

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

ETUDE n°8

**ETUDE DES ANALYSEURS DE COV Chromato-Sud
et HCNM Syntech-Spectras**

**Nadine LOCOGE, Jean-Claude GALLOO
avec la collaboration technique de Thierry LEONARDIS**

S O M M A I R E

RESUME	3
NOTE DE SYNTHÈSE SUR L'ANALYSE DES HYDROCARBURES NON METHANQUES	7
1 – ETUDE DE L'ANALYSEUR DE COV CHROMATO-SUD	9
1.1 – INTRODUCTION.....	9
1.2 – PRÉSENTATION DE L'ANALYSEUR	9
1.2.1 – Le module Chromatrap C2-C5.....	9
1.2.1.1- Description.....	9
1.2.1.2- Fonctionnement.....	12
1.2.2 – Le module AirmoVOC C6-C10.....	17
1.2.2.1 - Description.....	17
1.2.2.2 - Fonctionnement.....	19
1.3 – ÉTUDE DE LA FAISABILITÉ DE L'UTILISATION DE CO₂	22
1.3.1 – Consommation de CO ₂ avec piège non isolé	22
1.3.2 – Consommation de CO ₂ avec piège isolé.....	22
1.4 – CONCLUSION PROVISOIRE.....	23
2 – ETUDE DE L'ANALYSEUR DE HCNM SYNTECH SPECTRAS	23
2.1 – INTRODUCTION.....	23
2.2 – PRÉSENTATION DE L'ANALYSEUR	23
2.2.1 – Description	23
2.2.2 – Principe de fonctionnement	26
2.3 – ÉTALONNAGE ET TESTS DE L'ANALYSEUR	31
2.3.1– Analyse du blanc	31
2.3.2 – Etalonnage.....	31
2.3.3 – Suivi de la stabilité de l'analyseur	32
2.3.4 – Etude de la linéarité	33
2.3.5 – Limites de détection de l'analyseur	33
2.3.6 – Réponse de l'analyseur à différents hydrocarbures.....	37
2.3.6.1 – Réponse de l'analyseur à différents hydrocarbures légers	38
2.3.6.2 – Réponse de l'analyseur à différents hydrocarbures lourds.....	40

2.4 – COMPARAISON AVEC L'ANALYSEUR PERKIN ELMER SUR LE SITE DE FIVES	43
2.4.1 - Description de l'analyseur Perkin Elmer	44
2.4.2 - Conditions de prélèvement	46
2.4.3 - Résultats obtenus.....	46
2.4.3.1 - Courbes d'évolution dans le temps.....	46
2.4.3.2 Corrélation entre les deux analyseurs	50
2.4.3.3 Détermination des rapports teneur en COV spécifique / teneur en HCnM	62
2.5 – CONCLUSION	67
2.6 – REMERCIEMENTS.....	70

RESUME de l'étude n°8 du rapport d'activités de l'EMD 2001

Etude suivie par : Nadine Locoge

Tel : 03 27 71 26 19

ETUDE DES ANALYSEURS DE COV Chromato-Sud et HCNM Syntech Spectras

1 - L'analyseur de COV Chromato-Sud

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 de tester les performances de l'analyseur de COV AirM ozone fabriqué par la société Chromato-Sud. L'étude de la faisabilité de mise en place de cet analyseur sur site dans un réseau de surveillance de la qualité de l'air a été testée notamment concernant son autonomie lors de l'utilisation de bouteilles de CO₂ nécessaire au refroidissement du module assurant le dosage des composés légers.

Nous avons décrit l'analyseur AirM ozone Chromato-Sud, exposé son fonctionnement.

En ce qui concerne les tests menés, la première difficulté rencontrée a été de synchroniser les deux modules de manière à avoir un prélèvement de 10 minutes toutes les 1/2 heures de manière simultanée.

Cette modification de la durée de prélèvement à 10 minutes (initialement 3 minutes) a eu pour conséquence directe une augmentation de la consommation du fluide permettant de maintenir le piège de préconcentration des COV légers à une température subambiante pendant ces dix minutes de prélèvement. Il a été constaté une consommation totale de la bouteille de CO₂ en 12 heures, ceci indique donc l'impossibilité d'installer un tel outil pour une surveillance continue des COV précurseurs de l'ozone

Après modification du piège et isolation de ce dernier, le même type de test que précédemment a été conduit et il a été constaté une autonomie de 75 heures avec une bouteille de CO₂ contenant une charge de 25kg. Ceci indique qu'un changement de bouteille doit être effectué tous les 3 jours, une telle fréquence de renouvellement des bouteilles ne peut pas être envisagée dans un réseau.

Compte tenu de ces résultats, les essais prévus dans le cadre du LCSQA reprendront après modification et optimisation du module Chromatrap.

2 - L'analyseur d'HCnM Syntech Spectras

Le second volet de cette étude a pour objectif de tester l'analyseur Syntech Spectras GC855-série114M/TNMHC. En effet, il est apparu récemment sur le marché, développé par la société Synspech et commercialisé en France par la société Néréides, un nouveau type d'analyseur permettant le dosage spécifique de la totalité des HCnM.

Son principe est radicalement différent de celui qui est actuellement utilisé par l'ensemble des autres analyseurs de type HCT/HcNm.

Nous avons donc exposé son fonctionnement puis étudié quelque unes de ses performances analytiques. L'analyseur a ensuite été mis en situation réelle de prélèvement atmosphérique parallèlement à l'analyseur de COV spécifiques Perkin Elmer pendant trois semaines et demi.

L'analyseur Syntech Spectras GC855-série114M/TNMHC est un analyseur automatique d'hydrocarbures méthanique (CH₄) et non méthaniques (HcNm) permettant la mesure des faibles teneurs en HcNm telles que celles rencontrées dans l'air ambiant.

Le principe de fonctionnement de l'analyseur permet une mesure spécifique des HcNm à la différence des autres analyseurs sur le marché qui réalisent une mesure différentielle des HcNm. La mesure des hydrocarbures non méthaniques est séquentielle et s'effectue de la manière suivante : un tube contenant un adsorbant permet la rétention des HcNm et le passage du méthane, la mesure des HcNm est ensuite possible par chauffage de ce tube et thermodesorption des HcNm puis quantification par le détecteur FID.

Pour ce qui est du fonctionnement de cet analyseur au cours des cinq mois où il a été mis à notre disposition, plusieurs interruptions ont eu lieu. Dans un premier temps, le 26/04/01, les teneurs en HcNm délivrées par l'analyseur Syntech Spectras étaient très importantes (plusieurs ppmC) et sans commune mesure avec celles délivrées par l'analyseur Perkin Elmer. L'analyseur a donc été rapatrié sur le site de l'Ecole des Mines de Douai et la société Syntech est intervenue le 18/05/01 afin de changer le piège de préconcentration et le bloc Peltier se trouvant autour. Dans un second temps, l'analyseur Syntech Spectras a été de nouveau installé sur le site de Fives (à partir du 23/05/01) et l'analyseur d'HcNm et l'ATD 400 + Autosystem Perkin Elmer ont analysé l'air ambiant extérieur en parallèle sur le site de Fives. Cette mesure en parallèle a duré trois semaines et demi, puisqu'en date du 17/06/01, un arrêt de l'analyseur d'HcNm occasionné par une panne du système informatique (carte mère) a entraîné sa réexpédition chez le constructeur. En dernier lieu, à la suite de son rapatriement en octobre 2001 à l'EMD, il a été constaté un défaut de fonctionnement du Peltier (puisque la température de consigne de 10°C ne peut plus être atteinte) et par conséquent une intervention de la société Syntech est prévue.

L'analyse du blanc de l'analyseur en ce qui concerne la teneur en HcNm a mis en évidence le fait que cette valeur du blanc semble être assez largement dépendante du piège (avec un premier piège : 80ppbC, avec le second piège qui a du être mis en place, dans les mêmes conditions de fonctionnement que précédemment, environ 20ppbC). Il est donc impératif que l'utilisateur dispose d'une source d'air zéro de très bonne qualité et très fiable puisque cette valeur du blanc sera primordiale lors de l'étalonnage.

La limite de détection en HcNm établie à l'aide de cette technique : 7ppbC, est particulièrement faible comparativement à ce qui est obtenu avec les analyseurs traditionnels d'HcNm reposant sur une mesure différentielle des teneurs en hydrocarbures totaux et en méthane et qui est de l'ordre de 50ppbC.

Compte tenu de cette faible limite de détection, il est impératif de prendre en compte la valeur du blanc pour réaliser un étalonnage correct de l'outil. Dans un premier temps, le logiciel dont nous disposons ne permettait pas de prendre en compte cette valeur de blanc lors de l'étalonnage et par conséquent même lors de l'analyse d'échantillons très peu concentrés une valeur en HCnM de l'ordre de grandeur de la valeur du blanc était détectée. Il a donc été demandé au constructeur de modifier la procédure d'étalonnage, ce qui a été réalisé et la procédure est présentée.

D'après les essais réalisés du 16 février au 17 juin 2001, l'analyseur Syntech Spectras GC855-série114M/TNMHC présente une réponse stable. Il est cependant important de noter que le changement de piège qui a dû être réalisé a entraîné une modification de la réponse de l'analyseur et par conséquent un décalage des courbes de suivi. Il est donc important de signaler que tout changement de piège doit s'accompagner d'un étalonnage complet de l'analyseur.

Une bonne linéarité de la réponse en HCnM a été observée dans le domaine des concentrations atmosphériques habituellement rencontrées.

La réponse de l'analyseur lors de l'analyse de mélanges gazeux contenant des composés légers met en évidence que la présence d'un composé léger tel que l'éthane assez faiblement retenu par les adsorbants, n'entraîne pas d'augmentation de la teneur en méthane mesurée par l'analyseur et donc que la rétention de ce composé est bonne et que la détermination de la teneur en éthane présente une bonne concordance par rapport à la teneur nominale de ce mélange gazeux. Par contre, il apparaît que la teneur en éthylène mesurée par l'analyseur est toujours sous-évaluée (de l'ordre de -26%) mais il faut savoir que ce composé est l'un des deux composés légers les plus difficiles à retenir (le second étant l'acétylène) ce qui est acceptable. On peut cependant craindre qu'environ 25% de la teneur en éthylène ne soit pas retenue quantitativement par l'adsorbant et soit par conséquent mesurée comme étant du méthane, mais en général la teneur en éthylène de l'air ambiant est négligeable par rapport à celle de méthane.

Lors de l'analyse d'un mélange gazeux contenant des composés lourds (de 6 à 9 atomes de carbone), il apparaît que la teneur mesurée par l'analyseur est de manière générale un peu surévaluée par rapport à la teneur nominale mais les écarts sont tout à fait acceptables (inférieurs ou égaux à 10%) ce qui indique que l'ensemble des COV même les plus lourds sont correctement désorbés du piège et correctement détectés par le FID avec une bonne proportionnalité de la réponse des différents hydrocarbures par rapport au nombre d'atomes de carbone dont ils sont composés.

La comparaison des résultats délivrés parallèlement par les analyseurs Perkin Elmer et Syntech Spectras au cours d'une campagne de mesure sur le site de Fives (site urbain de fond soumis à des influences industrielles) a permis de mettre en évidence les avantages et les inconvénients de l'analyseur GC855-série114M/TNMHC.

Le mode de fonctionnement de l'analyseur permet l'analyse du méthane (composé faisant partie de la liste des précurseurs d'ozone) et des hydrocarbures non méthaniques.

Lors de l'analyse des échantillons d'air ambiant, il apparaît que les deux analyseurs rendent compte de l'évolution de la teneur en HCnM dans le temps de manière

comparable avec cependant une sous-estimation de la teneur déterminée par l'analyseur Perkin Elmer qui est liée au fait que seuls 31 COV spécifiques ont été quantifiés.

Il apparaît au cours de la période de mise en parallèle des deux analyseurs que les moyennes et médiane de la somme des 31 COV dosés spécifiquement par l'analyseur Perkin Elmer sont respectivement 0,059ppmC et 0,039ppmC. Il est indispensable de noter que ces valeurs sont particulièrement faibles et de l'ordre de grandeur de la limite de détection (50ppbC) des analyseurs traditionnels d'HCnM reposant sur le principe de la mesure différentielle des teneurs en HCT en méthane pour le dosage des HCnM. La très faible limite de détection (7ppbC) en HCnM atteinte avec l'analyseur GC855-série114M/TNMHC Syntech Spectras permet de n'observer aucune valeur inférieure à sa limite de détection même au cours de la nuit sur un site urbain de fond.

La couverture temporelle de l'analyseur Syntech Spectras (4 prélèvements ponctuels par quart d'heure) apparaît plus représentative que celle de l'analyseur Perkin Elmer (1 prélèvement continu de 30 minutes en continu par heure), et la mise en évidence des pointes de pollution est plus accentuée.

Les niveaux de pollution détectés à l'aide de l'analyseur Syntech Spectras sont plus importants, liés d'une part à une dynamique de réponse plus grande et d'autre part par le fait que l'analyseur Syntech Spectras mesure l'ensemble des hydrocarbures non méthaniques alors que l'analyseur Perkin Elmer ne mesure que 31 COV spécifiquement qui représentent en grande partie mais pas totalement les HCnM.

Les corrélations sont relativement bonnes pour l'ensemble des composés avec des valeurs maximales atteignant 0,89 pour le propane et l'isopentane et des valeurs minimales de l'ordre de 0,5 pour des composés minoritaires tels que le 1-hexène ou l'isooctane. Un coefficient de corrélation très bon est obtenu pour la somme des 31 COV, il est de 0,89

Les rapports moyens entre chacun des 31 COV et la teneur en HCnM ont été calculés ainsi que les coefficients de corrélation correspondants afin d'évaluer la dispersion de ces rapports. Il apparaît que pour des composés, tels que le benzène, émis de manière relativement constante dans le temps par une seule source de pollution (combustion automobile), le rapport COV spécifique/HCnM variera de manière moins importante que pour des composés, tels que le toluène qui, sur le site de mesure, sont émis de manière très ponctuelle et variable dans le temps du fait de la proximité d'une source d'émission industrielle.

Cependant même pour le benzène, l'un des COV spécifiques présentant la dispersion la plus faible, le rapport COV spécifique/HCnM peut varier dans une gamme relativement large (de 0,00572 à 0,0484 soit d'un facteur 8). Dans ces conditions, il n'est pas envisageable de déduire la teneur horaire en un COV spécifique de la mesure des HCnM avec une incertitude raisonnable.

Note de synthèse sur l'analyse des Hydrocarbures non Méthanique (HCnM)

Etude LCSQA 2001 n° 8 menée à l'EMD

Responsable de l'étude : Nadine Locoge - ☎ 03 27 71 26 19

De manière générale, Il existe deux types d'analyseurs d'HCnM différents reposant sur deux principes de mesure des HCnM différents :

- Le premier type d'analyseurs «traditionnels» sont ceux qui sont à l'heure actuelle en place dans l'ensemble des réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Leur principe de détermination de la teneur en HCnM est la mesure différentielle des teneurs en Hydrocarbures totaux (HCT) et en méthane (CH₄). Deux de ces analyseurs ont été testés à l'EMD (l'analyseur HC51M Environnement SA et l'analyseur HCNM 2000 Seres).
- Le second type d'analyseurs très récemment apparu sur le marché (fabriqué par la société Syntech Spectras) est un analyseur permettant une mesure spécifique des HCnM à la différence des autres analyseurs. Le principe de mesure des hydrocarbures non méthaniques est séquentielle et s'effectue de la manière suivante : un tube contenant un adsorbant retient, lors de l'échantillonnage de l'air, tous les hydrocarbures sauf le méthane qui est quantifié par le détecteur FID. Trois échantillonnages successifs permettent de quantifier à trois reprises la teneur en méthane de l'air ambiant. La mesure des HCnM spécifiquement est ensuite possible par chauffage de ce tube, entraînant la thermodésorption des HCnM, l'injection puis la quantification par le détecteur FID.

Les performances de l'analyseur Syntech Spectras en terme de limite de détection (7ppbC) sont nettement meilleures que celles des analyseurs traditionnels (de l'ordre de 50ppbC). Ceci a évidemment une incidence directe sur la qualité du blanc.

En effet, ce point n'est pas critique avec les analyseurs traditionnels (puisque l'analyse d'air zéro entraîne la détermination d'une teneur en HCnM inférieure à la limite de détection de ces analyseurs) mais ce point est primordial pour l'analyseur Syntech Spectras afin de réaliser un étalonnage juste de l'analyseur. Lors de l'analyse d'air zéro exempt de tout hydrocarbure, un pic en HCnM a été mis en évidence. Il s'avère que cette valeur du blanc semble être assez largement dépendante du piège. Il est donc impératif que l'utilisateur dispose d'une source d'air zéro de très bonne qualité et très fiable puisque cette valeur du blanc sera primordiale lors de l'étalonnage.

Pour l'ensemble de ces analyseurs, l'étalonnage nécessite de disposer d'une bouteille étalon contenant du méthane et du propane (composé généralement utilisé pour réaliser l'étalonnage de la voie HCT ou HCnM). L'utilisation de l'analyseur Syntech Spectras nécessite impérativement de disposer d'un air zéro de très bonne qualité dépourvu de toute trace d'HCnM.

La linéarité testée dans une gamme de concentration d'environ 10 à 5000 ppbC a mis en évidence une bonne linéarité. De même le suivi de la stabilité des l'analyseurs

réalisé par injection périodique d'un mélange gazeux étalon a mis en évidence une réponse stable sur plusieurs mois. Cependant dans le cas de l'analyseur Syntech Spectras, le changement du piège entraîne une modification de la réponse de l'analyseur et donc oblige l'utilisateur à étalonner de nouveau l'analyseur

Les analyseurs d'HCnM ont été mis en parallèle avec l'analyseur de COV Perkin Elmer sur le terrain afin de comparer les teneurs en HCnM d'échantillons d'air ambiant extérieur délivrées par les 2 types d'appareils et aussi d'étudier les relations entre les teneurs en certains COV spécifiques et les teneurs en HCnM. Il apparaît que les courbes d'évolution temporelles des deux types d'analyseurs sont tout à fait voisines et que les pointes de pollution correspondant au maxima mesurées à l'aide de l'analyseur Perkin Elmer sont bien détectées par les analyseurs d'HCnM. Cependant les niveaux de pollution détectés à l'aide des analyseurs d'HCnM sont plus importants, liés d'une part à une dynamique de réponse plus grande et d'autre part par le fait que ces outils mesurent l'ensemble des hydrocarbures non méthaniques alors que l'analyseur Perkin Elmer ne mesure que 31 COV spécifiquement qui représentent en grande partie mais pas totalement les HCnM.

Concernant les coefficients de corrélation entre la teneur en HCnM déterminée par les analyseurs d'HCnM et la somme des teneurs horaires en 31COV mesurés à l'aide de l'analyseur Perkin Elmer les résultats sont de manière générale bons (de l'ordre de 0,9). Cependant, il est important de noter que les teneurs en HCnM sur un site urbain de fond sont particulièrement faibles et de l'ordre de grandeur de la limite de détection (50ppbC) des analyseurs traditionnels d'HCnM reposant sur le principe de la mesure différentielle des teneurs en HCT en méthane pour le dosage des HCnM. Ceci a pour conséquence qu'un grand nombre de mesures des teneurs en HCnM (plus de 60%) mesurées à l'aide de ce type d'analyseurs sur un site urbain de fond de l'agglomération lilloise sont inférieures à la limite de détection. La très faible limite de détection (7ppbC) en HCnM atteinte avec l'analyseur Syntech Spectras permet de n'observer aucune valeur inférieure à sa limite de détection même au cours de la nuit sur un site urbain de fond.

En dernier lieu, les rapports moyens entre chacun des 31 COV et la teneur en HCnM ont été calculés ainsi que les coefficients de corrélation correspondants afin d'évaluer la dispersion de ces rapports. Il apparaît que pour des composés, tels que le benzène, émis de manière relativement constante dans le temps par une seule source de pollution (combustion automobile), le rapport COV spécifique/HCnM variera de manière moins importante que pour des composés, tels que le toluène ou le triméthyl benzène qui, sur le site de mesure, sont émis de manière très ponctuelle et variable dans le temps du fait de la proximité d'une source d'émission industrielle.

Cependant même pour le benzène, l'un des COV spécifiques présentant la dispersion la plus faible, le rapport COV spécifique/HCnM peut varier dans une gamme relativement large. Dans ces conditions, il n'est pas envisageable de déduire la teneur horaire en un COV spécifique de la mesure des HCnM avec une incertitude raisonnable.

En dernier lieu, il est important de noter que malgré des performances analytiques encourageantes, l'analyseur Syntech spectras manque de fiabilité, puisque sur la période d'essai (de cinq mois), trois pannes ont été constatées. L'une a pu être résolue par intervention de la société à l'EMD, pour les deux autres un renvoi chez le constructeur a été nécessaire.

1 – ETUDE DE L'ANALYSEUR DE COV CHROMATO-SUD

1.1 – Introduction

Cette étude, menée dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), a pour objectif de tester les performances de l'analyseur de COV AirmOzone fabriqué par la société Chromato-Sud. L'étude de la faisabilité de mise en place de cet analyseur sur site dans un réseau de surveillance de la qualité de l'air sera testée notamment concernant son autonomie lors de l'utilisation de bouteilles de CO₂ nécessaire au refroidissement du module assurant le dosage des composés légers.

1.2 – Présentation de l'analyseur

L'AirmOzone fabriqué a pour objectif de permettre l'analyse des COV précurseurs de l'ozone contenant de 2 à 10 atomes de carbone. Cet analyseur se compose de deux unités, chaque unité correspondant à l'analyse d'une catégorie de COV :

- L'unité 1, appelée Chromatrap, est destinée à la mesure des Composés Organiques Volatils légers entre C2 et C5.
- L'unité 2, appelée AirmoVOC C6-C10, est destinée à la mesure des Composés Organiques Volatils entre C6 et C10

1.2.1 – Le module Chromatrap C2-C5

1.2.1.1- Description

Le module Chromatrap C2-C5 est un appareil entièrement automatisé qui assure le prélèvement et l'analyse des Composés Organiques Volatils contenant de 2 à 5 atomes de carbone, il se présente sous forme compacte (rack 19" 4 U).

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

- d'une pompe, indépendante de l'analyseur, qui est équipée d'une tête de pompage et qui assure le prélèvement de l'air à analyser,
- d'un orifice sonique qui agit comme une perte de charge constante et permet de réguler le débit de prélèvement,
- d'un capteur de pression, P1, situé entre l'orifice sonique et la vanne 6 voies, qui permet de mesurer la perte de charge P et de calculer le volume effectivement échantillonné,
- un filtre dont le rôle est de protéger l'orifice critique d'un éventuel bouchage partiel par des microparticules,
- d'un piège constitué d'un tube de longueur environ 70mm rempli d'un mélange d'adsorbants et dont le rôle est d'assurer la préconcentration des COV lors de l'échantillonnage de l'air au travers de ces adsorbants (environ 100mg),
- un système de refroidissement du piège par détente de CO₂

- d'une colonne capillaire en silice fondue (longueur : 25m, diamètre interne : 0,53 mm, épaisseur de film : 10 μ m) de type Plot/Al₂O₃ qui permet la séparation chromatographique des composés organiques les plus légers. Cette colonne est placée dans un four dont la température est préprogrammée,
- d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) dont le rôle est d'assurer la détection des COV,
- d'une vanne 6 voies qui permet d'orienter les différents flux de gaz dans différentes directions selon les étapes (prélèvement, purge, désorption, injection) dans lesquelles se trouvent le module.

Le fonctionnement de l'analyseur nécessite une source d'hydrogène (bouteille de gaz comprimé de pureté 99,9995 % ou plus généralement générateur fourni conjointement à l'analyseur) qui alimente le FID et joue le rôle de gaz vecteur. Le circuit hydrogène est constitué :

- d'une vanne piézo-électrique qui permet de maintenir une pression constante d'alimentation en hydrogène du module Chromatrap,
- un capteur de pression P2,
- une électrovanne qui permet d'arrêter le flux de gaz vecteur dans le piège lors de l'étape de thermodésorption,
- un régulateur de débit de manière à assurer un débit d'alimentation constant d'hydrogène au niveau du détecteur FID,
- un capteur de pression P3 permettant de mesurer la pression d'alimentation en hydrogène en tête de la colonne
- une électrovanne de purge dont le rôle est de permettre la purge du piège de préconcentration à l'aide d'hydrogène entre les étapes de prélèvement et d'injection,
- une restriction, placée juste en amont de cette électrovanne de purge, et dont le rôle est de limiter le débit d'hydrogène lors de l'étape de purge.

Le circuit air est constitué :

- sur la voie d'alimentation du détecteur FID, un régulateur de pression et une restriction permettant de réguler le débit d'alimentation en air du FID,
- une voie de dérivation équipée d'une électrovanne pneumatique qui assure la rotation de la vanne 6 voies de distribution des flux gazeux dans le module Chromatrap

L'analyseur est également équipé :

- d'un logiciel qui permet de fixer les conditions d'échantillonnage (fréquence, durée), les conditions chromatographiques et les conditions d'exploitation du chromatogramme (paramètres d'intégration, type de reconnaissance des pics, coefficient de réponse...) ainsi que l'acquisition des données (volume d'air prélevé, temps de rétention, aire des pics), la reconnaissance automatique des pics et le calcul des teneurs exprimées généralement en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

1.2.1.2- Fonctionnement

L'échantillon d'air est aspiré à travers un piège de prélèvement disposée dans un bloc en aluminium pouvant être refroidi par détente de CO₂ de manière à permettre une préconcentration des COV les plus légers à une température sub-ambiante. Après désorption des composés contenus sur les adsorbants du piège, les COV sont injectés dans une colonne capillaire qui assure la séparation chromatographique des composés visés. La mesure quantitative est effectuée par un détecteur à ionisation de flamme (FID).

Echantillonnage : l'air est aspiré à un débit d'environ 20 mL/min pendant une durée préprogrammée à travers le piège (figure 2) maintenue à température sub-ambiante. Le volume prélevé d'air ambiant extérieur est corrigé en fonction de la perte de charge mesurée au cours du prélèvement à l'aide du capteur de pression P1.

Purge du piège de préconcentration : à la fin de l'échantillonnage, l'électrovanne de purge est activée et pendant une durée préprogrammée (de l'ordre de 30 secondes) le piège est balayé à contre sens à l'aide du gaz vecteur hydrogène afin d'éliminer les traces d'humidité retenues sur le piège lors de l'échantillonnage précédent et qui pourraient perturber l'analyse chromatographique. La figure 3 met en évidence cette étape.

Désorption du piège de préconcentration : à la suite de l'étape de purge, la commutation de la vanne 6 voies permet de mettre en communication le piège de préconcentration avec la colonne analytique. L'électrovanne d'alimentation de gaz vecteur commute de manière à arrêter le balayage du gaz vecteur avant le chauffage du piège. Le piège de préconcentration est ensuite chauffé jusqu'à sa température de thermodésorption de manière à permettre la thermodésorption des composés préalablement retenus. Cette étape est représentée sur la figure 4.

Injection : l'électrovanne d'alimentation du gaz vecteur commute, le piège est de nouveau sous balayage à un débit correspondant au débit de la colonne analytique (de l'ordre de 2mL/min), les COV thermodésorbés sont injectés dans la colonne chromatographique afin d'y être séparés. La figure 5 met en évidence l'étape d'injection suivie de l'analyse chromatographique.

Analyse chromatographique : la programmation de température de la colonne chromatographique démarre avant l'injection. La température, initialement à 38°C, s'élève jusqu'au moment de l'injection de 2°C/min jusque 40°C. La programmation de température est ensuite la suivante : 40°C (0 min), 20°C/min → 200°C, la durée de l'analyse chromatographique est de 6 minutes.

A la suite de l'analyse et après étalonnage, le logiciel calcule les teneurs des composés visés. Au terme de cette dernière étape d'analyse, l'électrovanne de refroidissement par détente du CO₂ est activée, la vanne six voies commute de manière à assurer le prélèvement suivant.

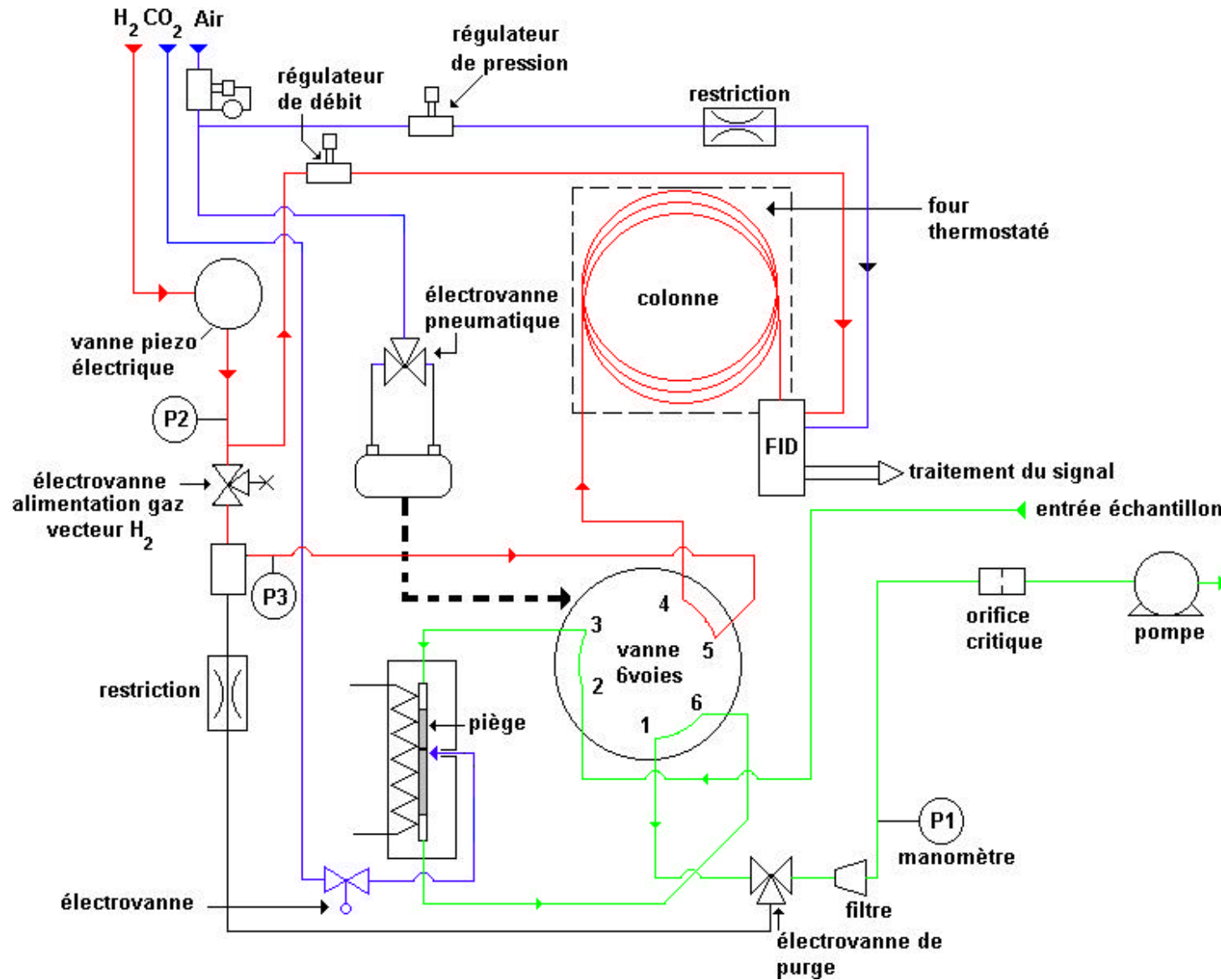


Figure 2 : Schéma fluide du module Chromatrap de l'analyseur AirOzone
Etape d'échantillonnage

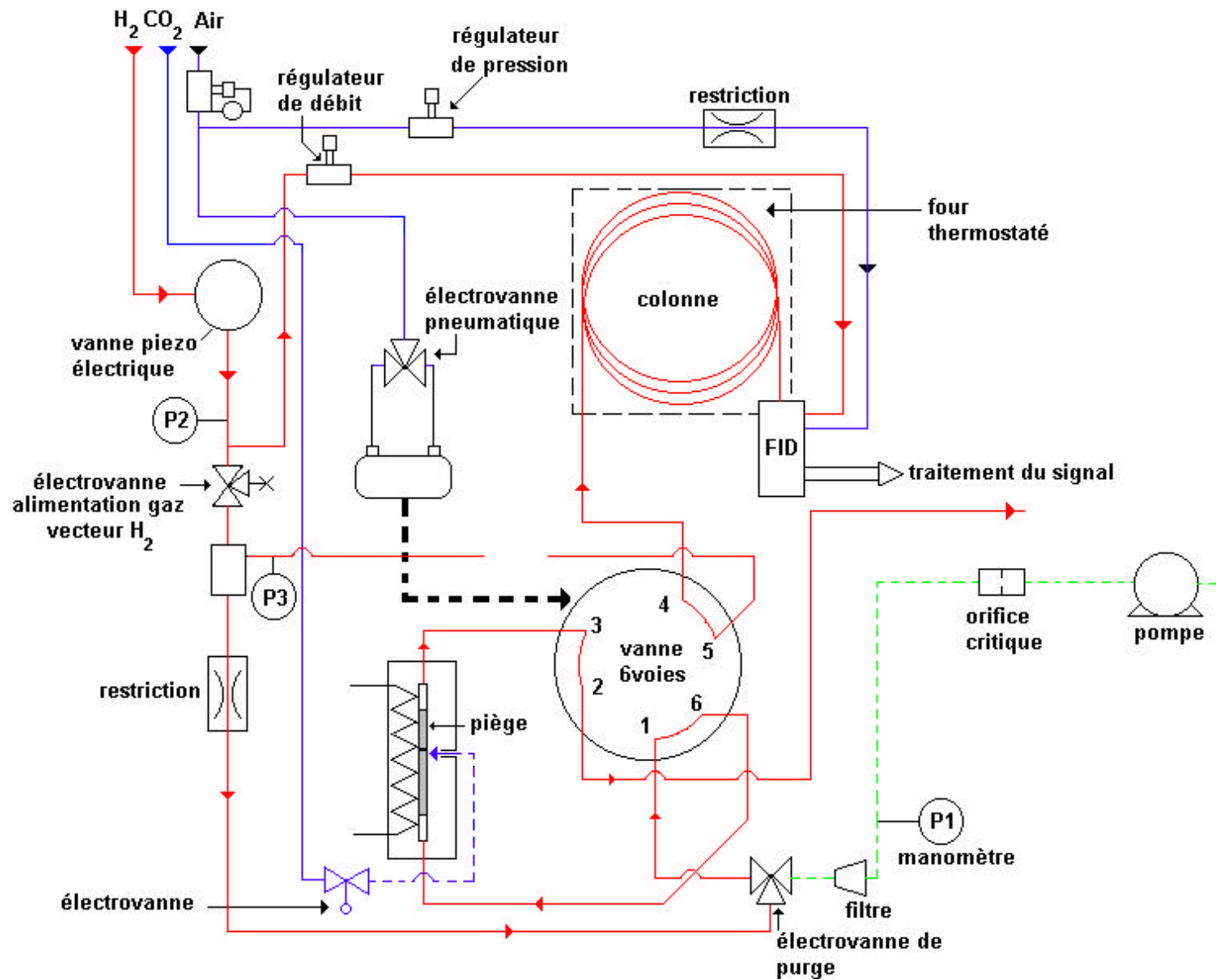


Figure 3: Schéma fluide du module Chromatrap de l'analyseur AirOzone
Étape de purge du piège de préconcentration

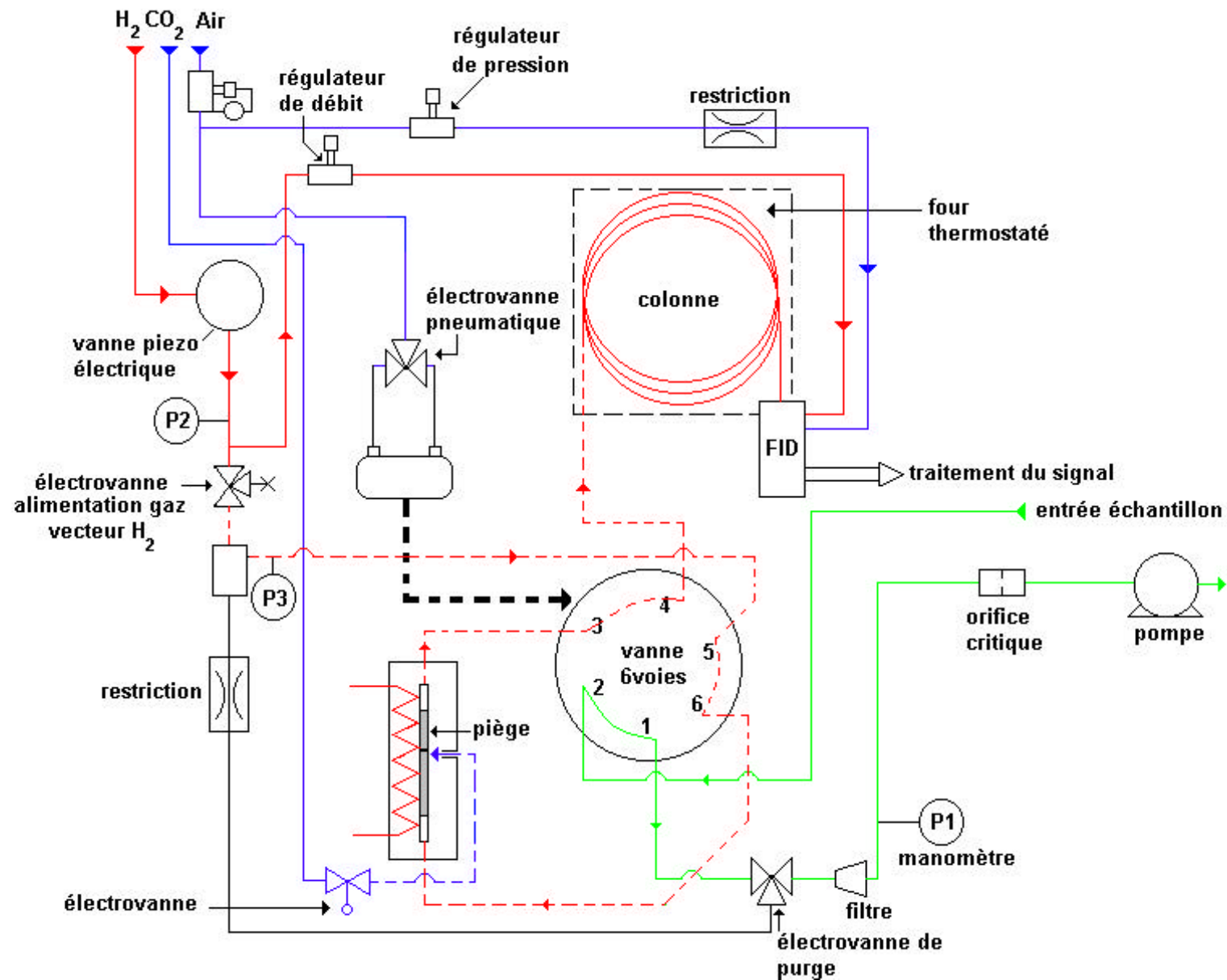


Figure 4 : Schéma fluide du module Chromatrap de l'analyseur AirOzone
Préchauffage du piège, arrêt du gaz vecteur

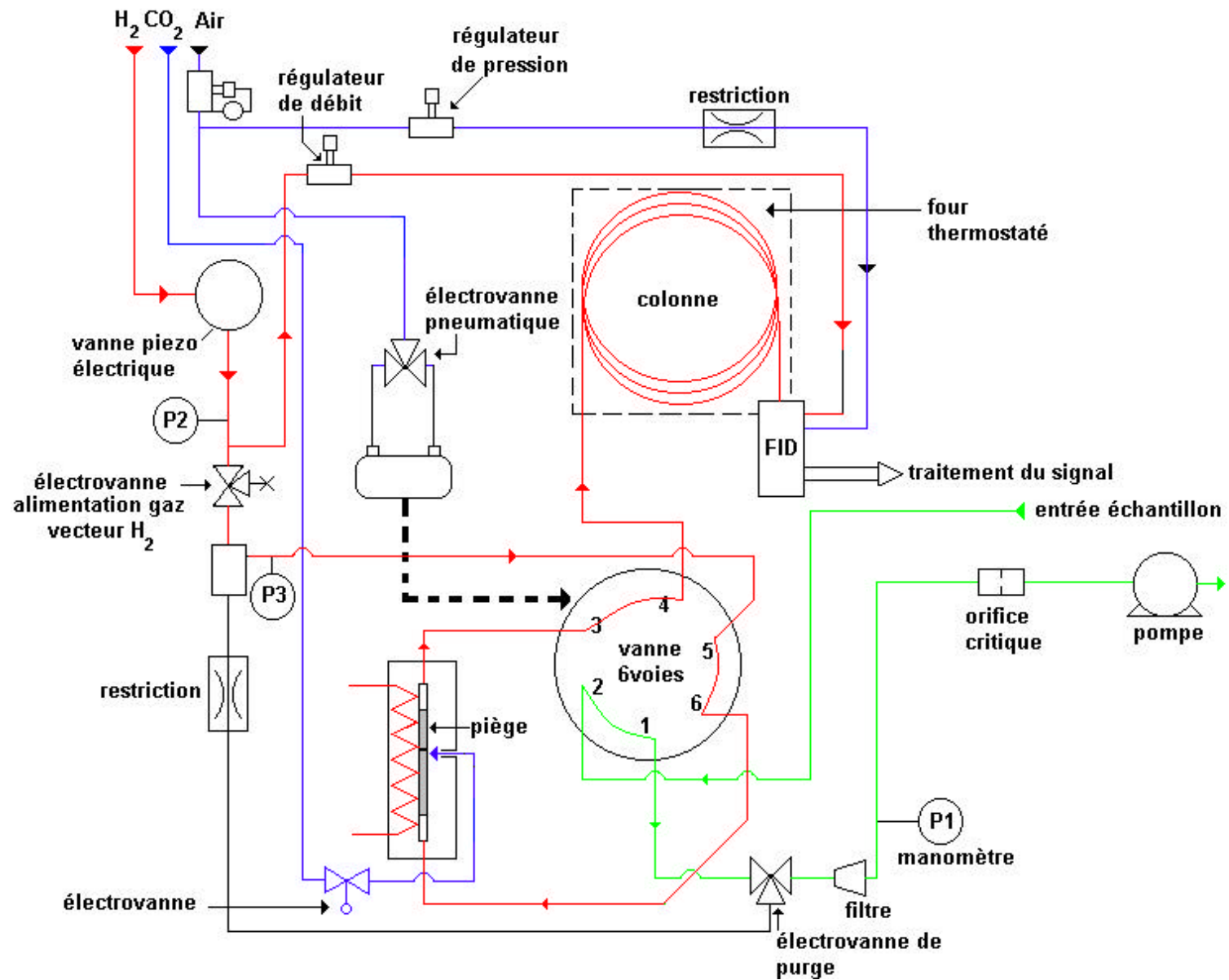


Figure 5 : Schéma fluide du module Chromatrap de l'analyseur AirOzone
Etape d'injection

1.2 2 – Le module AirmoVOC C6-C10

1.2.2.1 - Description

Le module AirmoVOC C6-C10 est un appareil entièrement automatisé qui assure le prélèvement et l'analyse des Composés Organiques Volatils contenant de 6 à 10 atomes de carbone, il se présente sous forme compacte (rack 19" 4 U).

Comme l'indique la figure 6, il est constitué principalement :

- d'une pompe, indépendante de l'analyseur, qui est équipée de deux têtes de pompage et qui assure deux rôles : le prélèvement de l'air à analyser et l'alimentation du FID en air filtré sur charbon actif et séché à l'aide d'une membrane en nafion,
- d'une vanne d'échantillonnage V_2 qui permet de bypasser les cartouches de prélèvement,
- d'un orifice sonique qui agit comme une perte de charge constante et permet de réguler le débit de prélèvement,
- d'un capteur de pression situé entre l'orifice sonique et la cartouche de prélèvement et qui permet de mesurer la perte de charge P,
- d'un barillet chargé de 3 cartouches de prélèvement constituées d'un tube en quartz de diamètre interne 2mm contenant un adsorbant (environ 40mg de Carbotrap B),
- d'un piège de focalisation constitué d'une micro-colonne capillaire en silice fondue de diamètre interne 0,53mm rempli de Carbopack (environ 3,5mg),
- d'une colonne capillaire en silice fondue (longueur : 10 m, diamètre interne : 0,20 mm) dont la paroi interne est recouverte de 1 μm de phase stationnaire apolaire de type EPA ou HP 624. La colonne est placée dans un four dont la température est préprogrammée,
- d'un détecteur à ionisation de flamme (FID),
- d'une vanne de désorption V_1 qui permet d'alimenter en permanence la colonne et le FID en hydrogène et de bypasser la cartouche de prélèvement. Le fonctionnement de l'analyseur nécessite une source d'hydrogène (bouteille de gaz comprimé de pureté 99,9995 % ou plus généralement d'un générateur fourni conjointement à l'analyseur) qui alimente le FID et joue le rôle de gaz vecteur.

L'analyseur est également équipé :

- d'un logiciel qui permet de fixer les conditions d'échantillonnage (fréquence, durée), les conditions chromatographiques et les conditions d'exploitation du chromatogramme (paramètres d'intégration, type de reconnaissance des pics, coefficient de réponse...) ainsi que l'acquisition des données (volume d'air prélevé, temps de rétention, aire des pics), la reconnaissance automatique des pics et le calcul des teneurs exprimées généralement en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

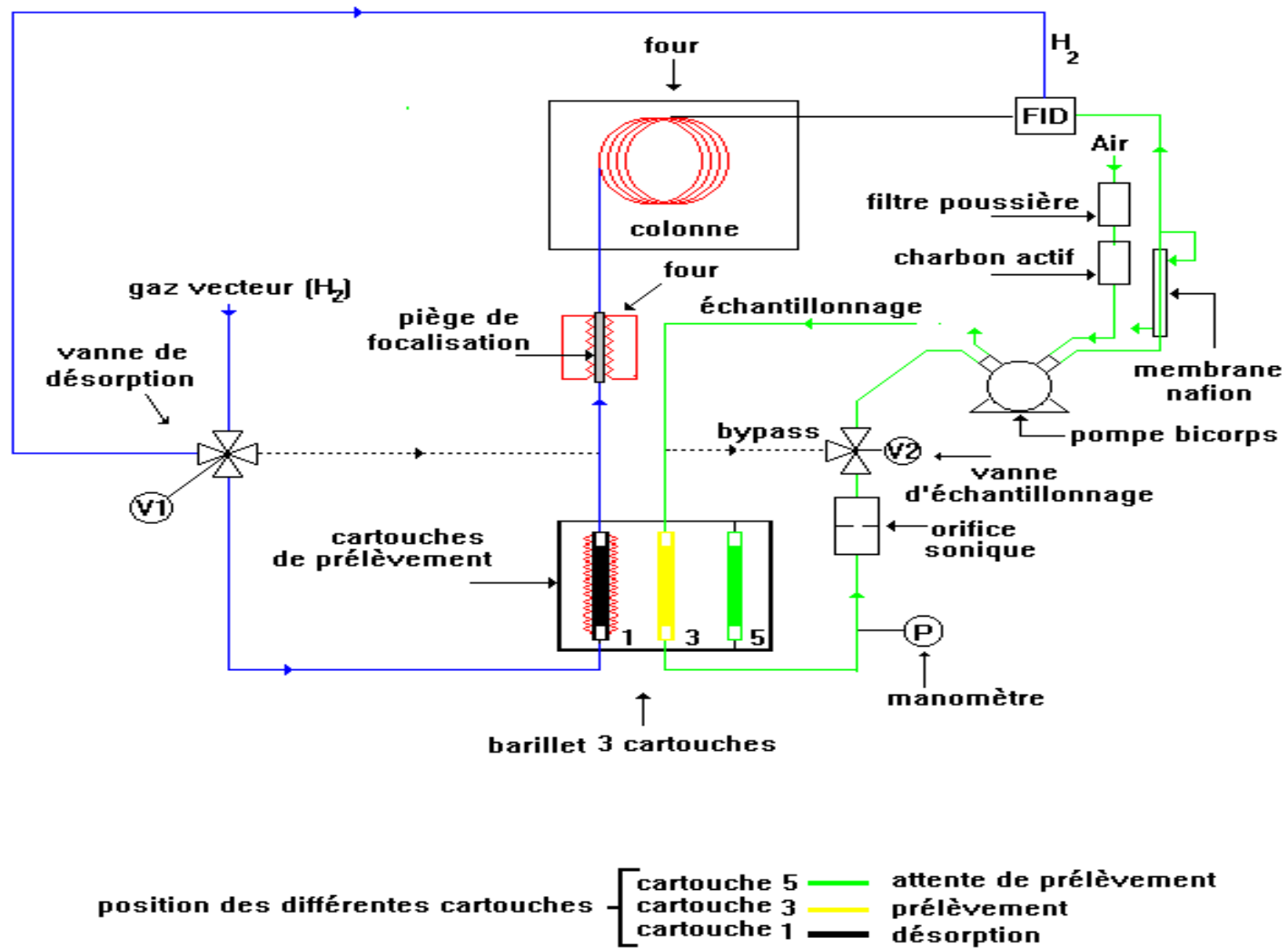


Figure 6 : Schéma de principe du module AirmoVOC C6-C10 de l'analyseur Airmozone
prélèvement et désorption

1.2.2.2 - Fonctionnement

L'échantillon d'air est aspiré à travers une cartouche de prélèvement disposée dans un barillet qui permet un échantillonnage sur plus de 65% du temps. Après désorption des composés contenus sur l'adsorbant de la cartouche et reconcentration à température ambiante dans le piège de focalisation, les COV sont injectés dans une colonne capillaire qui assure la séparation chromatographique des composés visés. La mesure quantitative est effectuée par un détecteur à ionisation de flamme (FID).

Comme l'indique la figure 6, l'analyseur effectue simultanément l'échantillonnage de l'air sur une cartouche et la désorption des COV retenus au préalable sur une autre cartouche.

Echantillonnage : l'air est aspiré à un débit d'environ 70 mL/min pendant 10 min à travers la cartouche 3 (figure 6) maintenue à température ambiante. Le volume prélevé, de l'ordre de 700 mL d'air ambiant extérieur, est prédéterminé en usine pour chaque cartouche pour une durée d'échantillonnage donnée puis corrigé en fonction de la perte de charge mesurée au cours du prélèvement. A la fin de l'échantillonnage, la commutation de la vanne V_2 permet de bypasser la cartouche. Le manomètre P peut mettre en évidence un éventuel défaut d'étanchéité.

Désorption de la cartouche de prélèvement : simultanément au prélèvement sur la cartouche 3, les COV retenus au cours d'un prélèvement précédent sur la cartouche 1 sont désorbés par chauffage rapide (quelques secondes) de la cartouche de prélèvement, de la température ambiante à 350°C, sous balayage d'hydrogène à un débit de l'ordre de 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. La durée de cette étape de désorption est de 3 minutes. La vanne de désorption V_1 est ensuite commutée, l'hydrogène balaye uniquement le piège de focalisation et la colonne. La figure 7 met en évidence l'étape de désorption du piège et d'injection suivie de l'analyse chromatographique.

Désorption du piège et injection : le piège de focalisation est chauffé de la température ambiante à 350°C en quelques secondes afin d'obtenir une injection "flash". Les différents composés sont alors entraînés dans la colonne capillaire afin d'être séparés, le débit de gaz vecteur (H_2) étant de 2 mL/min.

Analyse chromatographique : la programmation de température de la colonne chromatographique démarre avant l'injection. La température, initialement à 45°C, s'élève jusqu'au moment de l'injection de 5°C/min jusque 50°C. La programmation de température est ensuite la suivante : 50°C (0 min), 20°C/min → 150°C (0 min), la durée de l'analyse chromatographique est de 6 minutes. L'analyseur entame ensuite une procédure de nettoyage de la colonne en maintenant sa température à 150°C pendant environ une minute avant de la ramener à 45°C.

A la suite de l'analyse et après étalonnage, le logiciel calcule les teneurs des composés visés. Au terme de l'étape d'échantillonnage, la rotation du barillet (figure 8) permet de mettre en place de nouvelles cartouches en position de prélèvement et de désorption.

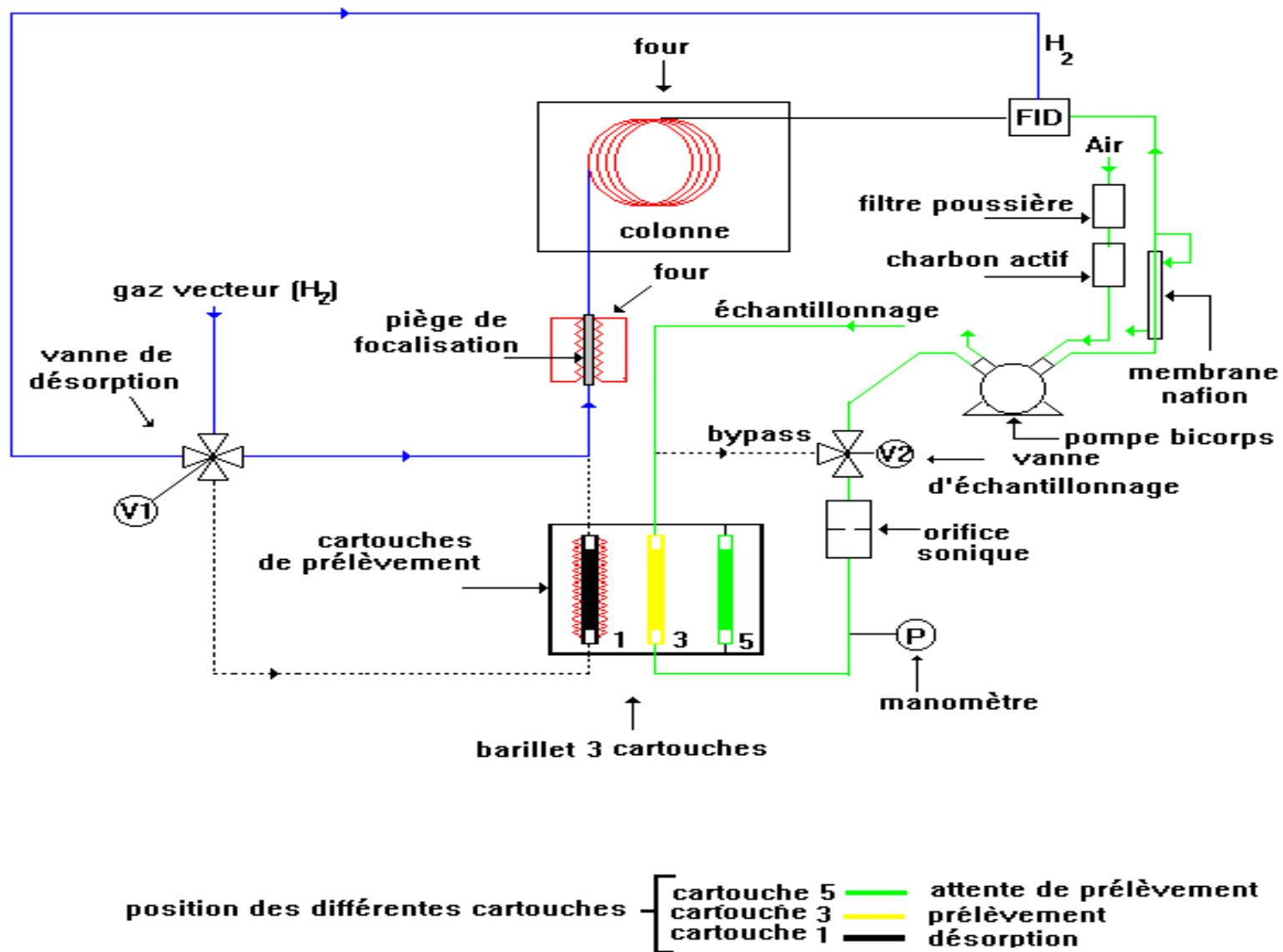
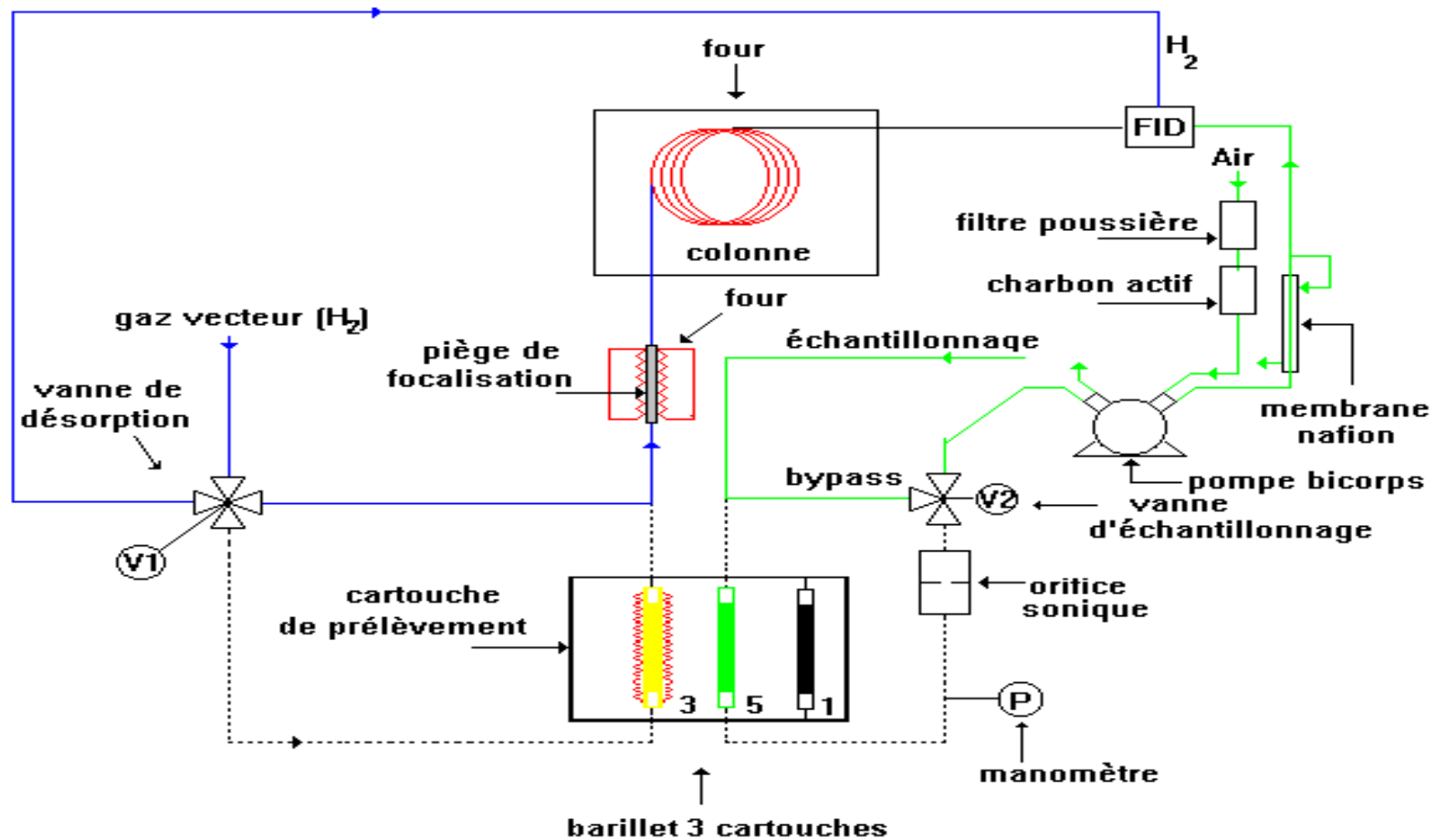


Figure 7 : Schéma de principe du module AirmoVOC C6-C10 de l'analyseur Airmozone
désorption du piège de focalisation et injection des COV dans la colonne



position des différentes cartouches

cartouche 5	—	attente de prélèvement
cartouche 3	—	désorption
cartouche 1	—	attente de prélèvement

Figure 8 : Schéma de principe du module AirmoVOC C6-C10 de l'analyseur Airmozone rotation du barillet

1.3 – Etude de la faisabilité de l'utilisation de CO₂

Lors de son installation, le module Chromatrap, destinée à la mesure des Composés Organiques Volatils légers entre C2 et C5 était configuré avec une durée de prélèvement de 3 minutes. Compte tenu de l'objectif de la mesure des COV dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air, il paraît important de disposer d'une mesure la plus représentative possible de la teneur moyenne en COV dans l'air ambiant et donc d'avoir une durée de prélèvement la plus longue possible. Ainsi il a été jugé indispensable d'augmenter la durée d'échantillonnage de manière sensible et une durée de 10 minutes toutes les 30 minutes (soit une couverture temporelle de 33%) nous paraît être un minimum.

La première difficulté rencontrée a été de synchroniser les deux modules de manière à avoir un prélèvement de 10 minutes toutes les ½ heures de manière simultanée. Après plusieurs contacts avec la société Chromato-Sud ce problème lié au soft de l'analyseur a été résolu.

Cette modification de la durée de prélèvement de 3 à 10 minutes a eu pour conséquence directe une augmentation de la consommation du fluide permettant de maintenir le piège de préconcentration des COV légers à une température subambiante pendant ces dix minutes de prélèvement.

1.3.1 – Consommation de CO₂ avec piège non isolé

Un test de consommation de CO₂ a été conduit en imposant un fonctionnement continu des deux modules et en observant l'autonomie du module Chromatrap et plus particulièrement de la bouteille de CO₂ avec une charge de 25kg de gaz. Il a été constaté une consommation totale de la bouteille en 12 heures, ceci indique donc l'impossibilité d'installer un tel outil pour une surveillance continue des COV précurseurs de l'ozone.

Suite à cet essai le module Chromatrap a été renvoyé chez le constructeur afin d'installer une isolation du piège et ainsi d'induire une consommation plus faible de CO₂.

1.3.2 – Consommation de CO₂ avec piège isolé

Après modification du piège et isolation de ce dernier, le même type de test que précédemment a été conduit et il a été constaté une autonomie de 75 heures avec une bouteille de CO₂ contenant une charge de 25kg.

Ceci indique qu'un changement de bouteille doit être effectué tous les 3 jours, une telle fréquence de renouvellement des bouteilles ne peut pas être envisagée dans un réseau et par conséquent le constructeur a proposé une modification complète du système de génération permettant de maintenir le piège du module Chromatrap à température subambiante et ceci par la mise en place d'un tube avec effet Vortex et l'ajout d'un compresseur de forte capacité afin de générer un débit important d'air indispensable au fonctionnement dans des bonnes conditions du tube à effet Vortex.

1.4 – Conclusion provisoire

Compte tenu de ces résultats, les essais prévus dans le cadre du LCSQA reprendront après modification et optimisation du module Chromatrap.

2 – ETUDE DE L'ANALYSEUR DE HCnM Syntech Spectras

2.1 – Introduction

D'après le projet de directive européenne ozone, les hydrocarbures non méthaniques (HCnM) sont l'un des paramètres de surveillance des précurseurs de l'ozone, il y a donc un regain d'intérêt pour les analyseurs d'HCnM. C'est dans ce contexte que nous avons testé en 1999 deux analyseurs d'HCnM : l'HCNM 2000 de la société Seres et l'HC51M de la société Environnement SA, ces deux études sont présentées dans le rapport d'activités LCSQA n°3 de l'Ecole des Mines de Douai, 1999. Ces deux analyseurs fonctionnent sur le même principe à savoir un fonctionnement en mode cyclique CH₄/HCT par soustraction de la teneur en méthane de la teneur en hydrocarbure totaux.

Il est apparu récemment sur le marché, développé par la société Synspech et commercialisé en France par la société Néréides, un nouveau type d'analyseur permettant le dosage spécifique de la totalité des HCnM. Son principe est radicalement différent de celui qui est actuellement utilisé par l'ensemble des autres analyseurs de type HCT/HCnM.

2.2 – Présentation de l'analyseur

L'analyseur Syntech Spectras GC855-série114M/TNMHC est un analyseur automatique d'hydrocarbures méthanique (CH₄) et non méthaniques (HCnM) permettant la mesure des faibles teneurs en HCnM telles que celles rencontrées dans l'air ambiant.

Le principe de fonctionnement de l'analyseur permet une mesure spécifique des HCnM à la différence des autres analyseurs sur le marché qui réalisent une mesure différentielle des HCnM.

Le principe de mesure des hydrocarbures non méthaniques est séquentielle et s'effectue de la manière suivante : un tube contenant un adsorbant permet la rétention des HCnM et le passage du méthane, la mesure des HCnM est ensuite possible par chauffage de ce tube et thermodésorption des HCnM puis quantification par le détecteur FID.

2.2.1 – Description

Il se présente sous la forme très compacte d'un rack de 19", 5U de hauteur, dans lequel est intégré l'unité informatique permettant le pilotage de l'analyseur, l'acquisition des données, la gestion des fichiers ainsi que l'archivage de plusieurs mois d'analyse. Il est équipé en standard d'un écran permettant la visualisation des chromatogrammes.

L'échantillonnage est effectué au travers d'un tube en téflon (diamètre externe : 1/8") raccordé à l'arrière de l'appareil et le renouvellement de l'air dans la boucle d'échantillonnage est assuré par une pompe interne.

L'appareil nécessite pour pouvoir fonctionner les sources de gaz suivantes :

- une source d'hydrogène externe (bouteille ou générateur) qui est raccordée à l'entrée "H₂" de l'analyseur et qui délivre une pression comprise entre 2 et 3 bars. Ce gaz est utilisé en tant que gaz carburant d'alimentation du détecteur.
- une source d'air exempt de toute trace d'hydrocarbures qui est connectée à l'entrée "air" et qui délivre une pression comprise entre 2 et 3 bars. Ce gaz va permettre d'alimenter le FID en gaz comburant.
- une source d'azote externe (bouteille ou générateur) qui est raccordée à l'entrée "N₂" de l'analyseur et qui délivre une pression comprise entre 2 et 3 bars. Ce gaz va être utilisé en tant que gaz vecteur de l'analyseur.

La détection est effectuée à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

Comme l'indique la figure 9, l'analyseur Syntech Spectras GC855-série114M/TNMHC est constitué principalement de :

- une pompe, située à l'intérieur de l'analyseur, qui assure l'échantillonnage de l'air ambiant et par conséquent le renouvellement de l'air dans la boucle d'échantillonnage à un débit de l'ordre de 100mL/min (imposé par une restriction placée en sortie de pompe d'échantillonnage).
- une restriction située sur le circuit fluide juste derrière la pompe et qui permet de limiter le débit de renouvellement de la boucle d'échantillonnage et donc le débit d'échantillonnage à une valeur d'ordre de 100mL/min
- une boucle d'échantillonnage, d'un volume de 2mL, qui va permettre d'échantillonner un volume de gaz constant.
- une vanne A, six voies, qui va assurer l'échantillonnage et l'injection de l'air contenu à l'intérieur de la boucle d'échantillonnage.
- une vanne B, quatre voies, qui va permettre d'orienter le flux de balayage du piège dans un sens ou dans le sens opposé selon l'étape dans laquelle se trouve l'analyseur.
- un piège rempli d'un mélange d'adsorbants permettant de retenir l'ensemble des COV mais de laisser passer le méthane.
- un détecteur à ionisation de flamme qui assure la détection du méthane et des HCnM.
- une vanne de régulation de débit permettant de régler manuellement le débit de balayage du piège lors de l'étape de désorption.

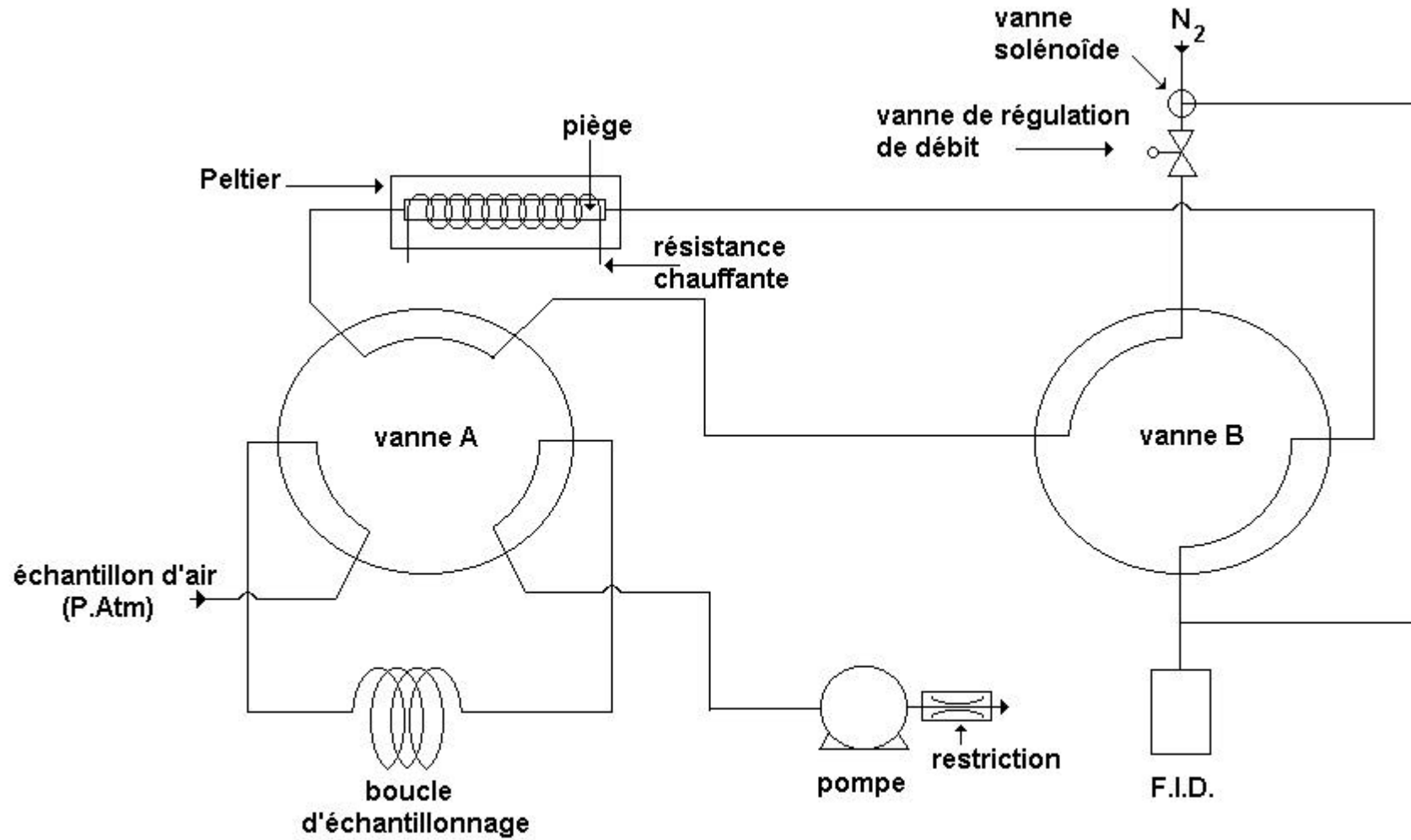


Figure 9 : Schéma fluide de l'analyseur Syntech Spectras GC855-série114M/TNMHC

2.2.2 – Principe de fonctionnement

Le principe de mesure des HCnM avec l'analyseur Syntech Spectras GC855-série114M/TNMHC n'est pas une mesure différentielle entre la teneur en méthane et la teneur en hydrocarbures totaux mais une analyse spécifique de la teneur en hydrocarbures non méthaniques.

L'air ambiant est échantillonné au travers d'une boucle à gaz de volume constant, l'air contenu dans cette boucle est injecté et envoyé vers le détecteur FID par balayage de cette boucle. Avant d'être envoyé vers le FID, l'air contenant le totalité des hydrocarbures passe à l'intérieur d'un tube rempli d'un adsorbant permettant de retenir l'ensemble des HCnM et refroidi à l'aide d'un Peltier mais autorisant le passage du méthane, ainsi la teneur en CH₄ est détectée par le FID.

Cette opération d'échantillonnage à l'aide de la boucle à gaz, d'injection par balayage de la boucle et de détection de la teneur en méthane par le FID est répétée à quatre reprises.

A la fin de ces opérations, le tube rempli d'adsorbants permettant de retenir l'ensemble des HCnM est chauffé sous balayage d'azote et les HCnM précédemment retenus sont alors détectés par le FID.

Renouvellement de l'air dans la boucle d'échantillonnage et prélèvement : préalablement à l'échantillonnage de l'air à l'aide de la boucle, l'air est aspiré à un débit d'environ 100mL/min pendant 20 secondes de manière à renouveler l'air dans cette boucle d'échantillonnage (les 30mL d'air ainsi aspiré renouvellent environ 15 fois le volume de la boucle). Le circuit pneumatique schématisé lors de cette étape est présenté sur la figure 10.

Analyse du méthane/préconcentration des HCnM : La vanne A commute et les 2mL d'air contenus dans la boucle d'échantillonnage sont envoyés vers le FID par balayage avec de l'azote pendant 47sec en passant au travers du piège, refroidi à une température de 10°C, les HCnM sont retenus sur le piège tandis que le CH₄ est détecté par le FID. Le circuit pneumatique schématisé lors de cette étape est présenté sur la figure 11.

Ces deux étapes sont répétées à quatre reprises.

Désorption du piège/ analyse des HCnM : La vanne A reste dans la position précédente d'analyse du méthane mais le piège est chauffé à une température de 250°C sous balayage de gaz vecteur et les HCnM préalablement préconcentrés sont thermodésorbés et détectés par le FID. Le circuit pneumatique schématisé lors de cette étape est présenté sur la figure 12.

Nettoyage du piège : Les vannes A et B commutent, le gaz vecteur traverse le piège à contre courant par rapport au sens de balayage lors du prélèvement, les COV susceptibles d'être restés sur le piège sont envoyés vers le FID sans être quantifiés. Le circuit pneumatique schématisé lors de cette étape est présenté sur la figure 13.

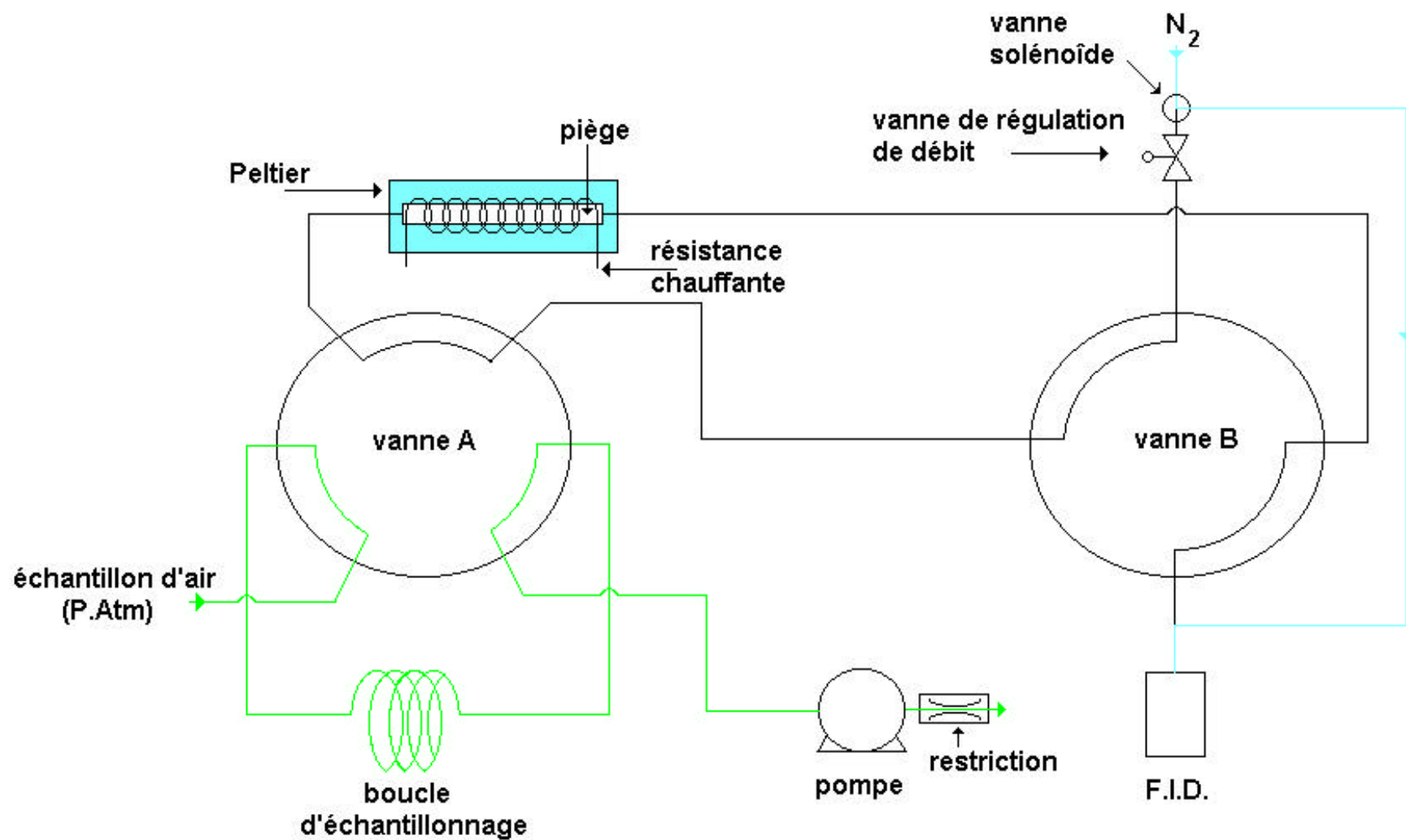


Figure 10 : Schéma fluide de l'analyseur Syntech Spectras GC855-série114M/TNMHC
(Renouvellement de l'air dans la boucle d'échantillonnage et prélèvement)

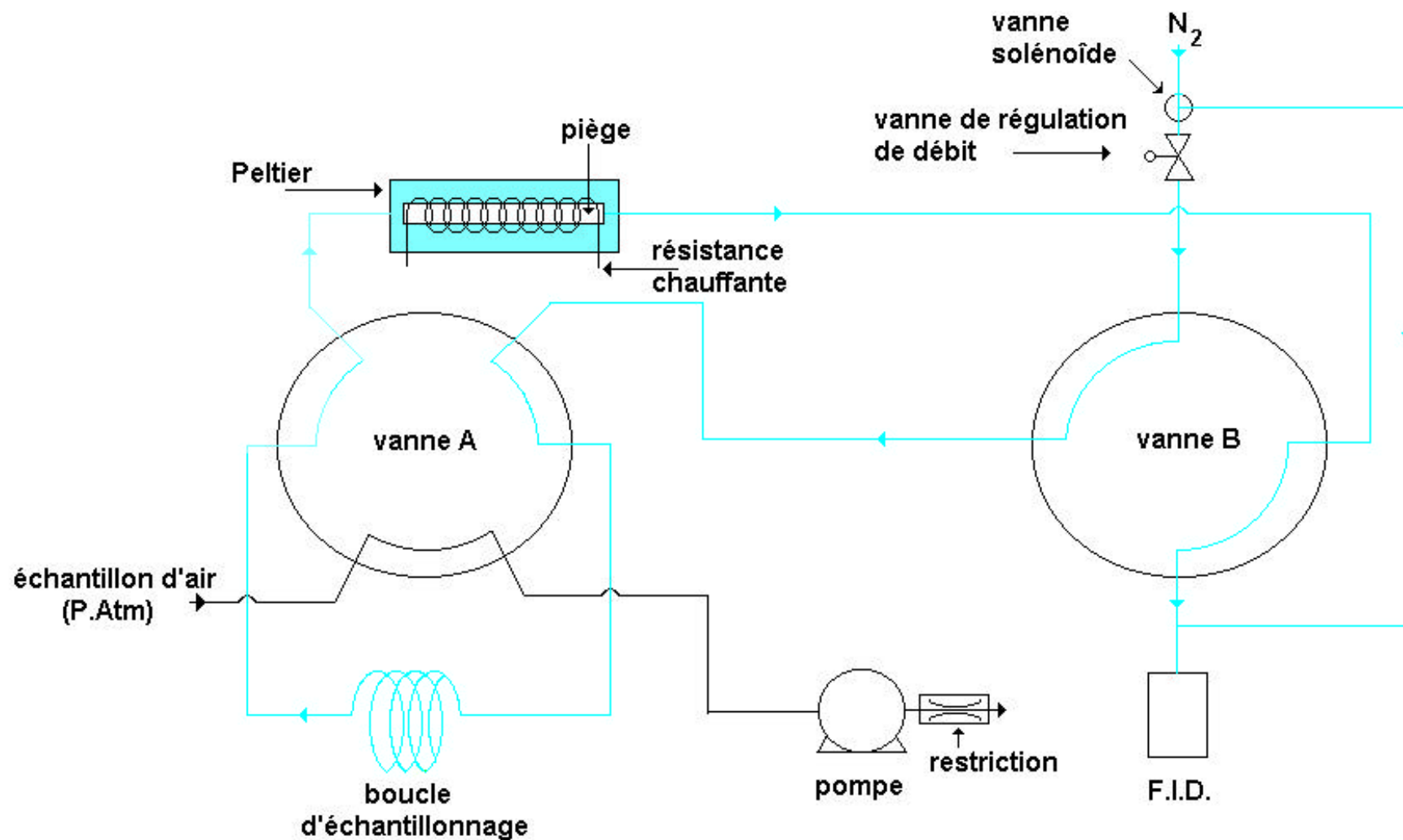


Figure 11 : Schéma fluide de l'analyseur Syntech Spectras GC855-série114M/TNMHC
(Analyse méthane/préconcentration des HC_nM)

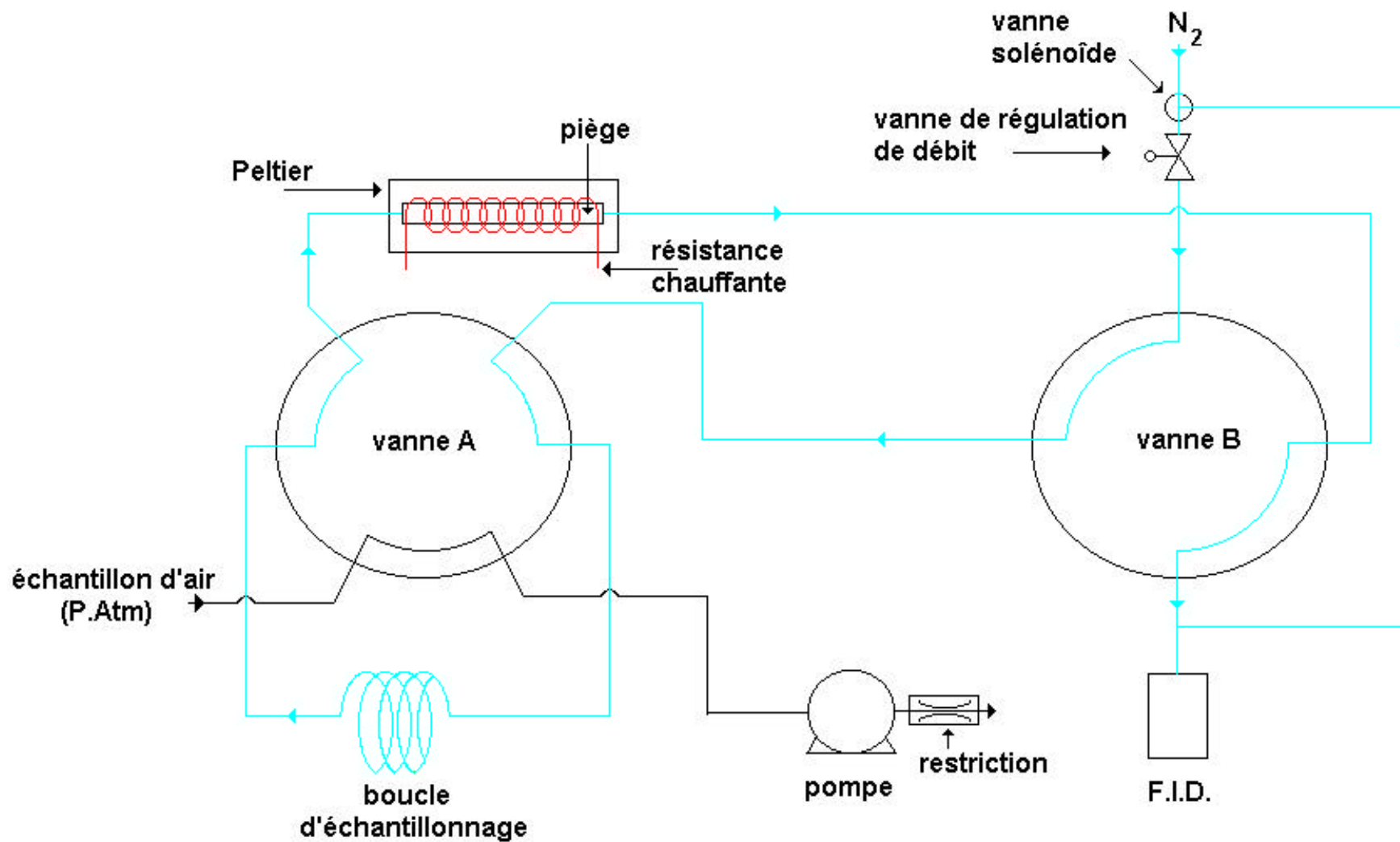


Figure 12 : Schéma fluide de l'analyseur Syntech Spectras GC855-série114M/TNMHC
(Désorption du piège : analyse des HC_nM)

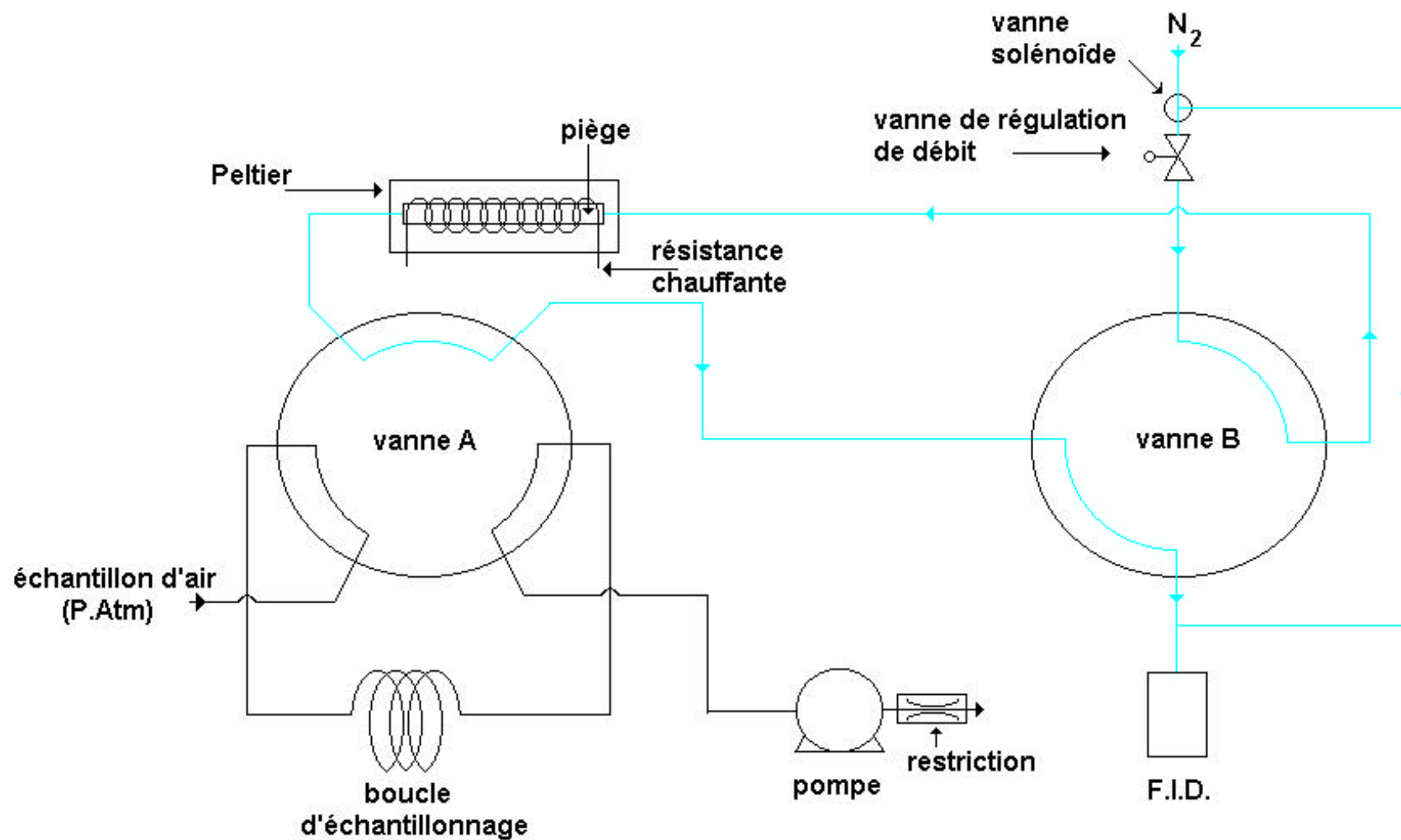


Figure 13 : Schéma fluide de l'analyseur Syntech Spectras GC855-série114M/TNMHC
(Nettoyage du piège par rétrobalayage)

2.3 – Etalonnage et tests de l'analyseur

2.3.1 – Analyse du blanc

Afin de permettre un étalonnage juste de l'analyseur, il est impératif de vérifier la présence ou non d'un pic lors de l'analyse des HCnM. En effet la présence d'un pic d'HCnM lors de l'analyse d'air zéro et non lié à la présence d'HCnM dans l'air zéro sera additionné à la surface du pic d'HCnM lors de l'analyse du gaz étalon et sera à l'origine d'une erreur d'étalonnage.

L'analyseur a donc prélevé durant plusieurs heures de l'air zéro provenant d'un générateur dans les mêmes conditions qu'un échantillon d'air ambiant. Il est apparu un pic relativement important mettant en évidence la présence d'HCnM qui ne peut pas être imputé à la qualité de l'air zéro puisque ce dernier a été analysé par ailleurs à l'aide d'un analyseur de COV spécifique. La surface du pic observée est largement dépendante de la température à laquelle le piège est chauffé lors de la désorption des HCnM (surfaces de l'ordre de 45000 unités d'aire et 3200 unités d'aire pour des températures respectivement de 300°C et 260°C).

Il a donc été décidé d'un commun accord avec le constructeur de placer la température de thermodésorption à 250°C pour l'ensemble des tests ultérieurs. Dans ces conditions un pic d'HCnM correspondant à environ 80ppbC a été détecté sur le premier piège mis en place lors de l'installation de l'analyseur à l'EMD.

Cependant cette valeur du blanc semble être également assez largement dépendante du piège puisqu'avec le second piège qui a du être mis en place (vois § 2.4.2), dans les mêmes conditions de fonctionnement que précédemment, les surfaces des pics d'HCnM correspondant à l'analyse d'air zéro ont été de l'ordre de 1000 unités d'aire soit environ 20ppbC.

2.3.2 – Etalonnage

Pour réaliser un étalonnage complet de l'analyseur GC855-série114M/TNMHC Syntech Spectras, il est nécessaire de disposer d'une source d'air zéro (pour le réglage du zéro), d'un mélange gazeux contenant du méthane dans l'air (afin de permettre l'étalonnage de la mesure du méthane) et du propane dans l'air (pour permettre l'étalonnage de la mesure des HCnM).

Le point le plus délicat qui a été observé sur cet analyseur est le fait que les limites de détection sont particulièrement basses (voir § 2.3.5) et par conséquent lors de l'analyse d'air zéro un pic était détecté par le FID et par conséquent il est impératif de prendre en compte la valeur du blanc pour réaliser un étalonnage correct de l'outil. Dans un premier temps, le logiciel dont nous disposions ne permettait pas de prendre en compte cette valeur de blanc lors de l'étalonnage et par conséquent même lors de l'analyse d'échantillons très peu concentrés une valeur en HCnM de l'ordre de grandeur de la valeur du blanc (voir § 2.3.1) était détectée. Il a donc été demandé au constructeur de modifier la procédure d'étalonnage, ce qui a été réalisé.

Le principe d'étalonnage est donc le suivant :

- Analyser de l'air zéro dont la qualité a été vérifiée par ailleurs de manière à s'assurer qu'il est exempt d'HCnM, repérer les noms des fichiers obtenus lors de cette analyse
- Brancher à l'arrière de l'analyseur le gaz étalon en prenant soin de placer une fuite de manière à s'assurer d'un prélèvement à pression atmosphérique, et laisse l'analyseur réaliser au moins deux cycles de mesure
- Démarrer un nouvel étalonnage en validant les fonctions «option» - «set calibration mode» - «start new calibration»
- Indiquer la concentration en HCnM du gaz étalon à l'aide des fonctions «option» - «edit sample concentration»
- Un répertoire de calibration portant le nom : «c_AAMMJJ» va être créé juste après l'acquisition de premier étalon
- Copier les fichiers correspondant aux analyses de l'air zéro préalablement réalisées dans ce répertoire
- Ouvrir manuellement, à l'aide des fonctions «data file» - «load datafile», chaque fichier préalablement copié et lui donner une teneur en HCnM égal à 0. Valider cette teneur à l'aide de la touche «OK». Répéter cette opération pour tous les fichiers correspondant à l'analyse du blanc à l'aide de la fonction «next»
- A l'aide des fonctions «view mode» - «calibration», au fur et à mesure de l'analyse du gaz étalon, les points d'étalonnage apparaissent sur la droite d'étalonnage (dévalider les points correspondant aux cycles de mesure du méthane)
- Se placer dans la fonction calibration, à l'aide de la fonction «add», ajouter les fichiers désirés (correspondant à l'analyse d'air zéro préalablement copiés dans le répertoire de calibration)
- Ordonner une calibration avec correction du zéro à l'aide des fonctions «option» - «calculate calibration line» - «automatic zero-offset correction».

2.3.3 – Suivi de la stabilité de l'analyseur

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 en hydrocarbures des gaz étalons ainsi que la bonne marche de l'analyseur, un suivi régulier des réponses de l'analyseur est effectué.

Pour réaliser ce suivi de la stabilité au cours du temps, le mélange gazeux étalon ayant servi à l'étalonnage et contenant 1,07ppm de méthane et 217ppb de propane dans l'air a été analysé régulièrement.

La courbe réponse en HCnM = f(temps) a été établie, des droites parallèles représentent la moyenne initialement déterminée et des écarts de 2, 5 et 10% à cette moyenne ont été tracées. La représentation graphique est présentée sur la figure 14.

D'après les essais réalisés du 16 février au 17 juin 2001, l'analyseur Syntech Spectras GC855-série114M/TNMHC présente une réponse stable vis à vis du mélange gazeux étalon utilisé. Il est cependant important de noter que le changement de piège qui a dû être réalisé le 18/05/01 (voir §2.4.2) a entraîné une modification de la réponse de l'analyseur et par conséquent un décalage des courbes de suivi. Il est donc important de signaler que tout changement de piège doit s'accompagner d'un étalonnage complet de l'analyseur.

2.3.4 – Etude de la linéarité

Afin de vérifier la linéarité de l'analyseur, un mélange gazeux étalon de référence Cofrac contenant du propane à une concentration de 5,025ppm a été dilué avec différents facteurs de dilution variant d'environ 3 à 1285. L'utilisation de cette large gamme de dilution permet d'obtenir une gamme de concentration de 4920ppbC à 11,7ppbC (valeur proche de la limite de détection)

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 15 met en évidence une bonne linéarité dans le domaine des concentrations atmosphériques habituellement rencontrées.

2.3.5 – Limites de détection de l'analyseur

Compte tenu du principe de la mesure des HCnM de cet analyseur, les limites de détection en HCnM atteintes sont susceptibles d'être inférieures à celles antérieurement atteintes avec les autres analyseurs d'HCnM reposant sur une mesure différentielle des teneurs de hydrocarbures totaux et en méthane.

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

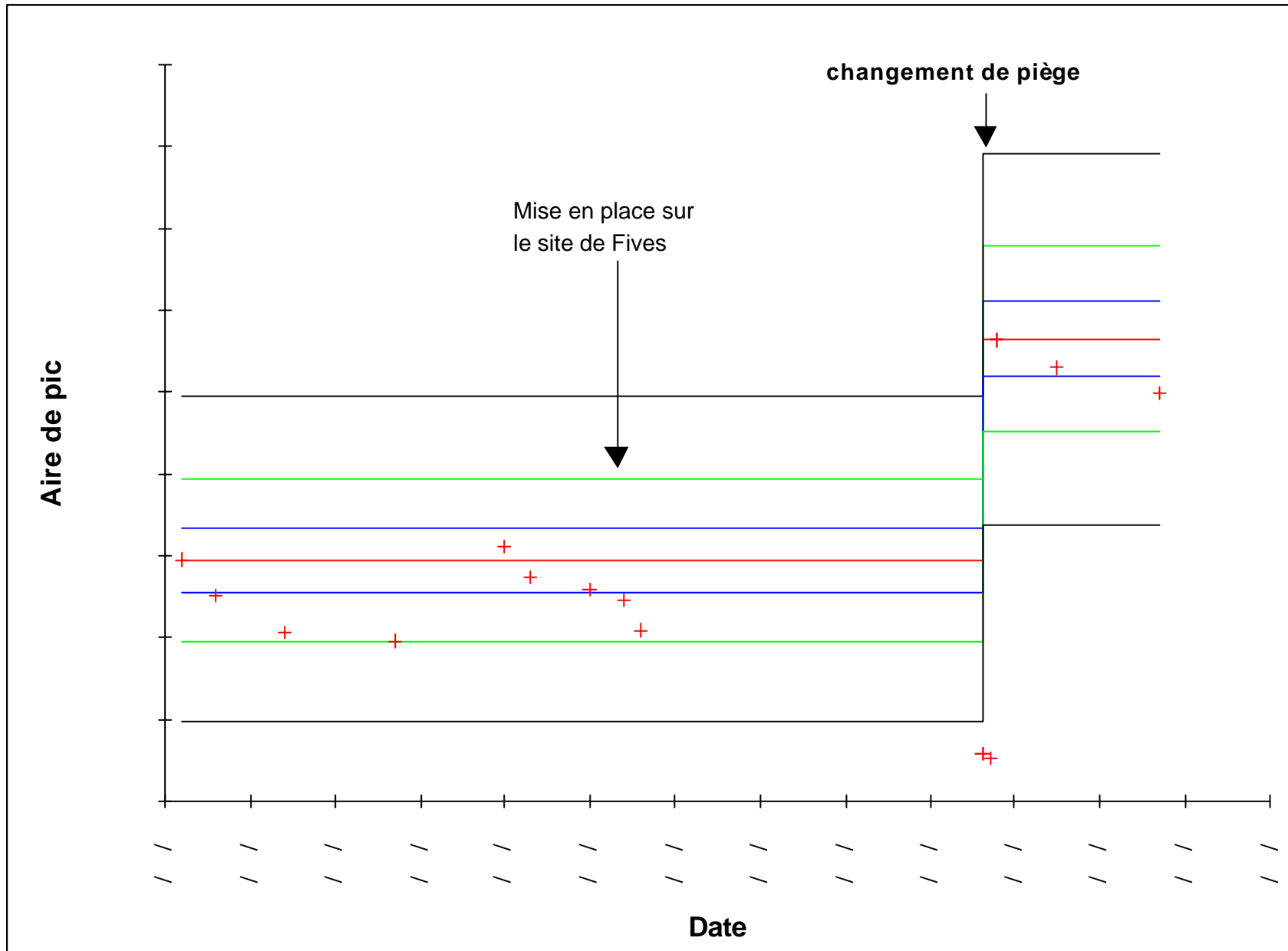


Figure 14 : Etude de la stabilité de la réponse en HCnM de l'analyseur Syntech Spectras GC855-série114M/TNMHC

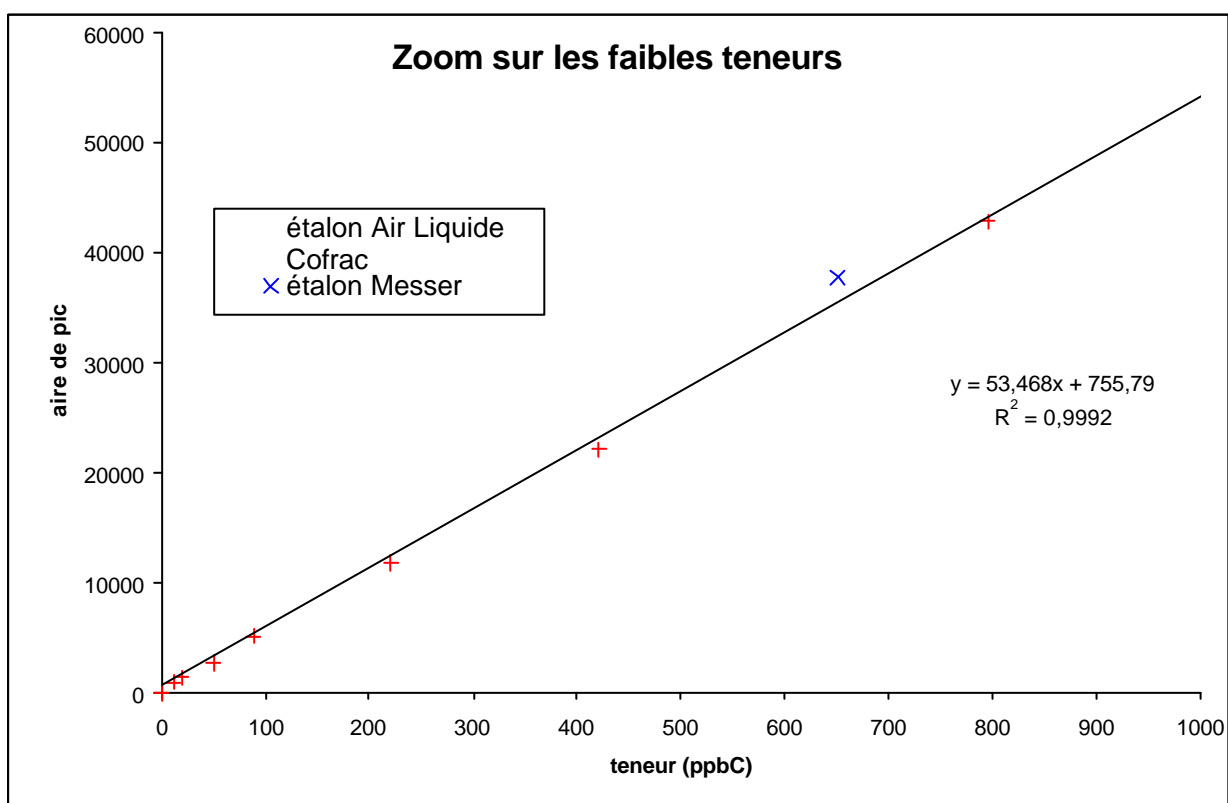
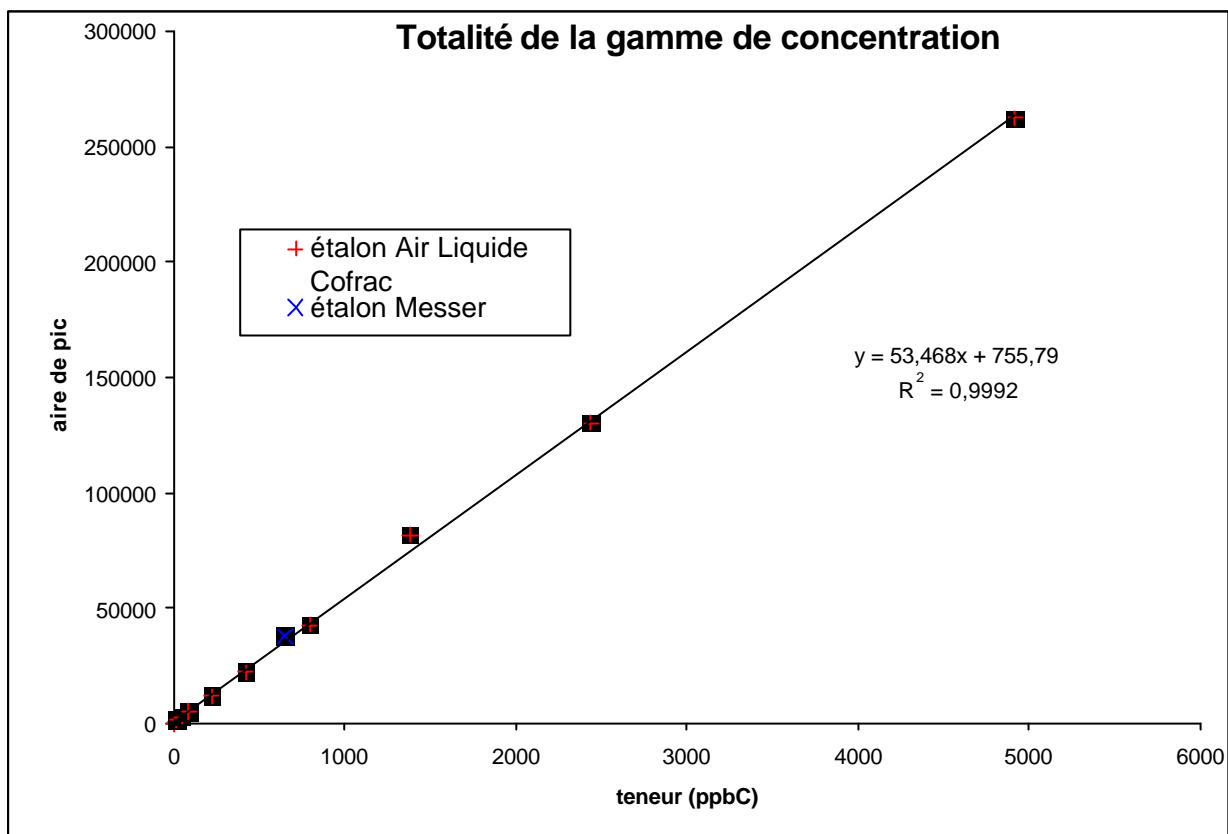


Figure 15 : Etude de la linéarité de la réponse en HCnM de l'analyseur Syntech Spectras GC855-série114M/TNMHC

Afin de déterminer la limite de détection, une bouteille de gaz étalon contenant du propane à une concentration de 5,025ppm (certification COFRAC) a été utilisée et diluée d'un facteur 429 environ. Ce facteur de dilution permet d'obtenir une concentration en HCnM, de 35,15ppbC, 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 I.

La limite de détection en HCnM établie à l'aide de cette technique : 7ppbC, est particulièrement faible comparativement à ce qui est obtenu avec les analyseurs traditionnels d'HCnM reposant sur une mesure différentielle des teneurs en hydrocarbures totaux et en méthane et qui est de l'ordre de 50ppbC.

Tableau I : Limites de détection intrinsèques à partir de l'écart type de l'analyseur GC855-série114M/TNMHC Syntech Spectras

	[HCnM] mesurée (ppbC)
injection 1	29,4
injection 2	28,1
injection 3	31,7
injection 4	30,9
injection 5	32,3
injection 6	31,5
injection 7	25,9
moyenne	30,0
écart-type	2,3
limite de détection	7,2

2.3.6 – Réponse de l'analyseur à différents hydrocarbures

D'une part, la réponse du FID est théoriquement proportionnelle au nombre d'atomes de carbone des molécules organiques pour une même famille de composés organiques. Pratiquement, il faut multiplier la réponse théorique par un facteur de réponse qui varie surtout avec la nature des groupements fonctionnels tels que les alcanes, les alcènes, les alcynes, les aromatiques...

D'autre part, compte tenu du principe de fonctionnement qui vise dans un premier temps à retenir la totalité des HCnM (y compris les plus légers) sur un adsorbant maintenu à une température subambiante puis à les thermodésorber quantitativement (y compris les plus lourds) pour assurer la détection de l'ensemble de ces HCnM par le détecteur FID, nous avons jugé intéressant de tester les réponses de plusieurs hydrocarbures sur cet analyseur et plus particulièrement les plus légers (avec 2 atomes de carbone) susceptibles de ne pas être retenus quantitativement par l'adsorbant et plus lourds (avec 7, 8 ou 9 atomes de carbone) susceptibles de ne pas être thermodésorbés quantitativement lors de leur injection.

Ces deux paramètres influençant la réponse de l'analyseur ne peuvent pas être testés de manière indépendante et donc afin d'évaluer à la fois les processus de piégeage quantitatif (pour les plus légers) et de thermodésorption complète (pour les plus lourds) ainsi que la réponse du détecteur FID, des mélanges gazeux étalon contenant à la fois du méthane et plusieurs autres hydrocarbures ont été analysés.

Afin d'évaluer les réponses des hydrocarbures autres que le propane sur l'analyseur Syntech Spectras, des mélanges gazeux contenant différents hydrocarbures ont été analysés.

2.3.6.1 – Réponse de l'analyseur à différents hydrocarbures légers

2.3.6.1.1 – Réponse de méthane et de l'éthane passé individuellement puis en mélange

Dans un premier temps deux mélange gazeux contenant l'un du méthane, l'autre de l'éthane (alcane en C₂) ont été analysés individuellement. Ils ont été injectés à plusieurs reprises de manière à confirmer la stabilité de l'analyseur.

Tableau II : réponse en méthane de l'analyseur Syntech Spectras lors de l'analyse d'un étalon de méthane (de 860ppbC)

Numéro de l'analyse	Teneur mesurée sur la voie CH ₄ (ppbC)
Injection 1	847
Injection 2	835
Injection 3	854
Injection 4	845
Injection 5	837
moyenne	843,6

Tableau II bis : réponse en HCnM de l'analyseur Syntech Spectras lors de l'analyse d'un étalon d'éthane à une teneur de 545,3ppbC

Numéro de l'analyse	Teneur mesurée sur la voie HCnM (ppbC)	Teneur mesurée sur un analyseur de COV spécifique (ppbC)	Ecart (%)
Injection 1	555,2	545,3	+2
Injection 2	543,8	545,3	0
Injection 3	529,8	545,3	-3
moyenne	543	545,3	0

Au vu de ces résultats il apparaît que la teneur en méthane mesurée par l'analyseur est tout à fait cohérente avec la teneur théorique. La teneur en éthane

mesurée par l'analyseur est très proche de la teneur théorique ce qui est très bon et indique une rétention complète de ce composé sur l'adsorbant.

Cependant de manière à confirmer le résultat précédent, dans un second temps, les deux mélange gazeux contenant l'un du méthane, l'autre de l'éthane (alcane en C₂), à des concentrations très proches de celles précédemment générées, ont été analysés en mélange de manière à s'assurer que lors de l'introduction du composé léger (l'éthane) assez faiblement retenu par les adsorbants, ce dernier soit effectivement quantitativement retenu sur l'adsorbant et ne vienne pas augmenter la valeur en méthane mesurée par l'analyseur du fait d'une non rétention complète. Le mélange contenant méthane et éthane a donc été injecté à plusieurs reprises de manière à confirmer la stabilité de l'analyseur.

Tableau III : réponse en méthane de l'analyseur Syntech Spectras lors de l'analyse d'un mélange méthane (878ppbC)/éthane (550,7ppbC)

Numéro de l'analyse	Teneur mesurée sur la voie CH ₄ (ppbC)
Injection 1	848
Injection 2	854
Injection 3	864
Injection 4	867
Injection 5	883
Injection 6	865
moyenne	863 ,5

Tableau III bis : réponse en HCnM de l'analyseur Syntech Spectras lors de l'analyse mélange méthane (780,9ppbC)/éthane (550,7ppbC)

Numéro de l'analyse	Teneur mesurée sur la voie HCnM (ppbC)	Teneur mesurée sur un analyseur de COV spécifique (ppbC)	Ecart (%)
Injection 1	541	550,7	-2
Injection 2	532	550,7	-3
Injection 3	550	550,7	0
Injection 4	568	550,7	+3
Injection 5	562	550,7	+2
moyenne	551	550,7	0

Au vu de ces résultats il apparaît que la teneur en méthane mesurée par l'analyseur toujours cohérente avec la teneur théorique ce qui est tout à fait comparable à

ce qui avait été obtenu lors de l'analyse du méthane seul et par conséquent, il peut être affirmé que l'introduction d'un composé léger tel que l'éthane assez faiblement retenu par les adsorbants, n'entraîne pas d'augmentation de la teneur en méthane mesurée par l'analyseur et donc la rétention de ce composé est bonne. La teneur en éthane mesurée par l'analyseur est très proche de la teneur théorique ce qui est très bon et confirme la rétention complète.

2.3.6.1.2 – Réponse de l'éthylène

Un mélange gazeux contenant de l'éthylène (alcène en C_2) a été analysé. Le mélange gazeux étalon contenant de l'éthylène a été injecté à plusieurs reprises de manière à confirmer la stabilité de l'analyseur.

Tableau IV : réponse de l'analyseur Syntech Spectras lors de l'analyse d'un étalon d'éthylène à une teneur de 449ppb (898ppbC)

Numéro de l'analyse	Teneur mesurée sur la voie HCnM (ppbC)	Teneur mesurée sur un analyseur de COV spécifique (ppbC)	Ecart (%)
Injection 1	672	898	-25
Injection 2	664	898	-26
Injection 3	678	898	-25
Injection 4	670	898	-25
Injection 5	646	898	-28
moyenne	666	898	-26

Au vu de ces résultats il apparaît que la teneur en éthylène mesurée par l'analyseur est toujours sous-évaluée, l'écart par rapport à la teneur théorique est sensible (de l'ordre de -26%) mais il faut savoir que ce composé est l'un des deux composés légers les plus difficiles à retenir (le second étant l'acétylène) ce qui est acceptable. On peut cependant craindre qu'environ 25% de la teneur en éthylène ne soit pas retenue quantitativement par l'adsorbant et soit par conséquent mesurée comme étant du méthane. Cependant pour des raisons pratiques (ce mélange a été généré dans un canister) il n'a pas été possible de confirmer cette hypothèse par l'injection simultanée de méthane et d'éthylène.

2.3.6.2 – Réponse de l'analyseur à différents hydrocarbures lourds

Un mélange gazeux contenant du benzène (composé aromatique en C_6) a été analysé. Le mélange gazeux étalon contenant du benzène a été injecté à deux reprises de manière à confirmer la stabilité de l'analyseur.

**Tableau V : réponse de l'analyseur Syntech Spectras
lors de l'analyse d'un étalon de benzène à une teneur de 31,00ppb (186ppbC)**

Numéro de l'analyse	Teneur mesurée sur la voie HCnM (ppbC)	Teneur mesurée sur un analyseur de COV spécifique (ppbC)	Ecart (%)
Injection 1	194	186	+5
Injection 2	181	186	-3
moyenne	188	186	+1

Au vu de ces résultats il apparaît que la teneur en benzène mesurée par l'analyseur est très proche de la teneur théorique ce qui est très bon.

Un mélange gazeux contenant du toluène (composé aromatique en C₇) a été analysé. Le mélange gazeux étalon contenant du toluène a été injecté à trois reprises de manière à confirmer la stabilité de l'analyseur.

**Tableau VI : réponse de l'analyseur Syntech Spectras
lors de l'analyse d'un étalon du toluène à une teneur de 81,6ppb (571ppbC)**

Numéro de l'analyse	Teneur mesurée sur la voie HCnM (ppbC)	Teneur mesurée sur un analyseur de COV spécifique (ppbC)	Ecart (%)
Injection 1	622	571	+9
Injection 2	604	571	+6
Injection 3	606	571	+6
moyenne	611	571	+7

Au vu de ces résultats il apparaît que la teneur en toluène mesurée par l'analyseur est toujours surévaluée mais l'écart par rapport à la teneur théorique est relativement faible (de l'ordre de 7%) ce qui est tout à fait acceptable.

Un mélange gazeux contenant de l'octane (alcane en C₈) a été analysé. Le mélange gazeux étalon contenant de l'octane a été injecté à plusieurs reprises de manière à confirmer la stabilité de l'analyseur.

**Tableau VII : réponse de l'analyseur Syntech Spectras
lors de l'analyse d'un étalon d'octane à une teneur de 38,23ppb (310ppbC)**

Numéro de l'analyse	Teneur mesurée sur la voie HCnM (ppbC)	Teneur mesurée sur un analyseur de COV spécifique (ppbC)	Ecart (%)
Injection 1	341	310	+10
Injection 2	333	310	+7
Injection 3	332	310	+7
Injection 4	334	310	+8
Injection 5	324	310	+4
moyenne	333	310	+7

Au vu de ces résultats il apparaît que la teneur en octane mesurée par l'analyseur est toujours surévaluée mais l'écart par rapport à la teneur théorique est relativement faible (de l'ordre de 7%) ce qui est tout à fait acceptable.

Un mélange gazeux contenant du xylène (composé aromatique en C₈) a été analysé. Le mélange gazeux étalon contenant de l'octane a été injecté à plusieurs reprises de manière à confirmer la stabilité de l'analyseur.

**Tableau VIII : réponse de l'analyseur Syntech Spectras
lors de l'analyse d'un étalon de xylène à une teneur de 33,9ppb (271ppbC)**

Numéro de l'analyse	Teneur mesurée sur la voie HCnM (ppbC)	Teneur mesurée sur un analyseur de COV spécifique (ppbC)	Ecart (%)
Injection 1	309	271	+14
Injection 2	293	271	+8
Injection 3	293	271	+8
moyenne	298	271	+10

Au vu de ces résultats il apparaît que la teneur en xylène mesurée par l'analyseur est toujours surévaluée mais l'écart par rapport à la teneur théorique est relativement faible (de l'ordre de 10%) ce qui est tout à fait acceptable.

Un mélange gazeux contenant du 1,2,3-triméthyl benzène (composé aromatique en C₉) a été analysé. Le mélange gazeux étalon contenant du triméthyl benzène a été injecté à plusieurs reprises de manière à confirmer la stabilité de la réponse de l'analyseur.

**Tableau IX : réponse de l'analyseur Syntech Spectras
lors de l'analyse d'un étalon de 1,2,3-triméthyl benzène
à une teneur de 40,44ppb (364ppbC)**

Numéro de l'analyse	Teneur mesurée sur la voie HCnM (ppbC)	Teneur mesurée sur un analyseur de COV spécifique (ppbC)	Ecart (%)
Injection 1	400	364	+10
Injection 2	398	364	+9
Injection 3	400	364	+10
Injection 4	401	364	+10
Injection 5	402	364	+10
moyenne	400	364	+10

Au vu de ces résultats il apparaît que la teneur en 1,2,3-triméthylbenzène mesurée par l'analyseur est toujours surévaluée mais l'écart par rapport à la teneur théorique est relativement faible (de l'ordre de 10%) ce qui est tout à fait acceptable.

L'ensemble de ces résultats indique que l'ensemble des COV même les plus lourds sont correctement désorbés du piège et correctement détectés par le FID avec une bonne proportionnalité de la réponse des différents hydrocarbures par rapport au nombre d'atomes de carbone dont ils sont composés.

2.4 – Comparaison avec l'analyseur Perkin Elmer sur le site de Fives

Suite à l'étalonnage et à l'étude de la réponse de l'analyseur à différents hydrocarbures, le suivi de la stabilité de la réponse de l'analyseur dans le temps a été démarré au laboratoire de l'Ecole des Mines de Douai. L'analyseur a ensuite été déplacé et mis en parallèle avec l'analyseur de COV Perkin Elmer sur le site de Fives (site urbain de fond sous influence industrielle) dans une station du réseau AREMA-LM afin de comparer les teneurs en HCnM d'échantillons d'air ambiant extérieur délivrées par les deux appareils et aussi d'étudier les relations entre les teneurs en certains COV spécifiques et les teneurs en HCnM. L'analyseur Perkin Elmer a fait l'objet d'une étude détaillée (rapport n°2 - novembre 1994 – convention ADEME n°4620046), il fournit toutes les heures les concentrations en 31 COV dont la liste figure dans le tableau X.

Tableau X : Liste des composés dosés par l'analyseur Perkin Elmer

COV légers		COV lourds	
1	éthane	18	1-hexène
2	éthylène	19	n-hexane
3	propane	20	benzène
4	propène	21	2,2,4-triméthylpentane
5	isobutane	22	n-heptane
6	acétylène	23	toluène
7	n-butane	24	n-octane
8	trans-2-butène	25	éthylbenzène
9	1-butène	26	méta-xylène
10	cis-2-butène	27	para-xylène
11	isopentane	28	ortho-xylène
12	n-pentane	29	1,3,5-triméthylbenzène
13	1,3-butadiène	30	1,2,4-triméthylbenzène
14	trans-2-pentène	31	1,2,3-triméthylbenzène
15	1-pentène		
16	cis-2-pentène		
17	isoprène		

2.4.1 - Description de l'analyseur Perkin Elmer

Le principe de fonctionnement de cet appareil est sensiblement différent de celui de l'analyseur Syntech Spectras GC855-série114M/TNMHC. Cet analyseur permet le dosage spécifique des COV à raison d'un prélèvement d'une durée de 30 minutes toutes les heures. Le dosage spécifique des hydrocarbures nécessite une séparation des COV à l'aide d'un système chromatographique et les faibles concentrations rencontrées dans l'air ambiant extérieur rendent indispensables l'utilisation d'une préconcentration sur adsorbants de ces composés.

Le dispositif d'analyse est donc globalement constitué de deux éléments assurant respectivement les fonctions :

- d'injection des composés, avec une phase préalable de concentration des COV

- de séparation des composés par chromatographie bidimensionnelle réalisée à l'aide d'un système de commutation de colonnes.

Pour la préconcentration et l'injection des composés, une unité de préconcentration/désorption/injection mono-étage ne nécessitant pas l'utilisation d'azote liquide est utilisée. Il s'agit d'une adaptation du désorbeur thermique automatique (ATD 400) de cartouches d'adsorbants qui permet d'effectuer automatiquement l'échantillonnage et l'injection des COV de l'air ambiant. Dans le cas de l'utilisation de cette configuration "on-line", le désorbeur est équipé d'une seule cartouche vide et d'un piège constitué d'un tube en quartz de diamètre externe 1/8 pouce contenant environ 100mg d'un mélange de deux adsorbants (Carbopack et Carbosieve SIII), le diamètre intérieur de ce piège diminue dans le sens de la désorption afin d'augmenter la vitesse d'injection des COV dans le système chromatographique.

L'échantillon d'air est aspiré à un débit constant de 20mL/min à travers le piège froid maintenu à -30°C par l'utilisation d'un refroidissement à effet Peltier multi-étage. Les COV sont retenus par les adsorbants contenus à l'intérieur de ce piège. Le piège est ensuite chauffé de -30°C à 350°C à une vitesse de 40°C par seconde sous rétrobalayage de gaz vecteur, les COV sont ainsi désorbés et injectés dans la colonne chromatographique. La vitesse d'injection est augmentée par l'utilisation d'un diviseur d'échantillon (split) avant l'injection.

Pour la séparation des hydrocarbures de C2 à C9, la méthode utilisée repose sur une analyse chromatographique bidimensionnelle, à l'aide d'un dispositif de commutation de colonnes. Ce système permet la séparation d'un mélange complexe d'hydrocarbures en bénéficiant des capacités résolutive de deux colonnes chromatographiques contenant des phases stationnaires complémentaires. Dans le cadre de notre application, les deux colonnes capillaires utilisées en commutation sont :

- d'une part une colonne en silice fondue WCOT CPSil 5 CB (phase polydiméthylsiloxane) pour la séparation des composés les moins volatils (COV lourds) parmi les hydrocarbures injectés.
- d'autre part une colonne en silice fondue Plot Al₂O₃/KCl pour la séparation des hydrocarbures les plus volatils (COV légers).

Dans le cadre de notre application, la commutation est réalisée à l'aide d'une vanne trois voies permettant d'appliquer une contre pression de gaz vecteur en deux points différents du circuit pneumatique selon que les colonnes sont en série ou en parallèle.

Dans un premier temps, les deux colonnes sont en série, les COV sont d'abord élués à travers la colonne CPSil 5 CB. Les COV légers, très peu retenus sur cette colonne, pénètrent alors dans la colonne Al₂O₃/KCl où ils sont séparés. Dans un second temps, les deux colonnes sont mises en parallèle, les COV lourds, correctement séparés par la colonne CPSil 5 CB seule, sont dirigés directement vers le détecteur.

La détection et la quantification sont assurées par deux détecteurs à ionisation de flamme (FID) indépendants dont les réglages de débits (air, hydrogène et make-up) ont été optimisés afin de produire la réponse la plus élevée possible. Les limites de détection des COV varient de 0,01 à 0,05 ppb selon les composés.

2.4.2 - Conditions de prélèvement

Dans un premier temps, l'analyseur a été placé sur le site de Fives le 12/04/01 afin de débiter l'étude en parallèle avec l'analyseur Perkin Elmer. Cependant le 26/04/01, les teneurs en HCnM délivrées par l'analyseur Syntech Spectras étaient très importantes (plusieurs ppmC) et sans commune mesure avec celles délivrées par l'analyseur Perkin Elmer. L'analyseur a donc été rapatrié sur le site de l'Ecole des Mines de Douai et la société Syntech est intervenue le 18/05/01 afin de changer le piège de préconcentration et le bloc Peltier se trouvant autour. Suite à ce changement de piège, la valeur de la teneur en HCnM du blanc (voir §2.3.1) a très nettement diminué et il a donc été jugé plus judicieux de ne pas valider les deux semaines de mise en parallèle des deux analyseurs.

Dans un second temps, l'analyseur "Syntech Spectras GC855-série114M/TNMHC" a été de nouveau installé sur le site de Fives (à partir du 23/05/01) et l'analyseur d'HCnM et l'"ATD 400 + Autosystem Perkin Elmer" ont analysé l'air ambiant extérieur en parallèle sur le site de Fives.

Les deux appareils ont été reliés à une même canne de prélèvement en acier inoxydable, de diamètre 1/4 de pouce, équipée d'un filtre en acier inoxydable de 2µm afin d'éliminer d'éventuelles poussières.

Cette mesure en parallèle a duré trois semaines et demi, puisqu'en date du 17/06/01, un arrêt de l'analyseur d'HCnM occasionné par une panne du disque dur a entraîné sa réexpédition chez le constructeur.

2.4.3 - Résultats obtenus

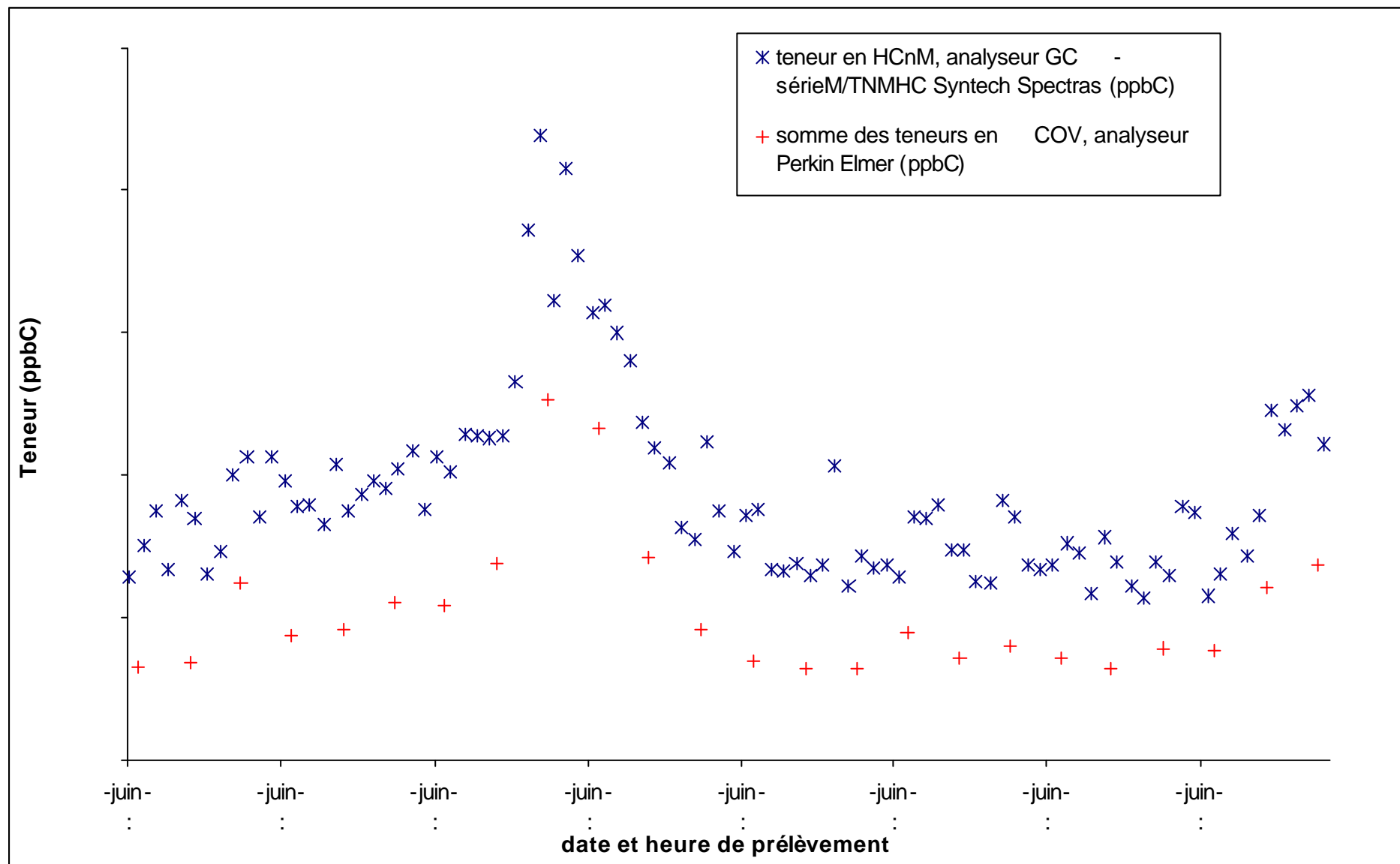
2.4.3.1 - Courbes d'évolution dans le temps

Les sommes des teneurs horaires en 31 COV, précurseurs de l'ozone (d'après le projet de la directive ozone), mesurées à l'aide de l'analyseur Perkin Elmer ont été comparées graphiquement aux concentrations quart-horaires en HCnM mesurées avec l'analyseur Syntech Spectras GC855-série114M/TNMHC. Les courbes correspondantes sont rassemblées en annexe, elles sont classées par période d'une semaine.

Les valeurs manquantes sur la période d'essai correspondent à des injections de mélanges gazeux étalon afin de suivre la stabilité des deux analyseurs .

Au vu de ces courbes, il apparaît que les deux analyseurs rendent compte de l'évolution de la teneur en HCnM dans le temps de manière comparable avec cependant une sous-estimation de la teneur déterminée par l'analyseur Perkin Elmer qui est liée au fait que seuls 31 COV spécifiques ont été quantifiés.

La figure 16 est représentative de l'évolution typique, sur ce site de mesure, des teneurs en HCnM au cours d'une journée. Les pointes observées correspondent globalement aux pointes du trafic automobile.



le 8 juin 2001 à l'aide de deux analyseurs

Il apparaît au cours de la période de mise en parallèle des deux analyseurs que les moyennes et médiane de la somme des 31 COV dosés spécifiquement par l'analyseur Perkin Elmer sont respectivement 0,059ppmC et 0,039ppmC. Il est indispensable de noter que ces valeurs sont particulièrement faibles et de l'ordre de grandeur de la limite de détection (50ppbC) des analyseurs traditionnels d'HCnM reposant sur le principe de la mesure différentielle des teneurs en HCT en méthane pour le dosage des HCnM. La très faible limite de détection (7ppbC) en HCnM atteinte avec l'analyseur GC855-série114M/TNMHC Syntech Spectras permet de n'observer aucune valeur inférieure à sa limite de détection même au cours de la nuit sur un site urbain de fond.

Il est intéressant de noter que l'analyseur Perkin Elmer délivre des mesures horaires correspondant à une durée de prélèvement de 30 minutes tandis que l'analyseur Syntech Spectras mesure les HCnM de manière plus régulière (l'échantillonnage n'est cependant pas continu puisque géré par la rotation de la boucle d'échantillonnage de 2mL) et délivre des valeurs quart-horaires. Dans ces conditions, la couverture temporelle de l'analyseur Syntech Spectras (4 prélèvements ponctuels par quart d'heure) apparaît plus représentative que celle de l'analyseur Perkin Elmer (1 prélèvement continu de 30 minutes en continu par heure), et la mise en évidence des pointes de pollution est plus accentuée. Ce phénomène a été observé à plusieurs reprises au cours de la période d'essai et est illustré sur la figure 17, on peut noter des niveaux de pollution détectés à l'aide de l'analyseur Syntech Spectras plus importants liés d'une part à une dynamique de réponse plus grande et d'autre part par le fait que l'analyseur Syntech Spectras mesure l'ensemble des hydrocarbures non méthaniques alors que l'analyseur Perkin Elmer ne mesure que 31 COV spécifiquement qui représentent en grande partie mais pas totalement les HCnM.

2.4.3.2 Corrélation entre les deux analyseurs

Les coefficients de corrélation ont été déterminés pour chacun des COV par rapport à la teneur en HCnM sur la période de mise en parallèle des deux analyseurs. Pour établir ces coefficients, nous avons moyenné les deux valeurs quart horaires calculées pour l'analyseur Syntech Spectras correspondant aux deux périodes de prélèvement les plus proches de celle effectuée par l'analyseur Perkin Elmer.

Aucune valeur inférieure à la limite de détection n'a été mise en évidence, ainsi le nombre de points permettant d'établir la corrélation est de 413.

Au vu des résultats, rassemblés dans le tableau XI, il apparaît que les corrélations sont relativement bonnes pour l'ensemble des composés avec des valeurs maximales atteignant 0,89 pour le propane et l'isopentane et des valeurs minimales de l'ordre de 0,5 pour des composés minoritaires tels que le 1-hexène ou l'isooctane. Un coefficient de corrélation très bon est obtenu pour la somme des 31 COV, il est de 0,89.

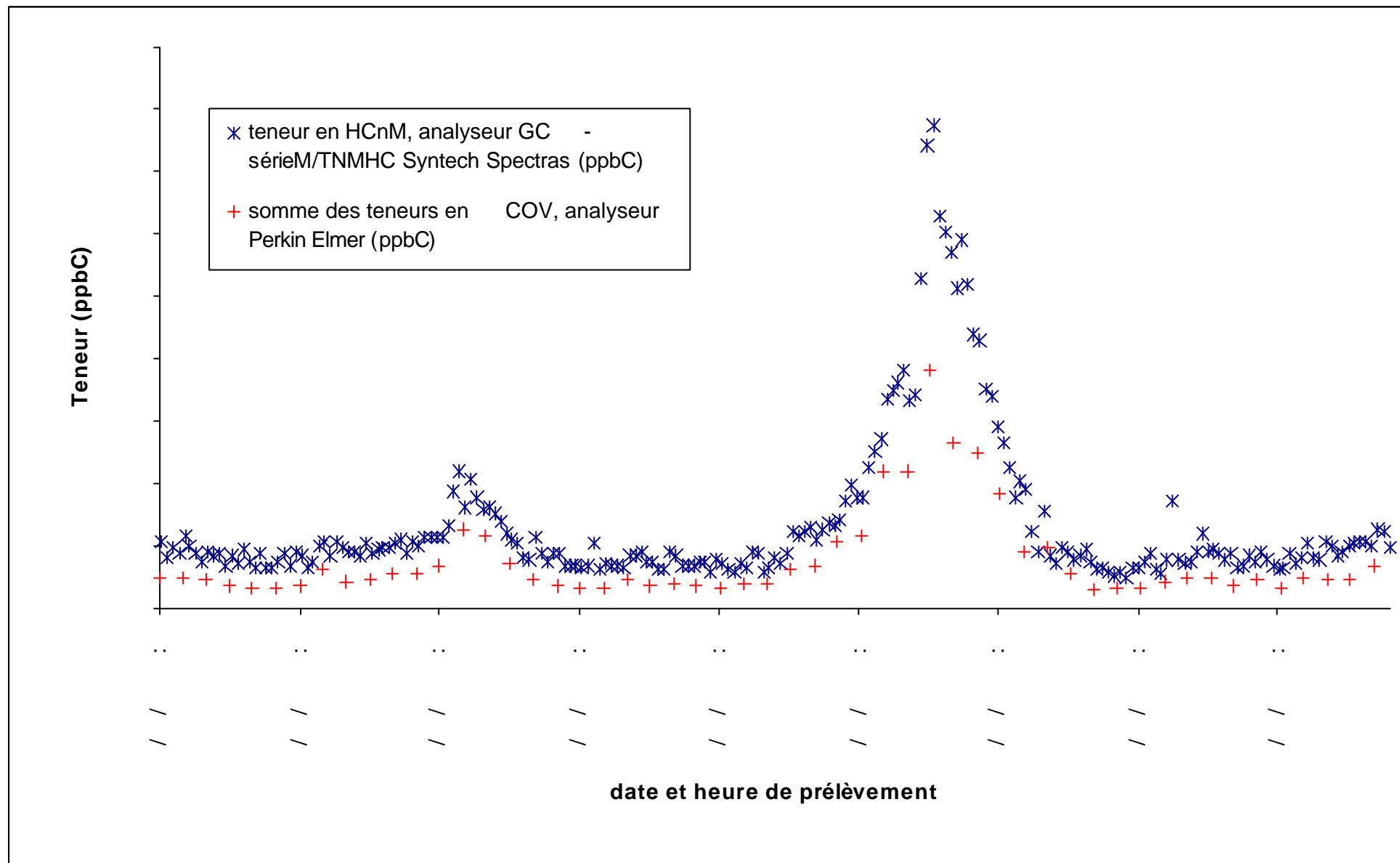


Figure 17 : Mise en évidence d'une pointe de pollution en hydrocarbures

Tableau XI: Coefficients de corrélation entre les teneurs en chacun des 31 COV et la teneur en HCnM

composé	coefficient de corrélation
éthane	0,85
éthylène	0,82
propane	0,89
propène	0,70
isobutane	0,76
butane	0,85
acétylène	0,76
trans--butène	0,86
-butène	0,85
cis--butène	0,86
isopentane	0,89
pentane	0,57
,-butadiène	0,77
trans--pentène	0,83
-pentène	0,76
cis--pentène	0,83
isoprène	0,52

	coefficient de corrélation
-hexène	0,46
hexane	0,78
benzene	0,87
isooctane	0,55
heptane	0,83
toluène	0,62
octane	0,82
éthylbenzène	0,86
méta+para-xylène	0,84
ortho-xylène	0,84
,-triméthylbenzène	0,85
,-triméthylbenzène	0,88
,-triméthylbenzène	0,86
somme des 31 COV	0,89

Pour apporter quelques éléments d'explication, les droites de régression :

- somme des teneurs en 31 COV mesurées par l'analyseur Perkin Elmer = f(teneurs en HCnM mesurées par l'analyseur Syntech Spectras),
- somme des teneurs en BTEX mesurées par l'analyseur Perkin Elmer = f(teneurs en HCnM mesurées par l'analyseur Syntech Spectras)
- teneurs en toluène mesurées par l'analyseur Perkin Elmer = f(teneurs en HCnM mesurées par l'analyseur Syntech Spectras),
- teneurs en benzène mesurées par l'analyseur Perkin Elmer = f(teneurs en HCnM mesurées par l'analyseur Syntech Spectras),

ont été tracées pour la période de mise en parallèle des deux analyseurs et sont présentées sur les figures 18 à 21.

Pour la corrélation des teneurs en HCnM avec la somme des teneurs en 31 COV mesurées par l'analyseur Perkin Elmer nous obtenons une bonne corrélation puisque le coefficient de corrélation (r) vaut 0,89. Ce résultat peut s'expliquer par la bonne corrélation globale de l'ensemble des points. La pente de la droite de corrélation est supérieure à 1, cet écart par rapport à la 1^{ère} bissectrice peut s'expliquer, d'une part par le fait que l'analyseur Syntech Spectras mesure l'ensemble des hydrocarbures alors qu'avec l'analyseur Perkin Elmer seuls 31 COV sont dosés spécifiquement et d'autre part par les valeurs toujours supérieures obtenues lors des pointes de pollution avec l'analyseur Syntech Spectras (voir § 2.4.3.1), par conséquent lors de la mise en parallèle avec l'analyseur Perkin Elmer la teneur évaluée avec l'analyseur d'HCnM est majorée par rapport à celle trouvée avec l'analyseur Perkin Elmer.

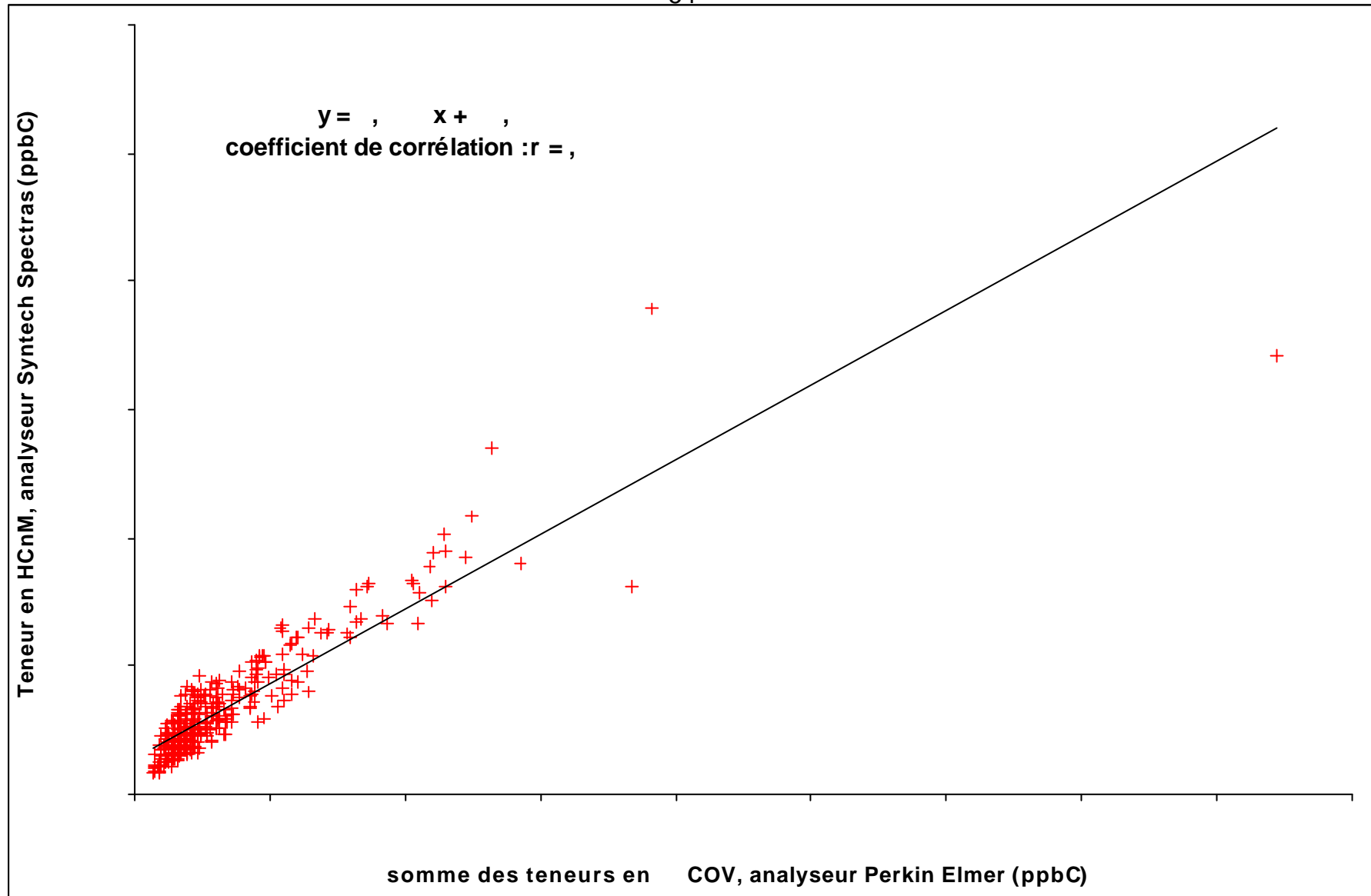


Figure 18 : Courbe de corrélation

teneur en HCnM (analyseur Syntech Spectras) – somme des teneurs des 31 COV (analyseur Perkin Elmer)

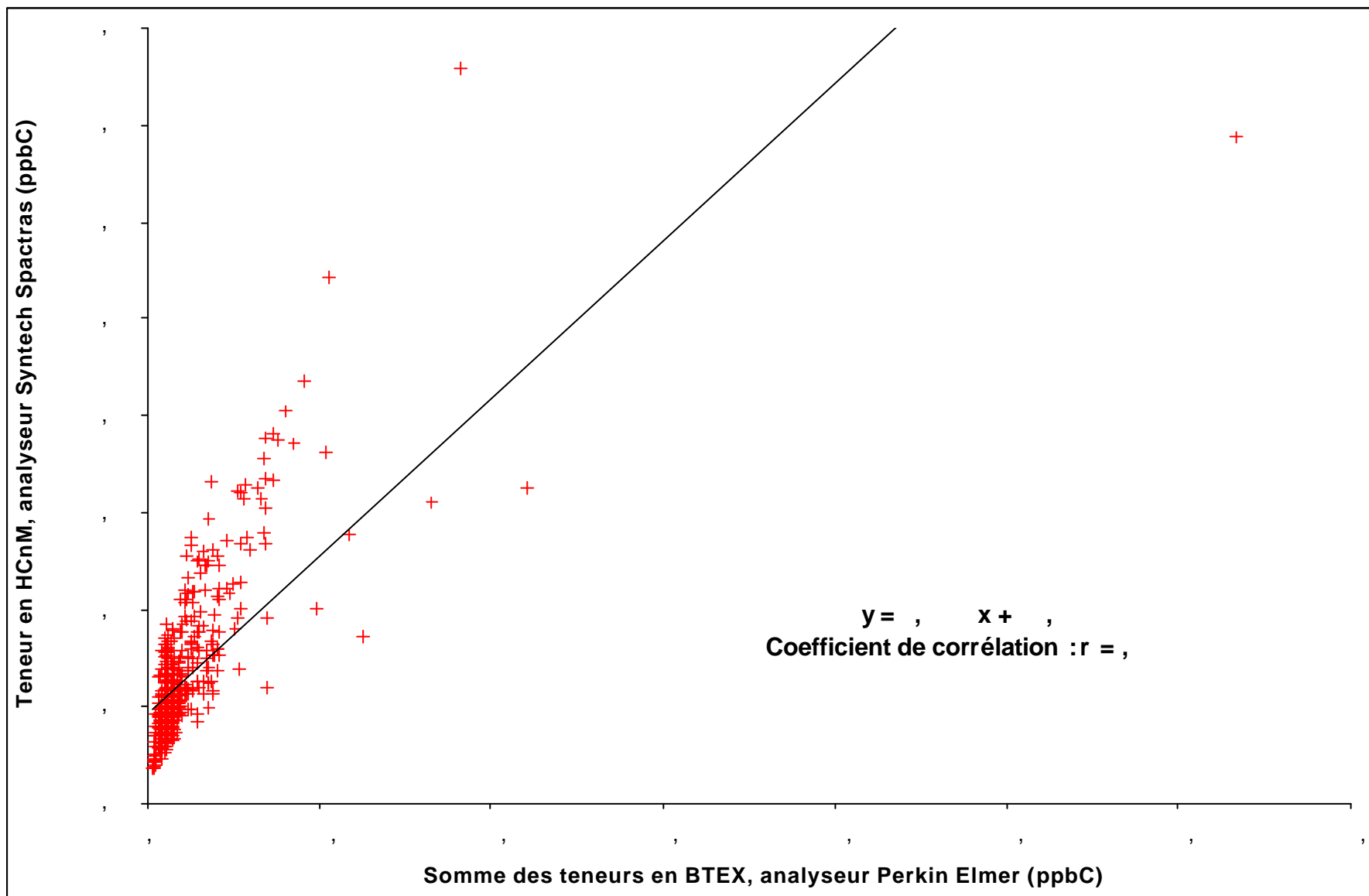


Figure 19: Courbe de corrélation

teneur en HCnM (analyseur Syntech Spectras) – somme des teneurs en BTEX (analyseur Perkin Elmer)

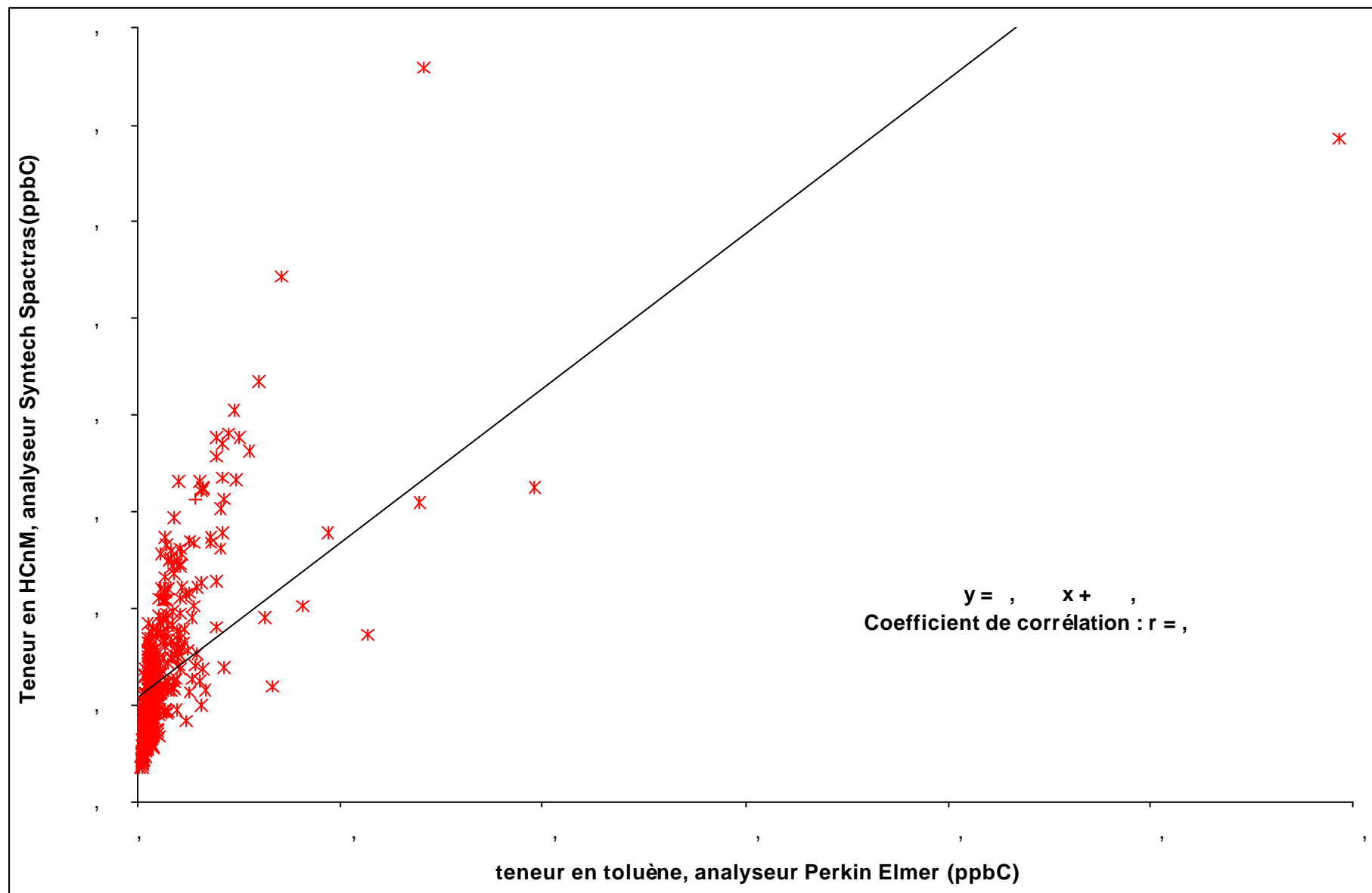


Figure 20 : Courbe de corrélation

teneur en HCnM (analyseur Syntech Spectras) – teneur en toluène (analyseur Perkin Elmer)

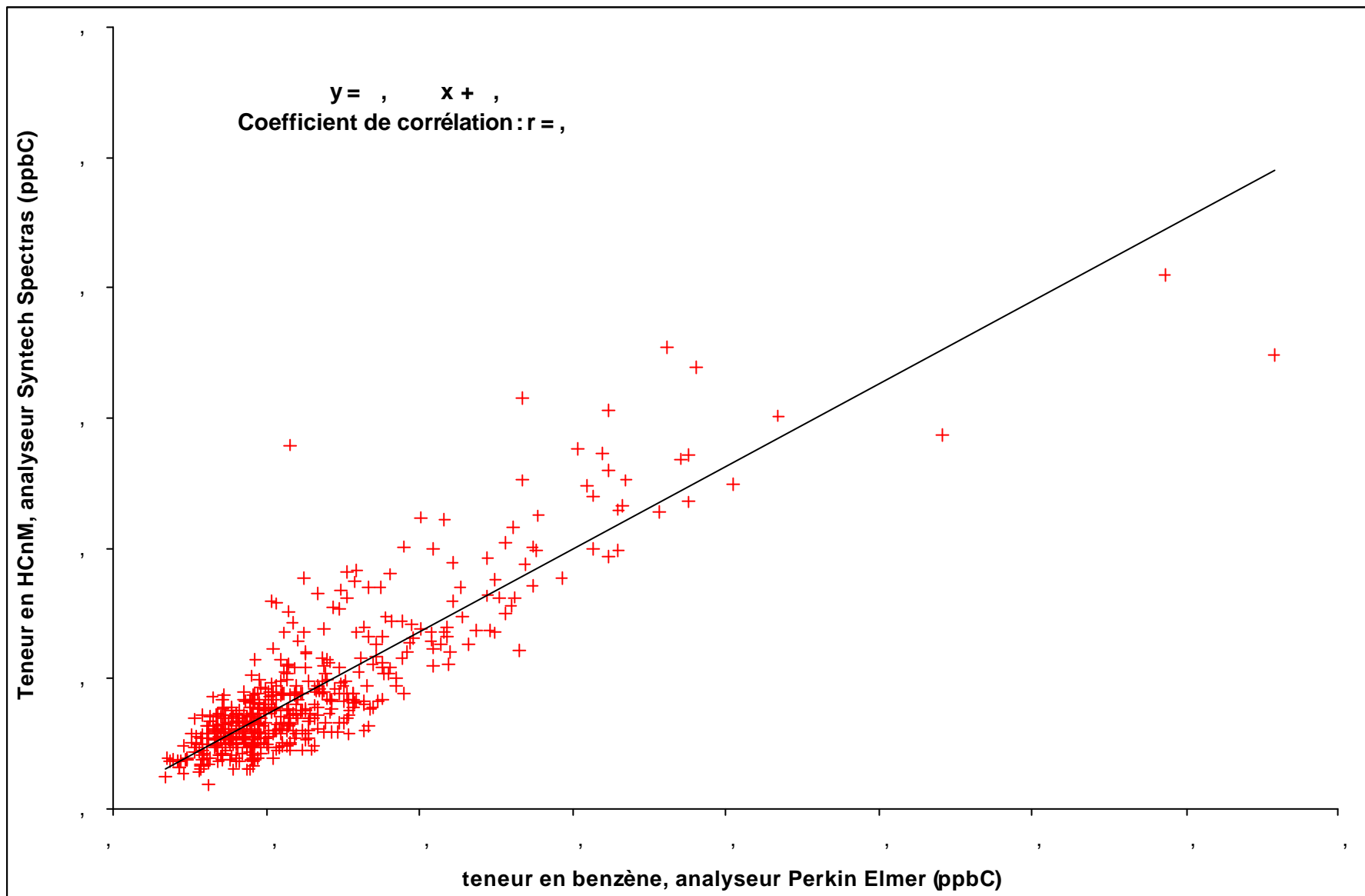


Figure 21 : Courbe de corrélation

teneur en HCnM (analyseur Syntech Spectras) – teneur en benzène (analyseur Perkin Elmer

Pour la corrélation des teneurs en HCnM avec la somme des teneurs en BTEX mesurées par l'analyseur Perkin Elmer, présentée sur la figure 19, nous obtenons une corrélation sensiblement moins bonne puisque le coefficient r chute à 0,71. Ceci peut s'expliquer par la particularité du site de mesure où des teneurs particulièrement importantes en toluène, vraisemblablement d'origine industrielle, ont été mesurées à plusieurs reprises et ces pointes de toluène ne sont pas prises en compte de la même façon par les deux analyseurs étant donné leur différence de mode d'échantillonnage (4 prélèvements ponctuels par quart d'heure pour l'analyseur Syntech Spectras et 30 minutes de prélèvement continu pour l'analyseur Perkin Elmer). L'observation de la courbe de corrélation met d'ailleurs en évidence une direction de corrélation principale mais aussi la présence de points en dehors de cette direction et représentatifs de teneurs en BTEX importantes détectées par l'analyseur Perkin Elmer.

Nous avons tracé la courbe corrélation des teneurs en HCnM avec la teneur de toluène mesurée par l'analyseur Perkin Elmer et de manière encore plus évidente que précédemment, cette courbe, présentée sur la figure 20, met en évidence une direction de corrélation principale mais aussi des points en dehors de cette direction représentatifs de teneurs en toluène importantes détectées par l'analyseur Perkin Elmer mais pour lesquels l'analyseur HCnM est beaucoup moins sensible.

En dernier lieu nous avons tracé la courbe corrélation des teneurs en HCnM avec la teneur de benzène mesurée par l'analyseur Perkin Elmer, le coefficient de corrélation est relativement bon (0,87) et cette courbe à la différence de celle obtenue pour le toluène présente un nuage de points homogène.

2.4.3.3 Détermination des rapports teneur en COV spécifique / teneur en HCnM

Compte tenu des corrélations variables selon chacun des COV avec la teneur en HCnM nous avons calculé le rapport entre chacun des 31 COV et la teneur en HCnM ainsi que l'écart-type sur ces rapports afin d'évaluer la dispersion des rapports. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau XII.

L'observation des coefficients de variation de ces rapports met en évidence certains composés tels que le benzène, les butènes, l'isopentane pour lesquels la dispersion est la plus faible (écart-type compris entre 30 et 40%) tandis qu'à l'opposé d'autres composés, comme le toluène, le pentane présentent un écart type particulièrement important.

A titre d'exemple, la figure 22 permet de comparer la variabilité des rapports benzène/HCnM, toluène/HCnM et pentane/HCnM. Il apparaît clairement que le rapport benzène/ HCnM varie, sur la période de mise en parallèle des deux outils, de manière beaucoup moins importante que le rapport toluène/HCnM ou dans une moindre mesure pentane/HCnM. Le rapport benzène/HCnM varie d'un facteur 8 (de 0,0057 à 0,048) tandis que le rapport toluène/HCnM varie d'un facteur 34 (de 0,026 à 0,87) et le rapport pentane/HCnM d'un facteur 128 (de 0,00345 à 0,2597). Cependant dans le cas du pentane une seule pointe ponctuelle le 12/06/01 est à l'origine de cette facteur important de même que de la valeur élevée du coefficient de variation, le retrait de la pointe de 12/06/01 fait diminuer le coefficient de variation de 128% à 68%. A l'opposé pour le toluène, il s'agit d'un phénomène de pointes ponctuelles répétées à plusieurs reprises.

Tableau XII : Rapports de la teneur en chacun des COV à la teneur en HCnM

	rapport (teneur en COV spécifique/teneur en HCnM)					
	moyenne (ppbC)	médiane des rapports	coefficient de variation des rapports %	minimum des rapports	maximum des rapports	rapport max du rapport / min du rapport
éthane	5,98	0,0447	39	0,01220	0,1261	10
éthylène	2,45	0,0170	52	0,00078	0,0944	121
propane	3,30	0,0210	57	0,00130	0,1425	109
propène	1,03	0,0066	68	0,00165	0,0517	31
isobutane	1,86	0,0120	77	0,00333	0,1707	51
butane	3,61	0,0248	55	0,00777	0,1765	23
acétylène	1,94	0,0136	66	0,00362	0,1425	39
trans-2-butène	1,46	0,0136	35	0,00374	0,0383	10
1-butène	0,36	0,0026	43	0,00113	0,0198	18
cis-2-butène	0,51	0,0045	29	0,00200	0,0131	7
isopentane	4,36	0,0315	37	0,00884	0,1050	12
pentane	1,87	0,0110	128	0,00345	0,2597	75
1,3-butadiène	0,35	0,0026	45	0,00066	0,0114	17
trans-2-pentène	0,23	0,0016	44	0,00020	0,0064	32
1-pentène	0,20	0,0013	55	0,00026	0,0064	24
cis-2-pentène	0,12	0,0009	50	0,00016	0,0056	36
isoprène	0,23	0,0017	64	0,00021	0,0084	40
1-hexène	1,25	0,0114	38	0,00168	0,0277	16
hexane	0,86	0,0058	66	0,00052	0,0256	50
benzene	1,73	0,0139	30	0,00572	0,0484	8
isooctane	0,37	0,0025	65	0,00069	0,0299	44
heptane	0,44	0,0030	52	0,00060	0,0141	23
toluène	11,34	0,0645	93	0,02564	0,8655	34
octane	0,25	0,0018	54	0,00043	0,0095	22
éthylbenzène	1,26	0,0096	37	0,00354	0,0234	7
méta+para-xylène	3,66	0,0268	40	0,00911	0,0704	8
ortho-xylène	1,26	0,0095	39	0,00323	0,0252	8
1,3,5-triméthylbenzène	0,44	0,0033	42	0,00091	0,0119	13
1,2,4-triméthylbenzène	1,17	0,0086	40	0,00251	0,0360	14
1,2,3-triméthylbenzène	0,69	0,0046	50	0,00146	0,0270	19

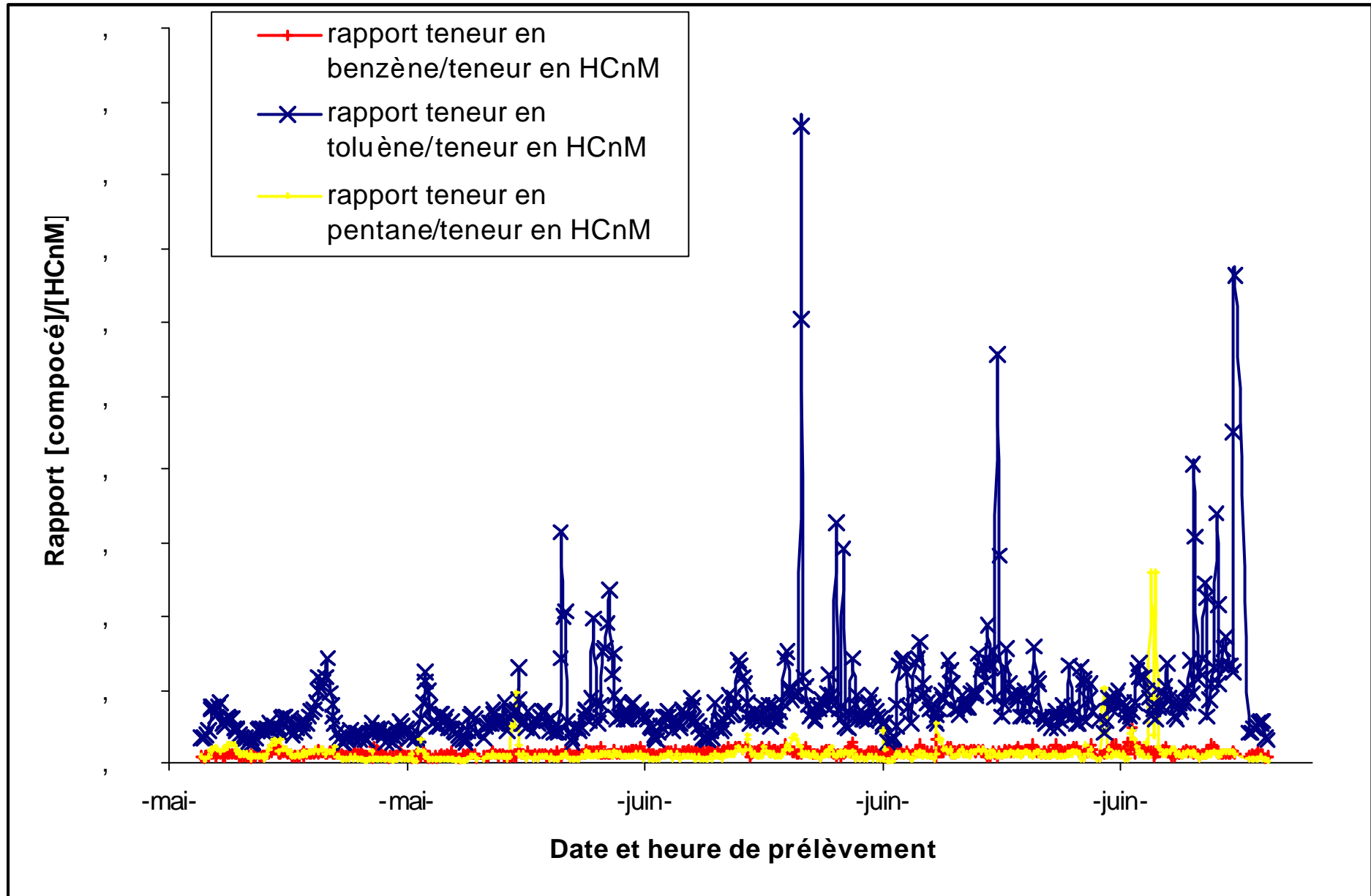


Figure 22 : Mise en évidence de la variation du rapport COV/HCnM

Ainsi il apparaît que pour des composés, tels que le benzène, émis de manière relativement constante dans le temps par une seule source de pollution (combustion automobile par exemple), le rapport COV spécifique/HCnM variera de manière moins importante que pour des composés, tels que le toluène qui, sur le site de mesure, sont émis de manière très ponctuelle et variable dans le temps du fait de la proximité d'une source d'émission industrielle.

Cependant même pour l'un des COV spécifiques présentant la dispersion la plus faible, le rapport COV spécifique/HCnM varie dans une gamme relativement large. Dans ces conditions, il n'est pas envisageable de déduire la teneur horaire en un COV spécifique de la mesure des HCnM avec une incertitude raisonnable.

2.5 – Conclusion

Dans le cadre de cette étude, nous avons décrit l'analyseur Syntech Spectras GC855-série114M/TNMHC, exposé son fonctionnement puis étudié quelques-unes de ses performances analytiques. L'analyseur a ensuite été mis en situation réelle de prélèvement atmosphérique parallèlement à l'analyseur de COV spécifiques Perkin Elmer pendant trois semaines et demi.

L'analyseur Syntech Spectras GC855-série114M/TNMHC est un analyseur automatique d'hydrocarbures méthanique (CH₄) et non méthaniques (HCnM) permettant la mesure des faibles teneurs en HCnM telles que celles rencontrées dans l'air ambiant.

Le principe de fonctionnement de l'analyseur permet une mesure spécifique des HCnM à la différence des autres analyseurs sur le marché qui réalisent une mesure différentielle des HCnM. La mesure des hydrocarbures non méthaniques est séquentielle et s'effectue de la manière suivante : un tube contenant un adsorbant permet la rétention des HCnM et le passage du méthane, la mesure des HCnM est ensuite possible par chauffage de ce tube et thermodésorption des HCnM puis quantification par le détecteur FID.

Pour ce qui est du fonctionnement de cet analyseur au cours des cinq mois où il a été mis à notre disposition, plusieurs interruptions ont eu lieu. Dans un premier temps, le 26/04/01, les teneurs en HCnM délivrées par l'analyseur Syntech Spectras étaient très importantes (plusieurs ppmC) et sans commune mesure avec celles délivrées par l'analyseur Perkin Elmer. L'analyseur a donc été rapatrié sur le site de l'Ecole des Mines de Douai et la société Syntech est intervenue le 18/05/01 afin de changer le piège de préconcentration et le bloc Peltier se trouvant autour. Dans un second temps, l'analyseur Syntech Spectras a été de nouveau installé sur le site de Fives (à partir du 23/05/01) et l'analyseur d'HCnM et l'ATD 400 + Autosystem Perkin Elmer ont analysé l'air ambiant extérieur en parallèle sur le site de Fives. Cette mesure en parallèle a duré trois semaines et demi, puisqu'en date du 17/06/01, un arrêt de l'analyseur d'HCnM occasionné par une panne du système informatique (carte mère) a entraîné sa réexpédition chez le constructeur. En dernier lieu, à la suite de son rapatriement en octobre 2001 à l'EMD, il a été constaté un défaut de fonctionnement du Peltier (puisque la température de consigne de 10°C ne peut plus être atteinte) et par conséquent une intervention de la société Syntech est prévue.

L'analyse du blanc de l'analyseur en ce qui concerne la teneur en HCnM a mis en évidence le fait que cette valeur du blanc semble être assez largement dépendante du piège (avec un premier piège : 80ppbC, avec le second piège qui a dû être mis en place, dans les

mêmes conditions de fonctionnement que précédemment, environ 20ppbC). Il est donc impératif que l'utilisateur dispose d'une source d'air zéro de très bonne qualité et très fiable puisque cette valeur du blanc sera primordiale lors de l'étalonnage.

La limite de détection en HCnM établie à l'aide de cette technique : 7ppbC, est particulièrement faible comparativement à ce qui est obtenu avec les analyseurs traditionnels d'HCnM reposant sur une mesure différentielle des teneurs en hydrocarbures totaux et en méthane et qui est de l'ordre de 50ppbC.

Compte tenu de cette faible limite de détection, il est impératif de prendre en compte la valeur du blanc pour réaliser un étalonnage correct de l'outil. Dans un premier temps, le logiciel dont nous disposons ne permettait pas de prendre en compte cette valeur de blanc lors de l'étalonnage et par conséquent même lors de l'analyse d'échantillons très peu concentrés une valeur en HCnM de l'ordre de grandeur de la valeur du blanc était détectée. Il a donc été demandé au constructeur de modifier la procédure d'étalonnage, ce qui a été réalisé et la procédure est présentée.

D'après les essais réalisés du 16 février au 17 juin 2001, l'analyseur Syntech Spectras GC855-série114M/TNMHC présente une réponse stable vis à vis du mélange gazeux étalon utilisé. Il est cependant important de noter que le changement de piège qui a du être réalisé a entraîné une modification de la réponse de l'analyseur et par conséquent un décalage des courbes de suivi. Il est donc important de signaler que tout changement de piège doit s'accompagner d'un étalonnage complet de l'analyseur.

Une bonne linéarité de la réponse en HCnM a été observée dans le domaine des concentrations atmosphériques habituellement rencontrées.

La réponse de l'analyseur lors de l'analyse de mélanges gazeux contenant des composés légers met en évidence que la présence d'un composé léger tel que l'éthane assez faiblement retenu par les adsorbants, n'entraîne pas d'augmentation de la teneur en méthane mesurée par l'analyseur et donc que la rétention de ce composé est bonne et que la détermination de la teneur en éthane présente une bonne concordance par rapport à la teneur nominale de ce mélange gazeux. Par contre, il apparaît que la teneur en éthylène mesurée par l'analyseur est toujours sous-évaluée (de l'ordre de -26%) mais il faut savoir que ce composé est l'un des deux composés légers les plus difficiles à retenir (le second étant l'acétylène) ce qui est acceptable. On peut cependant craindre qu'environ 25% de la teneur en éthylène ne soit pas retenue quantitativement par l'adsorbant et soit par conséquent mesurée comme étant du méthane, mais en général la teneur en éthylène de l'air ambiant est négligeable par rapport à celle de méthane.

Lors de l'analyse d'un mélange gazeux contenant des composés lourds (de 6 à 9 atomes de carbone), il apparaît que la teneur mesurée par l'analyseur est de manière générale un peu surévaluée par rapport à la teneur nominale mais les écarts sont tout à fait acceptables (inférieurs ou égaux à 10%) ce qui indique que l'ensemble des COV même les plus lourds sont correctement désorbés du piège et correctement détectés par le FID avec une bonne proportionnalité de la réponse des différents hydrocarbures par rapport au nombre d'atomes de carbone dont ils sont composés.

La comparaison des résultats délivrés parallèlement par les analyseurs Perkin Elmer et Syntech Spectras au cours d'une campagne de mesure sur le site de Fives (site urbain de fond

soumis à des influences industrielles) a permis de mettre en évidence les avantages et les inconvénients de l'analyseur GC855-série114M/TNMHC.

Le mode de fonctionnement de l'analyseur permet l'analyse du méthane (composé faisant partie de la liste des précurseurs d'ozone) et des hydrocarbures non méthaniques.

Lors de l'analyse des échantillons d'air ambiant, il apparaît que les deux analyseurs rendent compte de l'évolution de la teneur en HCnM dans le temps de manière comparable avec cependant une sous-estimation de la teneur déterminée par l'analyseur Perkin Elmer qui est liée au fait que seuls 31 COV spécifiques ont été quantifiés.

Il apparaît au cours de la période de mise en parallèle des deux analyseurs que les moyennes et médiane de la somme des 31 COV dosés spécifiquement par l'analyseur Perkin Elmer sont respectivement 0,059ppmC et 0,039ppmC. Il est indispensable de noter que ces valeurs sont particulièrement faibles et de l'ordre de grandeur de la limite de détection (50ppbC) des analyseurs traditionnels d'HCnM reposant sur le principe de la mesure différentielle des teneurs en HCT en méthane pour le dosage des HCnM. La très faible limite de détection (7ppbC) en HCnM atteinte avec l'analyseur GC855-série114M/TNMHC Syntech Spectras permet de n'observer aucune valeur inférieure à sa limite de détection même au cours de la nuit sur un site urbain de fond.

La couverture temporelle de l'analyseur Syntech Spectras (4 prélèvements ponctuels par quart d'heure) apparaît plus représentative que celle de l'analyseur Perkin Elmer (1 prélèvement continu de 30 minutes en continu par heure), et la mise en évidence des pointes de pollution est plus accentuée.

Les niveaux de pollution détectés à l'aide de l'analyseur Syntech Spectras sont plus importants, liés d'une part à une dynamique de réponse plus grande et d'autre part par le fait que l'analyseur Syntech Spectras mesure l'ensemble des hydrocarbures non méthaniques alors que l'analyseur Perkin Elmer ne mesure que 31 COV spécifiquement qui représentent en grande partie mais pas totalement les HCnM.

Les corrélations sont relativement bonnes pour l'ensemble des composés avec des valeurs maximales atteignant 0,89 pour le propane et l'isopentane et des valeurs minimales de l'ordre de 0,5 pour des composés minoritaires tels que le 1-hexène ou l'isooctane. Un coefficient de corrélation très bon est obtenu pour la somme des 31 COV, il est de 0,89

Les rapports moyens entre chacun des 31 COV et la teneur en HCnM ont été calculés ainsi que les coefficients de corrélation correspondants afin d'évaluer la dispersion de ces rapports. Il apparaît que pour des composés, tels que le benzène, émis de manière relativement constante dans le temps par une seule source de pollution (combustion automobile), le rapport COV spécifique/HCnM variera de manière moins importante que pour des composés, tels que le toluène qui, sur le site de mesure, sont émis de manière très ponctuelle et variable dans le temps du fait de la proximité d'une source d'émission industrielle.

Cependant même pour le benzène, l'un des COV spécifiques présentant la dispersion la plus faible, le rapport COV spécifique/HCnM peut varier dans une gamme relativement large (de 0,00572 à 0,0484 soit d'un facteur 8). Dans ces conditions, il n'est pas envisageable de déduire la teneur horaire en un COV spécifique de la mesure des HCnM avec une incertitude raisonnable.

2.6 – 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 une station de mesure.

A N N E X E

**EVOLUTION COMPAREE DE LA TENEUR EN HC_nM MESUREE
PAR L'ANALYSEUR GC 855-série 114M/TNMHC SYNTECH SPECTRAS
ET DE LA SOMME EN 31 COV MESURES
PAR L'ANALYSEUR PERKIN ELMER
DU 23/05/01 AU 11/06/01**

