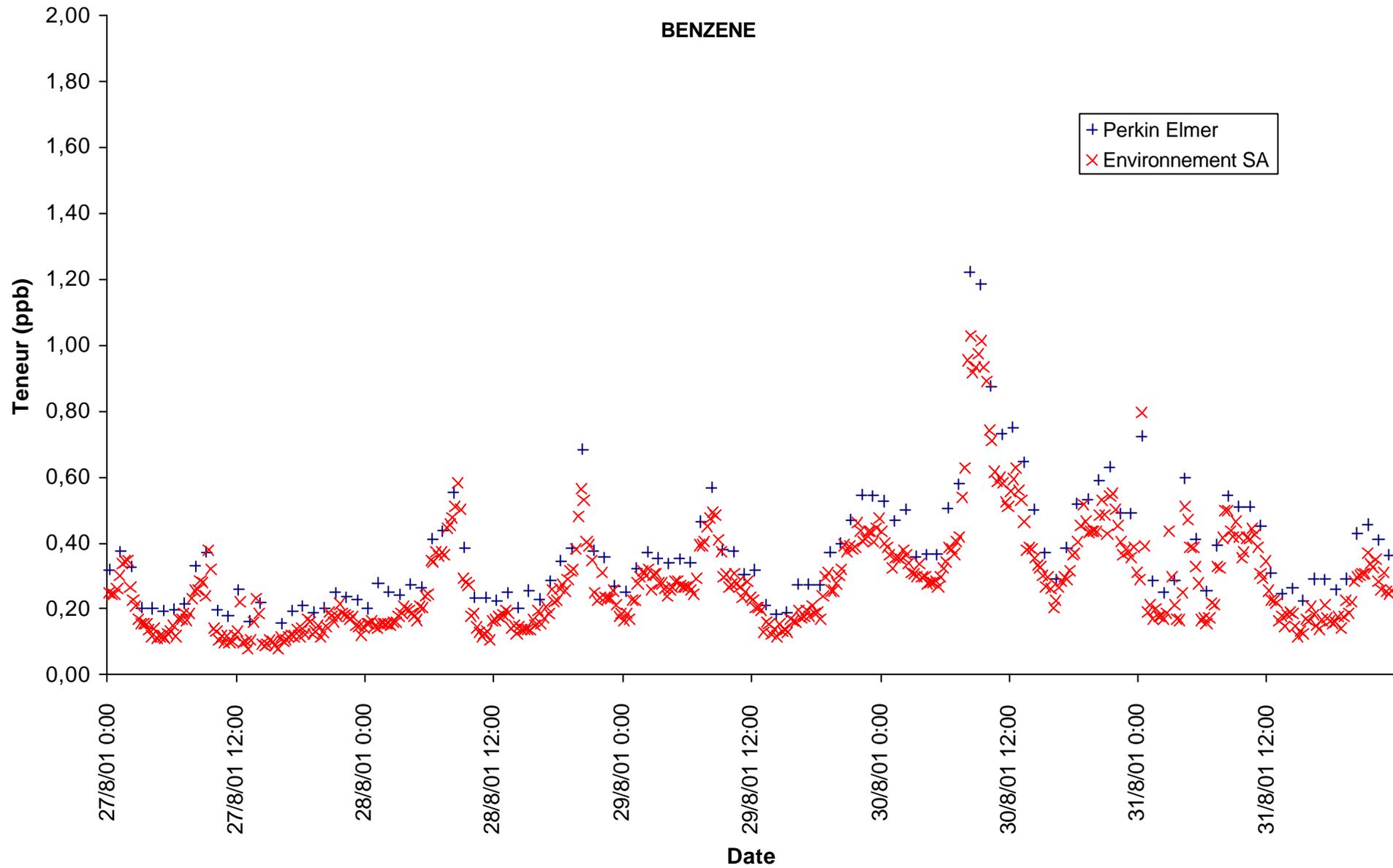


Figure 28 : Mesure de la teneur en benzène de l'air ambiant du 27/08/01 au 31/08/01

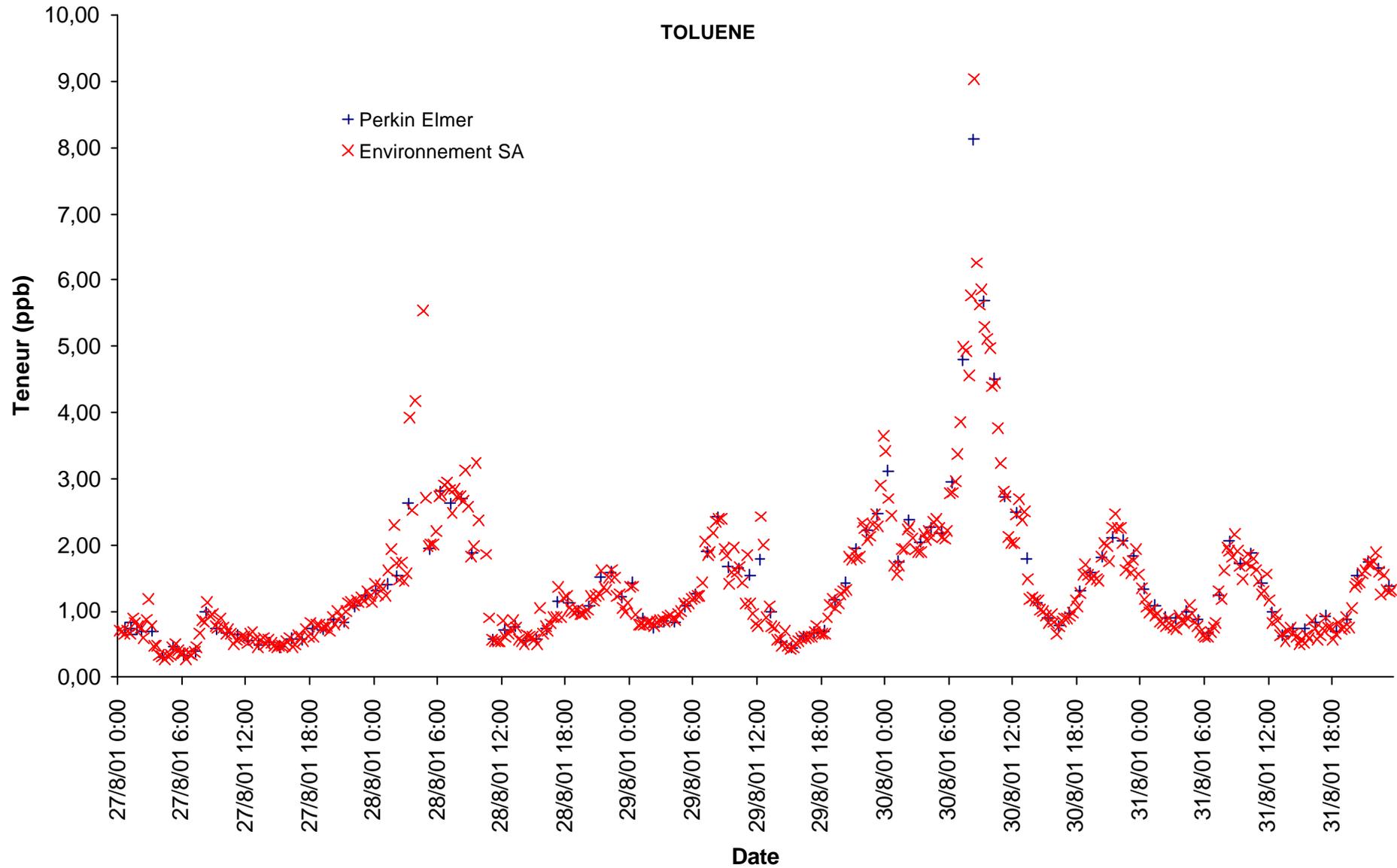


Figure 29 : Mesure de la teneur en toluène de l'air ambiant du 27/08/01 au 31/08/01

3.4.3.1.1 - Mise en évidence des pointes de pollution

L'analyseur Perkin Elmer délivre des mesures horaires correspondant à une durée de prélèvement de 30 minutes tandis que l'analyseur VOC 71M Environnement SA effectue une mesure toutes les 15 minutes correspondant à une durée de prélèvement d'un peu moins de 15 minutes.

Dans ces conditions le taux de couverture temporelle de l'analyseur Perkin Elmer est égal à 50 % tandis que celui de l'analyseur Environnement SA atteint 100 %, ce qui favorise évidemment une mise en évidence plus précise des pointes de pollution. Ce phénomène a été observé sur toute la période d'essai, un exemple est présenté sur la figure 30. Cette figure met en évidence que l'analyseur Environnement SA décrit de manière plus fine des pointes de concentration en toluène observées entre le 26 et le 30 juillet 2001.

3.4.3.1.2 - Mise en évidence de la coélution ortho-xylène/styrène

Au cours de la période de mise en place sur le site de Fives en parallèle avec l'analyseur Perkin Elmer, il a été observé sur l'analyseur Environnement SA à quelques reprises une surévaluation de la teneur en ortho-xylène. Un exemple de l'évolution des teneurs en ortho-xylène, observée au cours d'une de ces périodes, est présentée sur la figure 31. D'après l'observation des chromatogrammes obtenus à l'aide de l'analyseur Perkin Elmer, il apparaît très nettement un pic correspondant à du styrène. Le calcul de la somme des concentrations en ortho-xylène et en styrène confirme bien le fait que la surévaluation de la teneur en ortho-xylène observée sur l'analyseur VOC 71M Environnement SA provient en totalité du dosage de la somme ortho-xylène + styrène.

3.4.3.2- Corrélation entre les deux analyseurs

Les droites de régressions : teneurs mesurées par l'analyseur Perkin Elmer = f(teneurs mesurées par l'analyseur VOC 71M Environnement SA) ont été tracées pour chacun des composés.

Pour établir ces courbes, il a été nécessaire de moyenniser les deux valeurs quart horaires délivrées par l'analyseur Environnement SA correspondant aux deux prélèvements les plus proches de celui effectué par l'analyseur Perkin Elmer. Les prélèvements des deux analyseurs se chevauchent à quelques minutes près.

Les corrélations entre les deux analyseurs ont été établies à partir d'environ 1000 points sur la période du 12 juillet au 11 septembre 2001, les résultats sont présentés sur les figures 32 à 37.

Pour l'ensemble des composés les coefficients de corrélation sont de l'ordre de 0,98 sauf pour le 1,3-butadiène et l'ortho-xylène pour lesquels ils ne sont respectivement que de 0,97 et 0,91. Compte tenu des légers décalages des périodes de prélèvement prises en compte pour les deux analyseurs et de leurs différences de conception, la corrélation entre les deux appareils nous apparaît relativement bonne. La valeur plus faible du coefficient de corrélation obtenue pour le 1,3-butadiène peut s'expliquer par les faibles concentrations mesurées qui sont relativement proches de la limite de détection et pour l'ortho-xylène ce manque de corrélation est dû à la présence de points où des concentrations relativement importantes ont été détectées par l'analyseur VOC 71M environnement SA sans être détectées par l'analyseur Perkin Elmer compte tenu du fait qu'il s'agissait non pas d'ortho-xylène mais de styrène (voir § 4.3.2.1).

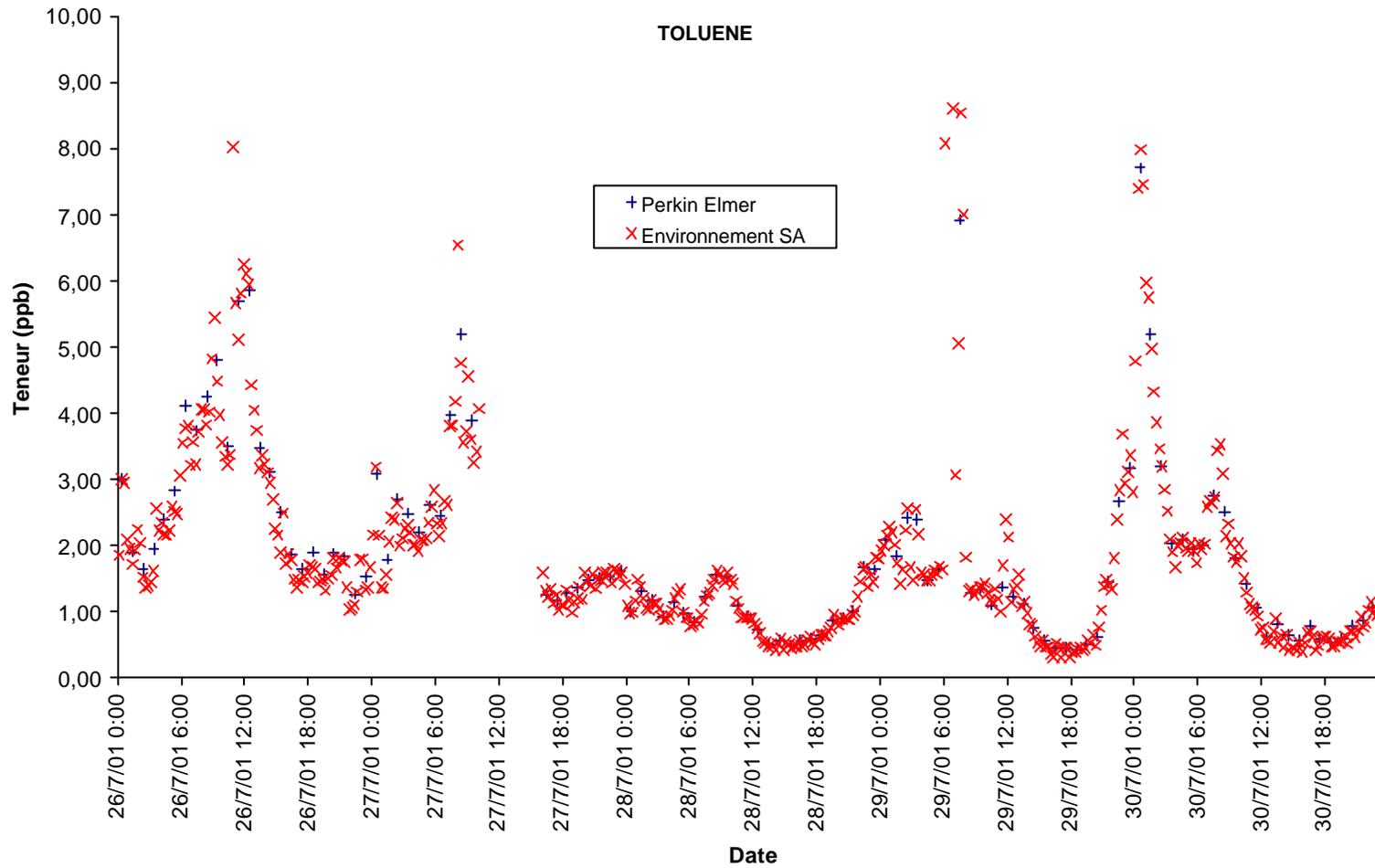


Figure 30 : Mise en évidence de pointes de pollution en toluène dans l'air ambiant du 27/07/01 au 30/07/01

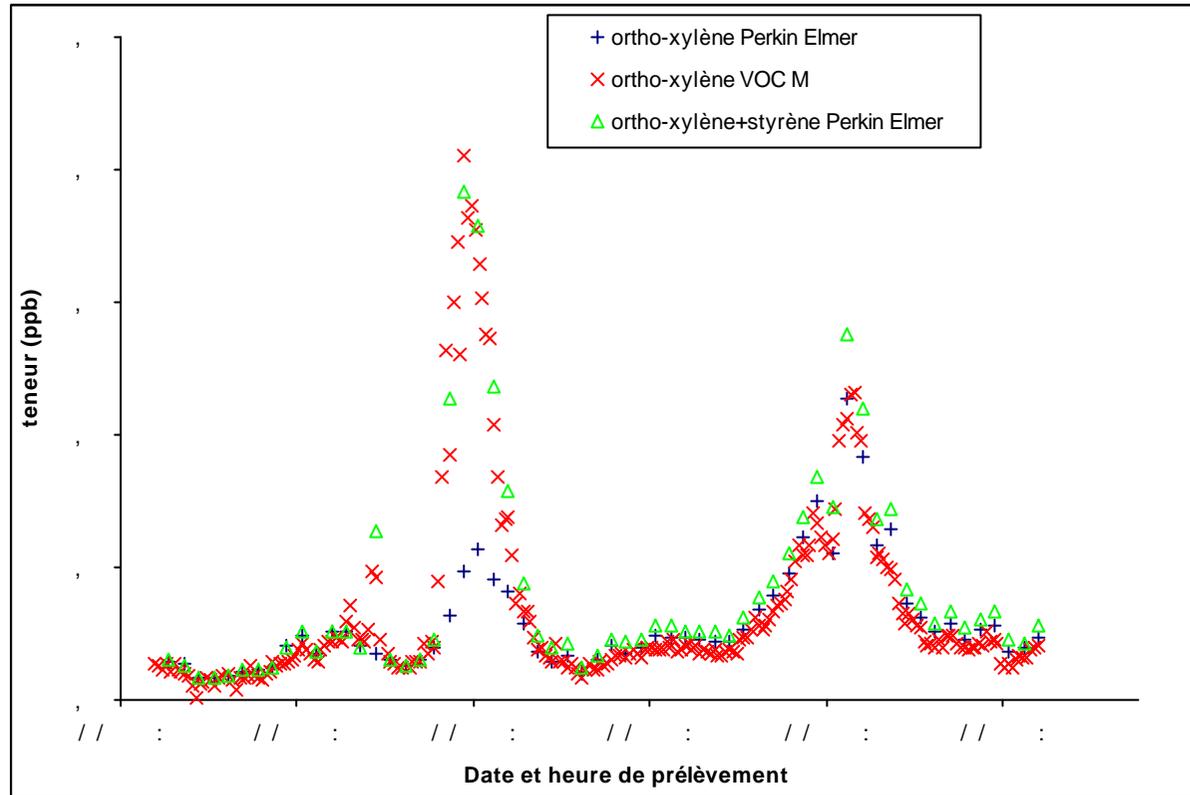


Figure 31 : Mise en évidence de la coélution ortho-xylène/styrène

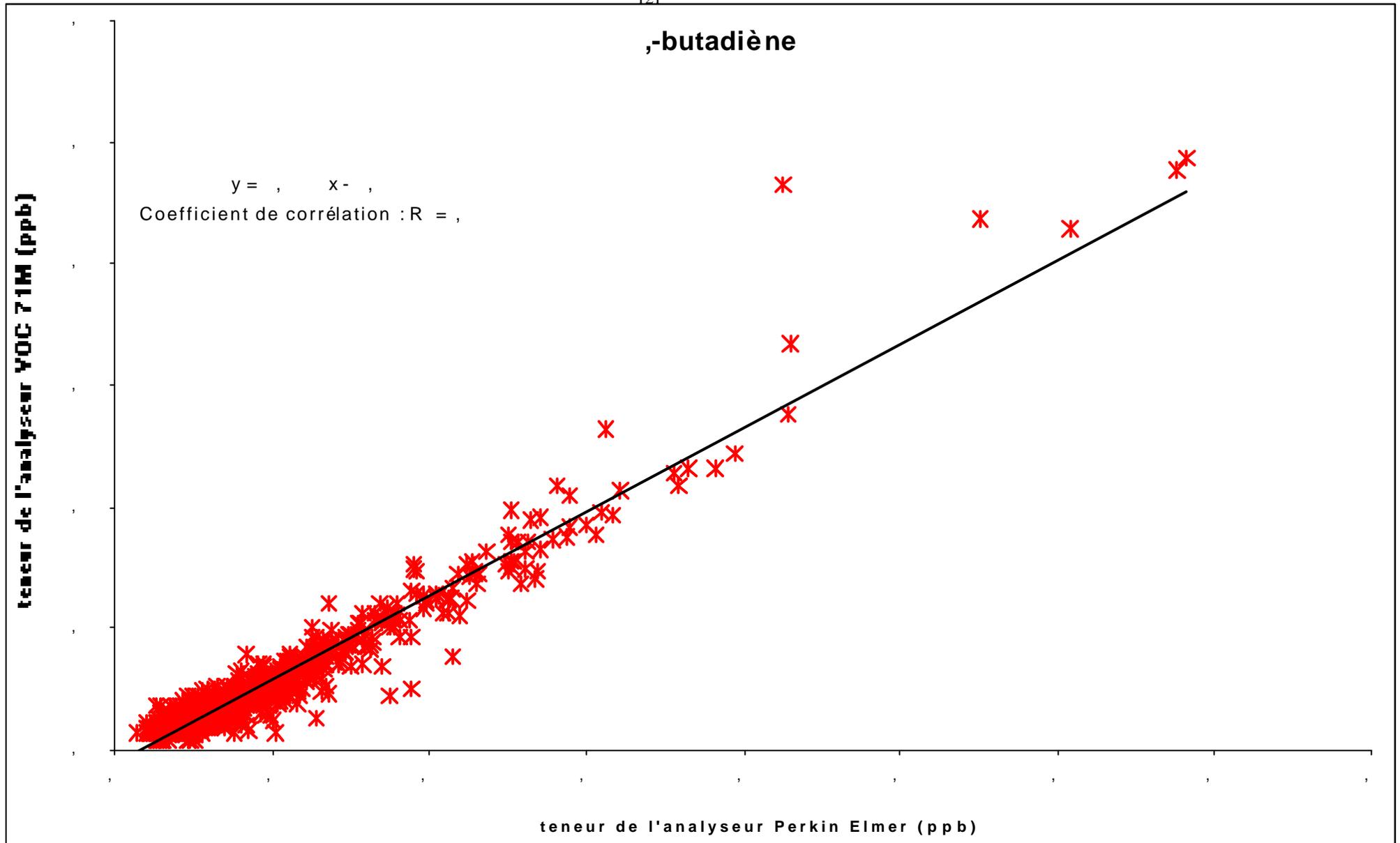


Figure 32 : Courbe de corrélation du 1,3-butadiène entre les deux analyseurs

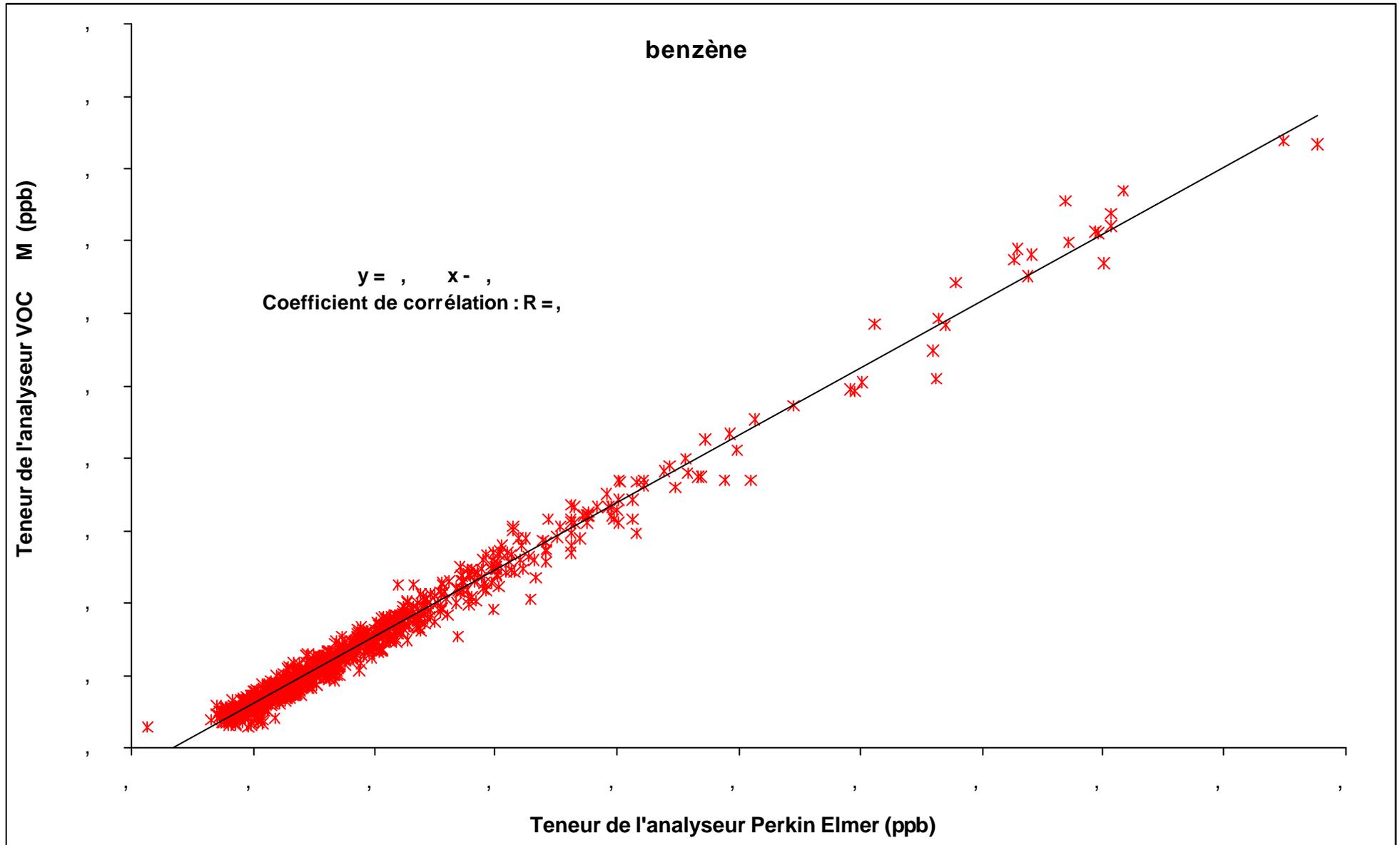


Figure 33 : Courbe de corrélation du benzène entre les deux analyseurs

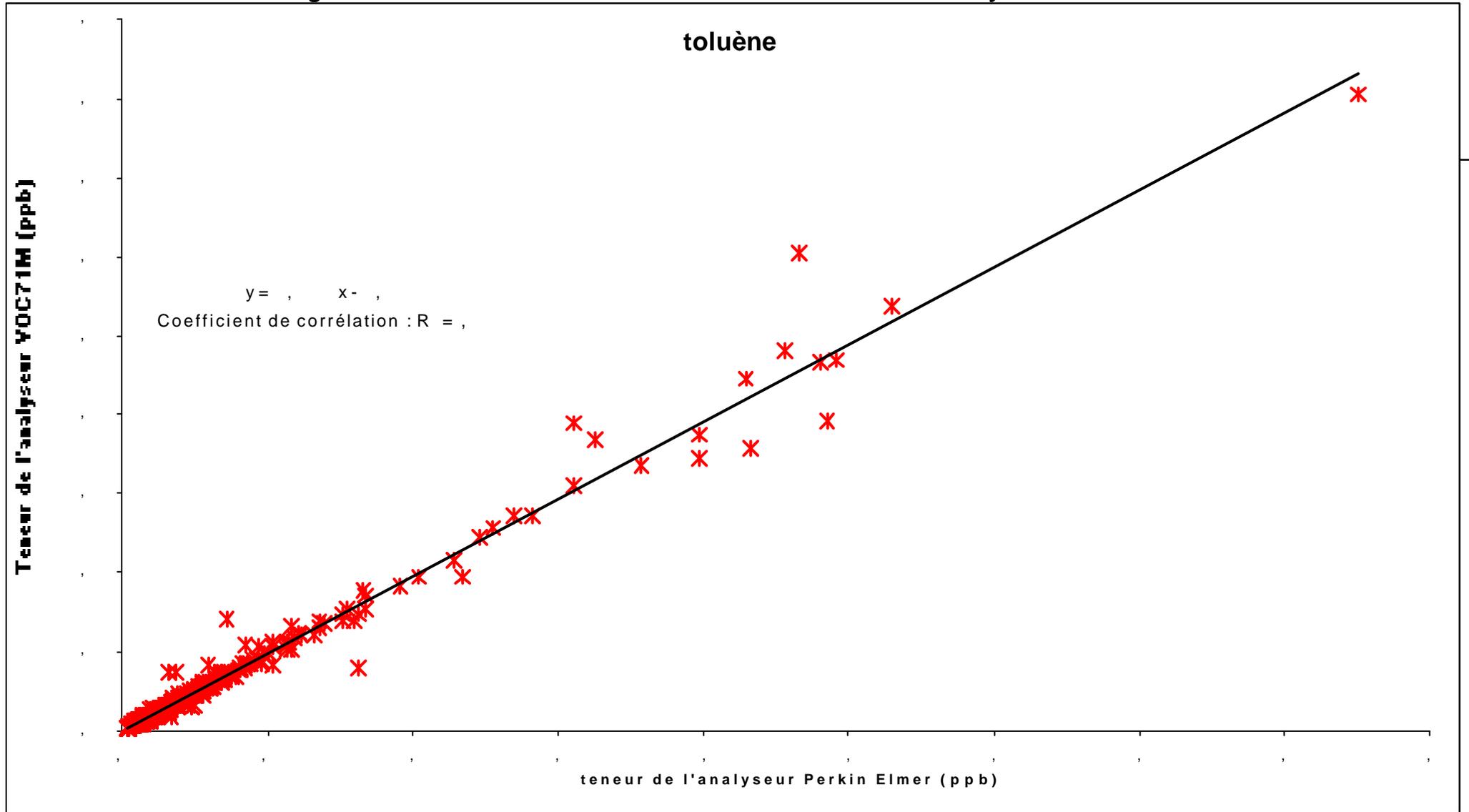


Figure 34 : Courbe de corrélation du toluène entre les deux analyseurs

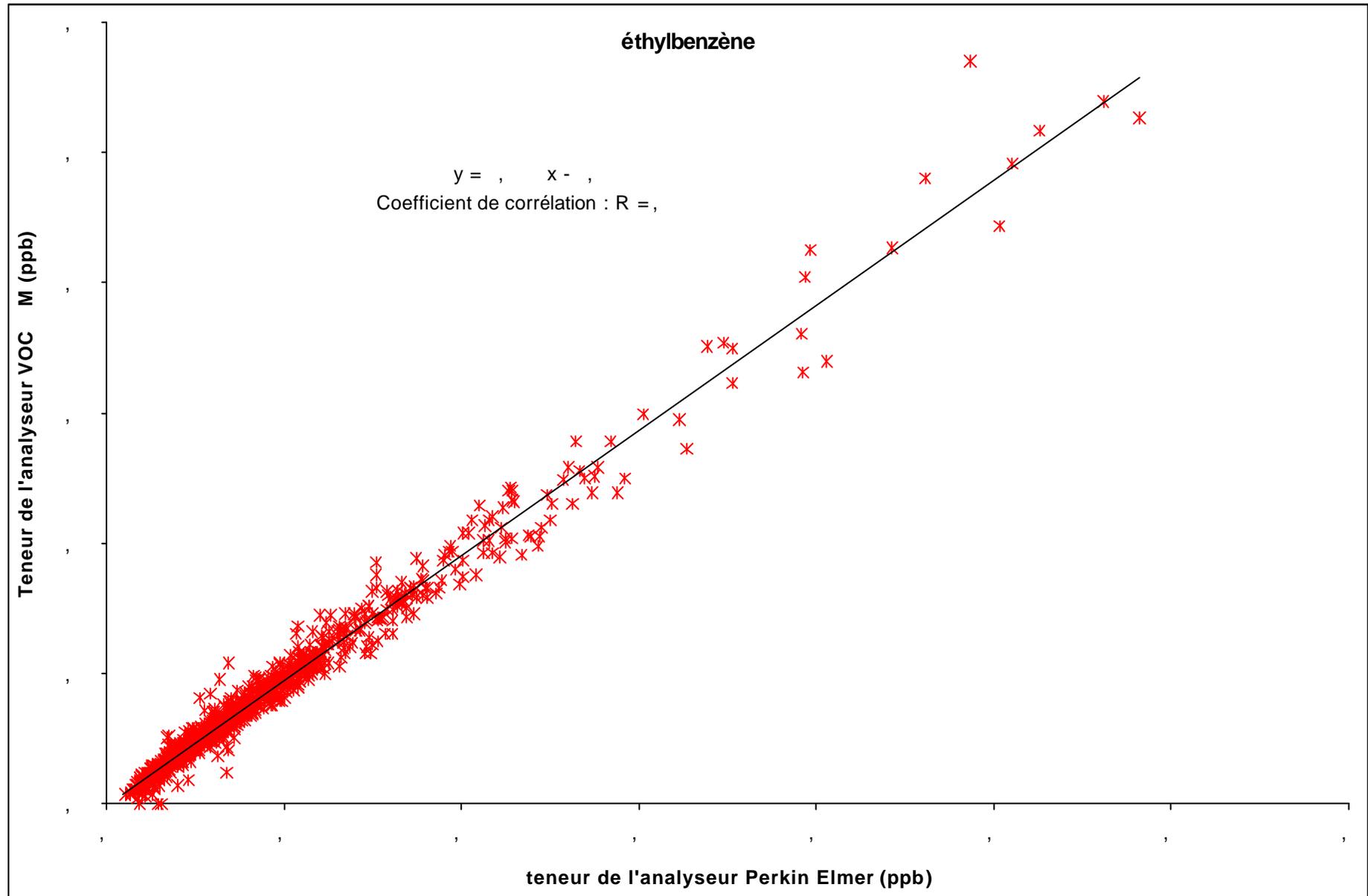


Figure 35 : Courbe de corrélation de l'éthyl benzène entre les deux analyseurs

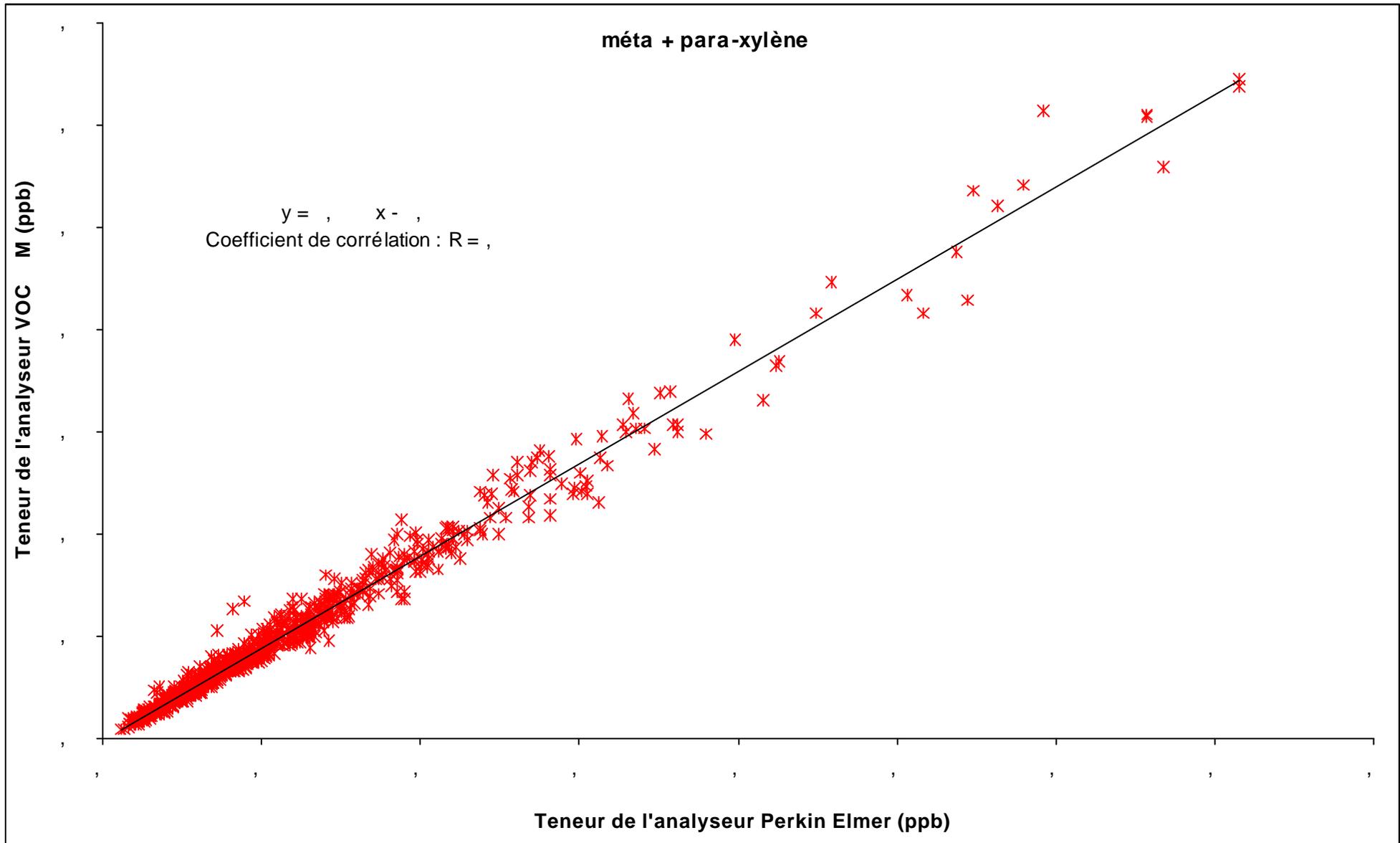


Figure 36 : Courbe de corrélation du para+méta-xylène entre les deux analyseurs

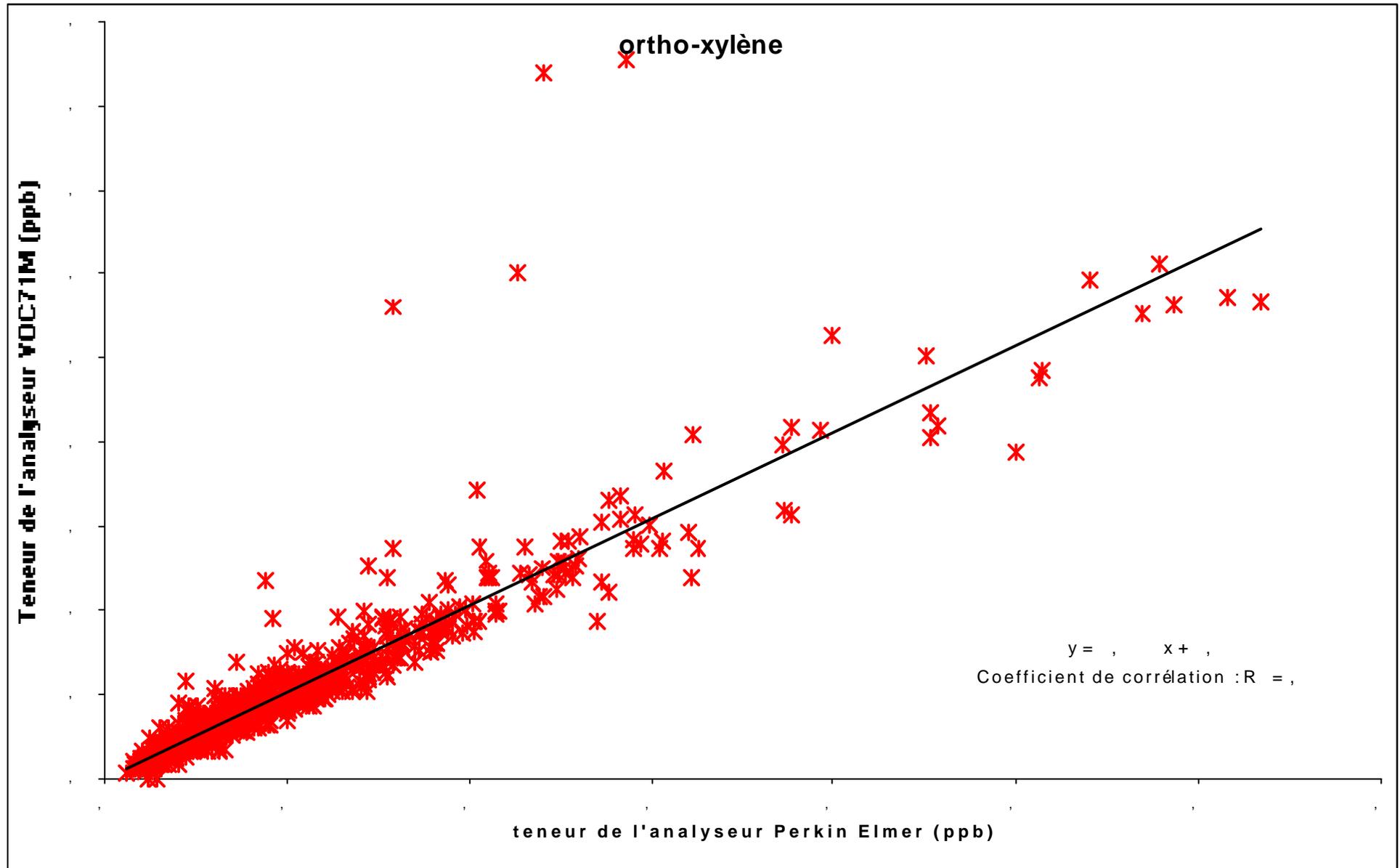


Figure 37 : Courbe de corrélation de l'ortho-xylène entre les deux analyseurs

3.5 - Conclusion

Dans le cadre de cette étude, nous avons décrit VOC 71M Environnement SA (option 1,3-butadiène) son principe de fonctionnement et notamment les modifications qui ont été apportées. Ses performances analytiques (répétabilité, reproductibilité, linéarité, limites de détection, sélectivité) ainsi que la procédure d'étalonnage ont ensuite été exposées. Enfin, nous avons reporté et exploité les résultats d'une campagne de mesure menée en parallèle avec l'analyseur VOC 71 M Environnement SA (option 1,3-butadiène) et l'analyseur de COV Perkin Elmer sur le site de Fives (agglomération lilloise) pendant 6 semaines et demi.

Pour ce qui est du fonctionnement de cet analyseur au cours des sept mois où il a été mis à notre disposition, une seule interruption du fonctionnement de deux semaines a eu lieu (interruption liée à une panne de la régulation de la température du détecteur), elle a nécessité le remplacement du bloc de détection.

Compte tenu des modifications apportées à l'analyseur et notamment en terme de température initiale de la colonne analytique qui est désormais de 32°C, il est impératif pour espérer un fonctionnement que cet analyseur soit placé dans un local climatisé.

L'élution du 1,3-butadiène, particulièrement étudié ici, apparaît au début du chromatogramme dans le 1^{er} massif de pics, plusieurs pics apparaissent de part et d'autre de celui du 1,3-butadiène ce qui rend relativement difficile son intégration avec précision.

D'après nos essais, les répétabilités des aires de pics et des temps de rétention sont bonnes. Cependant pour le 1,3-butadiène la répétabilité des temps de rétention des deux tubes confondus est sensiblement moins bonne que pour chacun des deux tubes pris séparément. En effet pour ce composé qui présente un temps de rétention court, un écart relativement important (0,6%) entre les moyennes des temps de rétention obtenues avec préconcentration sur le tube 1 et sur le tube 2 a été observé.

L'analyseur présente une bonne stabilité dans le temps au niveau des temps de rétention qui permettent l'identification automatique, par contre une différence de la valeur moyenne des temps de rétention entre les deux périodes de suivi est sensible confirmant qu'il est nécessaire lors de chaque arrêt de l'analyseur de recalibrer les fenêtres d'identification des composés visés. Pour ce qui est de la réponse du signal, une dérive a été observée pour l'ensemble des composés. Cette dérive est variable selon le détecteur et par conséquent selon la dérive plus ou moins importante du détecteur, la fréquence de l'étalonnage de l'analyseur doit être adaptée.

Pour l'ensemble des COV visés, une courbure de la réponse du détecteur est observée sur la gamme de mesure (0-200µg/m³). Les concentrations auxquelles apparaissent les phénomènes de non proportionnalité entre surface du pic détectée et concentration générée varient entre 110µg/m³ et 175µg/m³ selon les composés. Par conséquent, pour des concentrations importantes, l'utilisation d'un coefficient de réponse pour le calcul des concentrations entraîne donc une sous-évaluation de la teneur du composé visé.

Les limites de détection pratiques déterminées au cours de cette étude, de l'ordre de $0,1\mu\text{g}/\text{m}^3$, conviennent sans problème à la détermination des teneurs en BTX rencontrées en site urbain mais pour un composé comme le 1,3-butadiène elle est parfois de l'ordre de grandeur de ce qui peut être observé sur un site urbain de fond.

En ce qui concerne les coélutions, avec le 1, 3-butadiène, un alcane ramifié en C4 ou C5 (qu'il n'est pas possible d'identifier avec précision) interfère, cet interférent n'est que peu sensible. Les butènes présentent des temps de rétention très proches de celui du 1,3-butadiène et peuvent être une source d'erreur d'identification. Des cas de coélutions avec le benzène, le toluène, le méta+para-xylène et l'ortho-xylène ont été mis en évidence. Cependant compte tenu de la spécificité du détecteur PID, la réponse des composés susceptibles d'interférer avec les BTEX est sensiblement inférieure à la réponse des BTEX sauf pour le styrène coélué avec l'ortho-xylène.

La comparaison des résultats délivrés parallèlement par les deux analyseurs Environnement SA et Perkin Elmer au cours d'une campagne de mesures sur le site de Fives a permis de mettre en évidence une bonne correspondance de manière générale entre les deux analyseurs avec cependant une valeur moyenne en 1,3-butadiène sensiblement plus faible pour l'analyseur VOC71M Environnement SA ainsi qu'une bonne sensibilité de l'analyseur VOC 71M Environnement SA vis à vis des pointes de pollution.

La bonne stabilité des temps de rétention observée au cours des six semaines et demi de campagne n'a nécessité aucune modification des paramètres d'identification des composés, il a simplement été nécessaire de procéder à une modification des valeurs des temps de rétention lors de la remise en fonctionnement de l'analyseur VOC 71M Environnement SA après son arrêt. Seules quelques erreurs d'identification ont été relevées pour le 1,3-butadiène.

Pour l'ensemble des composés, les coefficients de corrélation sont de l'ordre de 0,98 sauf pour le 1,3-butadiène et l'ortho-xylène pour lesquels ils ne sont respectivement que de 0,97 et 0,91. Compte tenu des légers décalages des périodes de prélèvement prises en compte pour les deux analyseurs et de leurs différences de conception, la corrélation entre les deux appareils nous apparaît relativement bonne. La valeur plus faible du coefficient de corrélation obtenue pour le 1,3-butadiène peut s'expliquer par les faibles concentrations mesurées qui sont relativement proches de la limite de détection et pour l'ortho-xylène ce manque de corrélation est du à la présence de styrène (composés coélué avec l'ortho-xylène).

4 - Remerciements

Nous tenons à remercier l'équipe de l' AREMA-LM qui nous a permis de tester dans de bonnes conditions l'analyseur en situation réelle dans la station de mesure de Fives.

ANNEXE I

PROGRAMME DU STAGE BTX

PROGRAMME DU STAGE BTX

PREMIERE JOURNEE

Cours de 9h00 à 10h30 et de 10h45 à 12h15 par J.C. GALLOO (EMD)

Initiation à la chromatographie gazeuse

- But et principe
- Appareillage : injecteur, colonne, détecteur
- Analyse qualitative et quantitative
- Application à l'analyse des COV

Travaux pratiques de 14h00 à 18h00 par T.LEONARDIS (EMD)

Initiation pratique à la chromatographie gazeuse

- Présentation d'un chromatographe en phase gazeuse
- Analyse qualitative
- Analyse quantitative
- Analyse d'un échantillon inconnu
- Influence de la température de colonne et du débit de gaz vecteur sur les paramètres de rétention

PROGRAMME DU STAGE BTX

DEUXIEME JOURNEE

Cours de 9h00 à 10h30 et de 10h45 à 12h15 par N LOCOGE (EMD)

L'analyseur BTX

- Description détaillée de l'analyseur
- Principe de fonctionnement : présentation des différentes étapes et commentaires du chronogramme
- Conditions de traitement et d'exploitation des données
- Résultat de l'analyse chromatographique avec présentation de chromatogrammes d'étalon et d'air ambiant
- Analyse qualitative :
 - Etude de la répétabilité des temps de rétention
 - Etude de la stabilité des temps de rétention
 - Présentation des différentes coélutions
 - Identification automatique des composés
- Analyse quantitative
 - Etude de la répétabilité des surface de pics
 - Etude de la stabilité des surface de pics
 - Etude de la linéarité de l'analyseur
 - Présentation de la procédure d'étalonnage
 - Présentation des limites de détection avec analyse d'un échantillon d'air zéro et détermination des limites de détection pratiques
- Essais sur le terrain avec application en réseau et allure de l'évolution des teneurs, reconnaissance des pics chromatographiques, problèmes d'identification rencontrés et étude des corrélations avec les teneurs en BTEX mesurées à l'aide de l'analyseur de COV spécifiques Perkin Elmer

Travaux pratiques de 14h00 à 18h00 par N.LOCOGE et T.LEONARDIS (EMD)

Travaux pratiques concernant l'analyseur BTX

- Présentation pratique de l'analyseur
- Présentation des différentes étapes de fonctionnement de l'analyseur
- Mesure et réglage du débit d'échantillonnage
- Etalonnage, introduction des différents coefficients de réponse
- Analyse d'un échantillon d'air zéro et étude de l'effet mémoire
- Analyse d'un échantillon d'air ambiant
- Réponse de quelques composés interférents avec les BTEX

PROGRAMME DU STAGE BTX

TROISIEME JOURNEE

Cours de 9h00 à 10h30 par Y.GODET et D.GUILLARD (INERIS)

L'analyseur BTX

Présentation des résultats de l'évaluation

Discussion de 10h45 à 12h15 entre les stagiaires et l'ensemble des intervenants

ANNEXE II

**EXEMPLE D'EVOLUTION COMPAREE DES TENEURS
EN 1,3-BUTADIENE ET EN BTEX
PAR LES ANALYSEURS VOC 71M ENVIRONNEMENT SA
ET PERKIN ELMER
DU 27 AOUT AU 2 SEPTEMBRE 2001 SUR LE SITE DE FIVES**

