

**ECOLE DES MINES DE DOUAI**

**DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT**

**ETUDE n°9**

**ETUDE DE LA MISE AU POINT DE LA MESURE  
DES COV SUR UN SITE INDUSTRIEL**

**Marc VEILLEROT, Nadine LOCOGE  
avec la collaboration technique de Thierry LEONARDIS,  
Laurence DEPELCHIN et Isabelle FRONVAL**

**Décembre 2001**



## SOMMAIRE

<b>RESUME .....</b>	<b>1</b>
<b>1 – INTRODUCTION ET OBJECTIFS .....</b>	<b>3</b>
<b>2 – CAMPAGNE DE PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS .....</b>	<b>5</b>
2.1 - LOCALISATION DES POINTS DE MESURE .....	5
2.2 - MATERIELS ET STRATEGIE DE PRELEVEMENT .....	7
2.3 - CONDITIONS METEOROLOGIQUES .....	9
<b>3 – IDENTIFICATION ET SELECTION DES COV .....</b>	<b>9</b>
3.1 - METHODE ANALYTIQUE .....	9
3.2 - SELECTION DES COMPOSES A QUANTIFIER.....	12
<b>4 – QUANTIFICATION DES COV .....</b>	<b>14</b>
4.1 - METHODE ANALYTIQUE .....	14
4.2 - RESULTATS .....	18
<b>5 – CONCLUSION DE LA PRECAMPAGNE ET MISE EN PLACE DE LA MESURE DES COV SUR LE SITE DE AIRMARAIX.....</b>	<b>22</b>
5.1 – BILAN DE LA PRECAMPAGNE .....	22
5.2 – MISE EN PLACE DE LA MESURE DES 55 COV PRESELECTIONNES DANS LE RESEAU AIRMARAIX .....	22
<b>6 – RESULTATS OBTENUS PAR LE RESEAU AIRMARAIX AU COURS DE LA CAMPAGNE ESCOMPTE (DU 08/06/01 AU 15/07/01).....</b>	<b>25</b>
<b>7 – CONCLUSION .....</b>	<b>28</b>
<b>8 – REMERCIEMENTS.....</b>	<b>29</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>29</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>30</b>



**RESUME de l'étude n°9 du rapport d'activités intermédiaire de l'EMD 2001****Etude suivie par Nadine Locoge****Tel : 03 27 71 26 19****ETUDE DE LA MISE AU POINT DE LA MESURE  
DES COV SUR UN SITE INDUSTRIEL**

En vue d'une extension du nombre d'espèces pouvant être quantifiées par les méthodes chromatographiques traditionnelles de mesure des composés organiques volatils (COV), une étude expérimentale a été conduite au Département Chimie et Environnement de l'EMD, avec pour cadre la pré-campagne du programme de recherche ESCOMPTE. Elle a consisté tout d'abord dans la recherche des principaux COV observables dans onze échantillons prélevés en différents sites de la région de Marseille/Fos-Berre. Plus d'une centaine d'espèces différentes ont été identifiées, dont les 31 hydrocarbures non méthaniques dont la surveillance est préconisée par les directives européennes de surveillance de la qualité de l'air. Parmi l'ensemble des composés identifiés dans les échantillons, une liste finale de 55 espèces, dont les composés 'réglementaires', a été établie pour être quantifiées. Les critères de sélection des composés additionnels ont été leur toxicité, selon les indications de la réglementation nord-américaine, et leur abondance. Enfin, la quantification des espèces retenues a été réalisée à l'aide des méthodologies usuelles employées au laboratoire, après validation de leur capacité opérationnelle.

Ces méthodes devraient être relativement aisément adaptées aux outils automatiques de mesure des COV mis en place dans les associations de surveillance de la qualité de l'air et ainsi permettre une surveillance continue plus exhaustive des composés organiques polluant l'air des villes. L'expérience de cette extension du nombre de COV suivis dans un réseau a donc été tentée au réseau AIRMARAIX dans le cadre de la campagne ESCOMPTE.

Ainsi, suite à l'installation d'un système d'analyse de COV spécifiques Perkin Elmer sur le site du poste central du réseau AIRMARAIX, avenue de Prado à Marseille, il a été possible de mettre en place dans un premier temps le dosage des 31 COV visés préconisés par les directives européennes puis dans un deuxième temps la liste des COV suivis a été étendue aux composés supplémentaires identifiés au travers de la précampagne de mesure.

Par conséquent la méthode développée au laboratoire a été mise en place à l'occasion de la campagne de mesures du programme ESCOMPTE en juillet 2001 ; une base de données plus complète de la fraction gazeuse organique a ainsi été constituées et les résultats hebdomadaires sous la forme de la moyenne arithmétique, minimum et maximum horaire des teneurs sont présentés.

Cependant, il est clair qu'un certain nombre d'autres composés organiques volatils toxiques sont susceptibles d'être présents dans les atmosphères urbaines, de part leur présence dans les rejets automobiles ou industriels (styrène, méthanol, phénol...). Ces espèces n'ont pu être mises en évidence dans les échantillons analysés ni ensuite intégrés aux présents travaux de développement analytique, soit du fait de leur absence effective, soit également du fait des limites de la méthode employée (interférences analytiques, piégeage des composés polaires...). Aussi, des travaux complémentaires, orientés vers des conditions opératoires différentes ou vers d'autres techniques d'analyse, devront être envisagés pour permettre une future prise en compte d'un nombre encore accru de ces espèces.

## 1 – INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Compte tenu des multiples impacts que présentent les composés organiques volatils pour la santé des personnes et pour l'environnement, une surveillance continue de leurs concentrations atmosphériques apparaît unanimement indispensable. A l'échelle européenne, et en France en particulier, cette surveillance s'organise progressivement sous l'effet des directives communautaires. Outre un contrôle obligatoire des teneurs en benzène, elles préconisent également le suivi d'un nombre fini d'espèces (une trentaine) dans l'objectif du contrôle des épisodes de pollution photo-oxydante.

Cette liste de composés, établie il y a une dizaine d'années sous l'autorité d'un groupe d'experts [Kotsias et al., 1991], constitue une étape de démarrage très utile ; elle peut cependant s'avérer à long terme insuffisante compte tenu des impacts sanitaires en jeu. En effet, de nombreux autres composés organiques peuvent présenter des risques élevés en terme de toxicité et de réactivité photochimique, suivant les contextes des zones urbaines considérées.

A l'heure actuelle, un certain nombre d'équipements sont progressivement mis en place dans diverses AASQA en vue d'une quantification systématique des composés préconisés par les directives européennes. Ces outils analytiques, basés sur la technique de chromatographie en phase gazeuse, sont analogues aux méthodologies développées depuis plusieurs années par le département Chimie et Environnement de l'EMD [Locoge et al., 1993 et suivants] qui, du fait de cette expérience, prend une part active à ces développements.

Le présent travail s'inscrit dans un objectif de perfectionnement des méthodes précédemment mises au point au département, en évaluant dans quelle mesure elles peuvent permettre la quantification d'un nombre plus important d'espèces et ainsi renseigner plus complètement les caractéristiques toxiques et réactives de la pollution organique gazeuse de l'air.

Pour réaliser cette étude, nous avons souhaité profiter du cadre du déroulement d'un important programme de recherche et de mesure se déroulant dans la région Provence-Alpes-Côte d'Azur, le programme ESCOMPTE (**E**tude sur **S**ite pour **C**ontraindre les **M**odèles de **P**ollution atmosphérique et de **T**ransfert d'**E**missions). Ce programme est dédié à la constitution d'une base exhaustive de données pour accroître la compréhension des phénomènes physico-chimiques de la pollution oxydante et permettre la validation de modèles numériques de simulation. Dans ce projet, les Associations locales de surveillances de la Qualité de l'Air AIRMARAIX et AIRFOBEP sont engagées, notamment pour la fourniture de données de mesure des Composés



Organiques Volatils. Dans ce contexte, et au-delà de l'objectif principal de développement des méthodes de mesure de COV, les intérêts étaient doubles :

- permettre aux deux réseaux de connaître de manière relativement complète la composition organique gazeuse de l'air des domaines dont ils ont la surveillance et, à terme, de proposer au programme ESCOMPTE des mesures en COV plus détaillées,
- explorer des atmosphères correspondant à des régions géographiques sensiblement différentes de celles qui ont pu être considérées précédemment par notre laboratoire, les sources de COV pouvant être de nature différente, et donc, par ce biais, accroître notre expérience.

La démarche que nous avons adoptée pour la conduite de ces travaux a visé à produire la plus grande efficacité ; elle a comporté deux étapes :

- déterminer, dans un premier temps, les composés observables dans différents environnements du domaine de mesure,
- dans un deuxième temps, mettre au point en laboratoire, et sur la base de techniques existantes, des méthodes d'analyse permettant de doser une fraction étendue des COV parmi les composés majoritaires toxiques et réactifs observés sur le site (en incluant naturellement les composés réglementaires).

Le présent rapport fait donc état des différentes étapes de ces travaux, présentant tout d'abord les conditions de déroulement de la campagne d'échantillonnage sur sites, ensuite les travaux d'identification et d'analyses des composés issus de ces prélèvements, puis les mises au point analytiques en laboratoire pour la quantification des composés sélectionnés et, enfin, les résultats de ces quantifications.

## 2 – CAMPAGNE DE PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS

Une campagne de prélèvement d'échantillons d'air s'est donc tenue sur la région de Marseille – Fos – Etang de Berre durant la semaine du 03 au 07 juillet 2000. Cette période a coïncidé avec la dernière des six semaines d'expérimentation de la campagne préparatoire du programme ESCOMPTE, la campagne proprement dite devant se tenir au cours de l'été 2001.

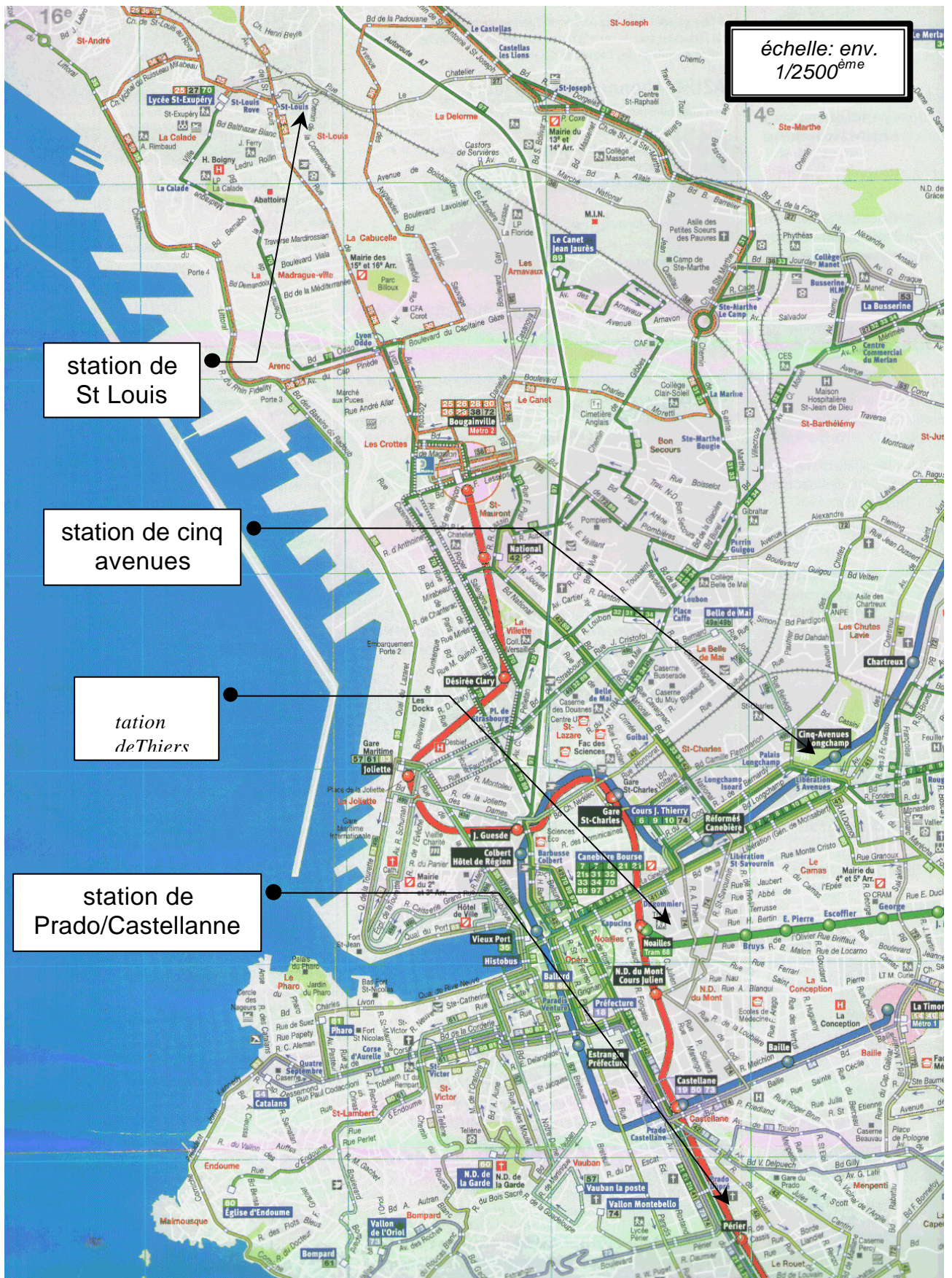
### 2.1 - Localisation des points de mesure

Cinq sites, de typologies différentes ont été pris en compte au cours de cette campagne, l'objectif étant d'examiner la variabilité des composés observables et de leurs concentrations. La sélection de ces points de prélèvement s'est faite en concertation avec les responsables des AASQA et du programme Escompte (groupe 'mesures chimiques-sol').

Quatre d'entre eux, correspondant à des stations de l'Association AIRMARAIX, étaient localisés dans l'agglomération de Marseille, présentant un caractère principalement urbain.

- Site de Prado/Castellanne : ce point de mesure était situé dans un quartier d'affaires en centre ville, le long de l'avenue du Prado (axe principal de circulation), dans la cour intérieure d'un immeuble de bureau abritant notamment le poste central du réseau.
- Site de Thiers : cette station était également positionnée dans l'hyper centre de Marseille, à proximité de deux axes de circulation importants (cours Lieutaud et avenue La canebière), dans la cour intérieure d'un lycée.
- Site de St-Louis : ce site était placé au nord de Marseille, en bord de voie d'une petite rue d'un quartier principalement résidentiel et commerçant, et comportant également la présence de quelques structures industrielles (sucrierie, câblerie).
- Site de Cinq Avenues : cette station était localisée en bordure de l'hyper centre, dans un quartier à dominante résidentielle ; le point de mesure était placé dans l'enceinte de l'observatoire de Marseille contigu à un vaste parc public (jardins Longchamp).

La localisation géographique précise de ces stations dans la ville de Marseille est visualisée dans la figure 1.



**Figure 1** : Localisation des points de mesure dans la ville de Marseille

Le cinquième et dernier site sur lequel nous avons réalisé des prélèvements correspond à une station de l'association AIRFOBEP, à l'est de l'étang de Berre. Il s'est agi d'un site à dominante industrielle.

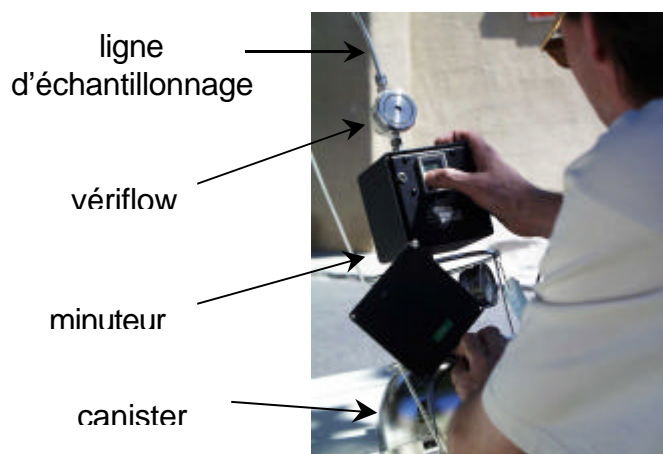
- Site de Rognac : cette station, implantée sur la commune de Rognac, était placée dans la cour d'une école primaire dans un environnement immédiat modérément urbanisé mais en périphérie immédiate (moins d'un km) de la zone d'activité industrielle de Berre l'étang (stockage de produits pétroliers, production chimique).

Une description plus complète de l'environnement de ces stations, comprenant en particulier des prises de vues des points de prélèvement, est proposée en annexe 1.

## 2.2 - Matériels et stratégie de prélèvement

La collecte des échantillons d'air ambiant a été réalisée à l'aide de dispositifs autonomes, déjà utilisés lors de campagnes précédentes sur la métropole Lilloise et dont les principes de fonctionnement et les performances ont été décrits antérieurement [Locoge et al, 1998]. Ces dispositifs sont constitués (cf. figure 2):

- d'un canister initialement sous vide (volume 6L – Restek)
- d'un régulateur de débit " vériflow " (gamme 8-20 mL/mn – Restek)
- d'un minuteur électronique (Restek) commandant, après programmation, une électrovanne pour les début et fin de période de remplissage du canister.
- d'un filtre en acier inoxydable de porosité  $2\mu\text{m}$  (Swagelock) associé à une petite ligne d'échantillonnage ( $\approx 50\text{ cm}$ ) en acier inox.



**Figure 2 :**  
**Dispositif autonome de**  
**prélèvement des**  
**échantillons d'air**

Ces différents équipements ont été préparés et conditionnés selon les procédures développées et mises en place dans notre laboratoire depuis plusieurs années. Brièvement, les canisters sont soumis à des cycles répétés de mises sous vide

à l'aide d'une pompe turbomoléculaire et de remplissage à l'air zéro humide, puis systématiquement contrôlés par analyse chromatographique. Les teneurs résiduelles tolérées sont inférieures à 0,01ppb pour la quasi totalité des COV (à l'exception de l'éthane et de l'éthène où la tolérance est 0,1ppb). L'ensemble des lignes d'échantillonnage (tube + électrovanne + régulateur de débit) sont balayées pendant plusieurs heures par un flux d'air zéro humide avant leur installation hermétique sur les canisters.

Des périodes continues de 12h (de 07h à 19h LT) ont été fixées pour le remplissage des enceintes de prélèvement. Cette durée relativement longue a été choisie pour permettre la prise en compte, dans les échantillons, des divers phénomènes pouvant affecter les concentrations ambiantes, tels que fluctuations de trafic, variations météorologiques, etc.. En outre, de manière à s'affranchir d'éventuels aléas expérimentaux ou de modifications importantes des conditions de contamination des sites (comme par exemple un changement de régime climatique), chaque point de mesure a été l'objet de deux prélèvements, effectués deux jours consécutifs. Enfin, concernant le site de Rognac, compte tenu de son caractère industriel très marqué par la proximité d'importantes sources ponctuelles susceptibles de produire des variations significatives de concentrations suivant les régimes de vent, un prélèvement en période nocturne (de 19h à 07h) a été programmé. Les débits de prélèvements (8 mL/mn) fixés initialement au laboratoire ont été contrôlés sur site en début et fin de prélèvement. Le tableau 1 présente un récapitulatif des prélèvements réalisés sur l'ensemble des sites au cours de cette campagne.

**Tableau 1** : Récapitulatif des prélèvements d'échantillons d'air réalisés lors de la campagne

<b>Sites</b>				
Prado/Cast.	Thiers	St Louis	Cinq avenues	Rognac
<b>Prélèvements</b>				
- le 05/07 : 7h-19h - le 06/07 : 7h-19h	- le 05/07 : 7h-19h - le 06/07 : 7h-19h	- le 05/07 : 7h-19h - le 06/07 : 7h-19h	- le 05/07 : 7h-19h - le 06/07 : 7h-19h	-le 05/07 : 7h-19h -du 05/07 : 19h au 06/07 : 7h -le 06/07 : 7h-19h

### **2.3 - Conditions météorologiques**

Les mesures sur site se sont donc déroulées au cours de la première semaine du mois de juillet 2000 (du 03/07 au 07/07), principalement les mercredi 05/07 et jeudi 06/07. D'un point de vue météorologique, cette période a été caractérisée pour la région méditerranéenne par des conditions anticycloniques (pression d'environ 1015 à 1020 mbar), marquées des températures élevées (minimales 20°C / maximales 35°C) adoucies certains jours par la présence d'un vent fort. Aucune précipitation n'a été enregistrée sur la région au cours de cette période [Météo-France, 2000]. Une illustration des conditions météorologiques plus précisément rencontrées à proximité des sites de prélèvements est donnée par la figure 3 indiquant les variations de température et de vent enregistrées du 03/07 au 07/07. On notera en particulier les changements de régime de vent entre les 04-05/07 (vent fort de Nord/Nord-Ouest) et les 06-07/07 (vent faible à modéré de Sud/Sud-Est).

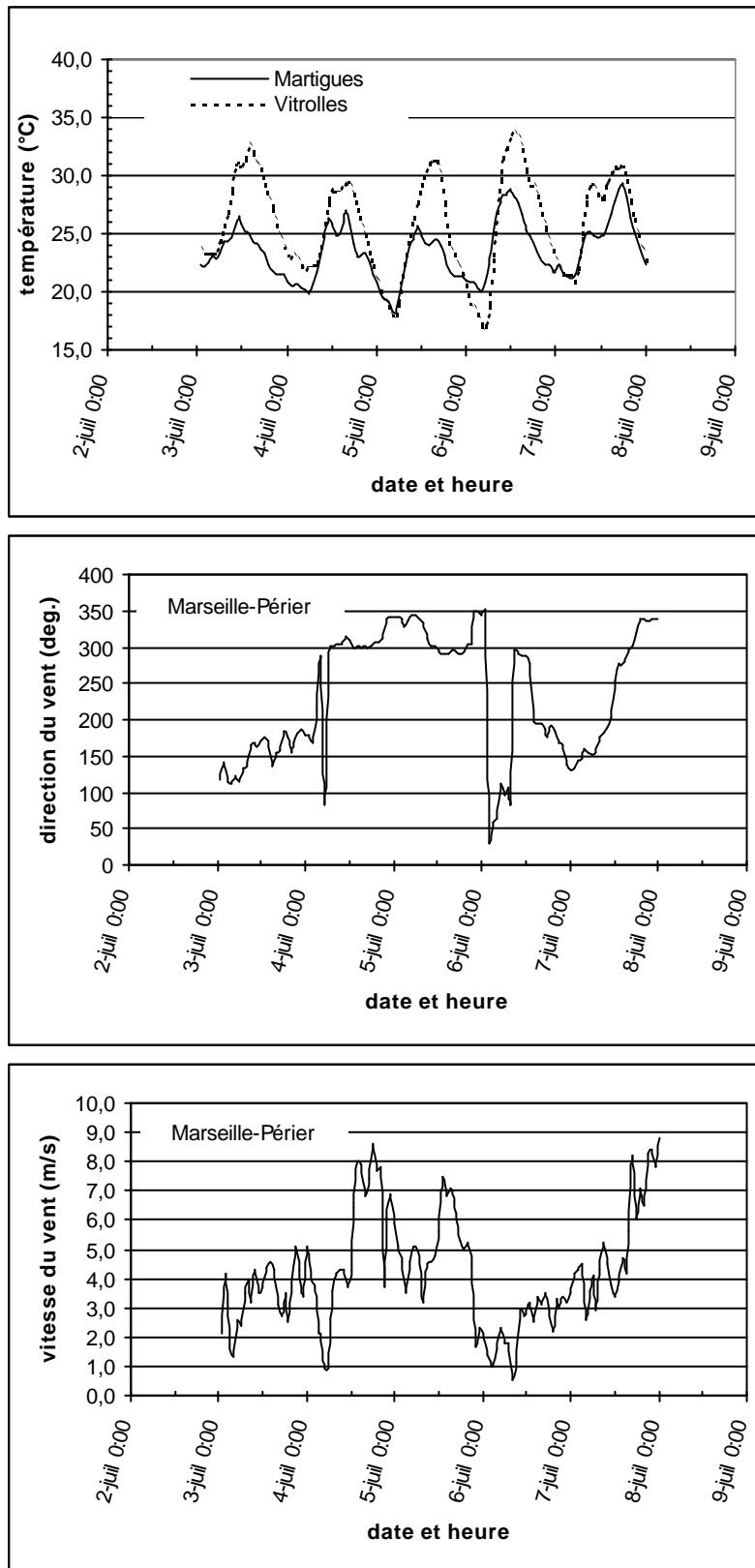
## **3 – IDENTIFICATION ET SELECTION DES COV**

A l'issue des prélèvements réalisés sur place, les différents échantillons ont été ramenés au laboratoire afin de procéder à leur analyse pour l'identification des différents composés.

### **3.1 - Méthode analytique**

La méthode analytique utilisée pour l'identification des COV reprend les techniques développées et pratiquées depuis plusieurs années au département pour l'analyse, en mode ponctuel ou continu, des hydrocarbures non méthaniques dans l'air [Locoge et al., 1994 et suivants]. Le principe général consiste à transférer les composés par le biais d'une phase de double concentration cryogénique dans un chromatographe en phase gazeuse où leur séparation est réalisée.

C'est un analyseur VOC-Analyser de la société Chrompack qui a été utilisé pour ces opérations. L'étape de préconcentration est réalisée par une unité spécifique fonctionnant en deux temps : un échantillon de 360 mL d'air du canister, préalablement séché par une membrane en Nafion, est introduit dans une cartouche de prélèvement contenant un cocktail d'adsorbant maintenu à une température subambiante (de l'ordre de -20°C).



**Figure 3 : Paramètres météorologiques relevés sur la région de Marseille/Fos Berre du 03 au 08 juillet 2000**

A la suite de l'étape de préconcentration, les COV sont désorbés thermiquement par chauffage de la cartouche à des températures de l'ordre de 250°C. Ils sont alors entraînés vers un piège froid (refroidi à environ -180°C) constitué d'une tube en silice fondu rempli de billes de verre où ils se retrouvent condensés en un très petit volume. Ils peuvent alors être injectés ponctuellement dans le système chromatographique par un réchauffage éclair du piège jusqu'à environ 200°C. Rappelons que le séchage est une opération indispensable destinée à éviter la formation, lors des étapes cryogéniques, de caillots de glace qui pourraient interrompre les circulations de fluides. Ceci a pour inconvénient d'interdire l'analyse de composés polaires (alcools, esters, amines, acides, organosoufrés...) qui sont partiellement ou totalement retenus par le dispositif de séchage.

La séparation des COV est obtenue par un jeu de deux colonnes capillaires, de phases stationnaires complémentaires, mises en relation par un système de commutation pneumatique. Le principe de cette commutation est d'orienter certains composés du mélange à analyser, non séparés sur une première colonne, vers une deuxième colonne plus adaptée.

Pour notre application, les deux colonnes utilisées, alimentées en gaz vecteur hélium (débit # 1mL/mn) sont les suivantes:

- une colonne en silice fondue PLOT Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl (Chrompack) 25m\*0,32mm\*5,0µm pour la séparation des composés les plus volatils,
- une colonne en silice fondue WCOT CPSIL 5CB (Chrompack) 50m\*0,32mm\*1,2µm pour la séparation des composés les plus lourds.

La première colonne était reliée à un détecteur à ionisation de flamme (250°C, air : 250mL/mn, H<sub>2</sub> : 25mL/mn, N<sub>2</sub> : 25mL/mn) alors que la seconde était orientée vers un détecteur de masse pour permettre l'identification des COV (spectromètre Fisons MD800, balayage 35-250 uma, température de source 200°C, potentiel d'ionisation 70eV).

Afin de faciliter le travail d'identification, des conditions chromatographiques spécifiques ont été adoptées. Un temps de commutation de colonne très court a été fixé (de l'ordre de 5 mn), favorisant le passage d'un maximum de composés vers le détecteur de masse. Une programmation de température particulière, démarrant en dessous de l'ambient et à rampe modérée (0°C(5mn) - 3°C/mn - 200°C(10mn)), a été utilisée, facilitant la séparation des pics.



La démarche adoptée pour l'identification des composés a consisté dans la confrontation aux bibliothèques Wiley et Nist comportant plusieurs dizaines de milliers de spectres de masse de composés connus. Ces informations ont été confirmées par la validation des temps de rétention pour les composés disponibles en bouteille de gaz étalons.

### **3.2 - Sélection des composés à quantifier**

Plus d'une centaine de composés différents ont été identifiés dans les prélèvements réalisés au cours de la campagne. Il s'est notamment révélé que les profils chromatographiques étaient globalement identiques d'un site à un autre ; les mêmes pics majoritaires ont été observés, seules leurs intensités relatives évoluant. Ce résultat doit être interprété de deux façons : il indique des similitudes fortes dans la nature et l'homogénéité des sources de COV influençant prioritairement les sites ; il est également le reflet des limites de la méthode analytique qui restreint la mesure à certaines catégories de composés (espèces apolaires privilégiées) et à certaines limites de détection (de l'ordre de 0,01 ppbv).

Un exemple de chromatogramme, et d'identification des composés par GC/MS, obtenu pour l'un des échantillons prélevés au cours de cette campagne est proposé en annexe 2. La liste des principaux composés identifiés par ces analyses est reportée dans le tableau 2. On remarquera que les composés observés sont principalement de nature apolaire en accord avec les limitations de prélèvement imposées par les dispositifs de séchage des échantillons d'air. Les principales familles représentées sont celles des alcanes, des aromatiques, des alcènes ainsi que d'une série de composés organohalogénés. Un résultat surprenant est la présence de pics significatifs correspondants à des composés carbonylés modérément polaires (aldéhydes linéaires principalement) semblant être significativement présents dans l'atmosphère des lieux de prélèvement.

**Tableau 2 : Liste des principaux composés identifiés dans les prélèvements d'air effectués les 05/07 et 06/07 sur la région de Marseille/Fos-Berre**  
(en gras sont indiqués les composés les plus abondants)

Familles de composés						
Alcanes	cycloalcanes	alcènes et diènes	alcynes	aromatiques	Organo-halogéné	Carbonylé
<b>éthane</b>	cyclopentane	<b>éthène</b>	<b>éthyne</b>	<b>benzène</b>	chlorométhane	<b>éthanal</b>
<b>propane</b>	<b>méthylcyclopentane</b>	<b>propène</b>	<b>propyne</b>	<b>toluène</b>	<b>trichlorofluorométhane</b>	<b>acétone</b>
<b>n-butane</b>	<b>cyclohexane</b>	<b>1-butène</b>	1-butyne	<b>éthylbenzène</b>	<b>dichlorométhane</b>	<b>butanal</b>
<b>iso-butane</b>	Méthylcyclohexane	<b>1,3-butadiène</b>		<b>m-xylène</b>	trichlorotrifluoroéthane	<b>pentanal</b>
<b>iso-pentane</b>		t-2-butène		<b>p-xylène</b>	tétrachlorométhane	<b>hexanal</b>
<b>n-pentane</b>		c-2-butène		<b>o-xylène</b>	<b>trichloroéthylène</b>	<b>heptanal</b>
<b>2,2-diméthylbutane</b>		<b>1-pentène</b>		isopropylbenzène	tétrachloroéthylène	<b>octanal</b>
2,3-diméthylbutane		<b>isoprène</b>		<b>n-propylbenzène</b>	1,4-dichlorobenzène	nonanal
<b>2-méthylpentane</b>		t-2-pentène		<b>m-éthyltoluène</b>		
<b>3-méthylpentane</b>		c-2-pentène		<b>p-éthyltoluène</b>		
<b>n-hexane</b>		2-méthyl,2-butène		<b>1,3,5-triméthylbenzène</b>		
2,4-diméthylpentane		<b>2,2,4-triméthyl-1-pentène</b>		<b>o-éthyltoluène</b>		
<b>2-méthylhexane</b>				<b>1,2,4-triméthylbenzène</b>		
2,3-diméthylpentane				<b>1,2,3-triméthylbenzène</b>		
<b>3-méthylhexane</b>				<b>naphtalène</b>		
<b>2,2,4-triméthylpentane</b>				méthylnaphtalène		
<b>n-heptane</b>						
2-méthylheptane						
3-méthylheptane						
<b>n-octane</b>						
<b>n-nonane</b>						
<b>n-décane</b>						
<b>n-undécane</b>						
<b>n-dodécane</b>						
n-tridécane						

Parmi ces différents composés, une sélection a été opérée afin de retenir, outre les molécules préconisées dans les projets de directive européenne pour la surveillance de la pollution photochimique, les espèces principales et/ou celles présentant des caractéristiques toxiques ou réactives importantes. Pour la concrétisation de ces objectifs, le premier critère de choix considéré a été la liste des polluants atmosphériques dangereux (Hazardous Air Pollutants-HAP) établie par l'agence nord-américaine de l'Environnement (U.S. Environmental Protection Agency-US EPA) qui apparaît aujourd'hui la législation la plus avancée. Cette liste établit une série de près de 200 composés ou catégories de composés présentant une toxicité significative pour l'homme et nécessitant une régulation de leurs émissions. Une copie de cette liste est proposée en annexe 3. Le second critère considéré a été le degré de présence pour l'ensemble des onze prélèvements effectués au cours de la campagne.

Au final, 55 composés ont été retenus pour faire l'objet de quantifications ; la liste correspondante est reportée dans le tableau 3.

## **4 – QUANTIFICATION DES COV**

### **4.1 - Méthode analytique**

Les différents composés sélectionnés ont été quantifiés à l'aide du même dispositif analytique (VOC-Analyser Chrompack, colonnes CPSIL 5CB et  $Al_2O_3/KCl$  installées en commutation et reliées chacune à un détecteur à ionisation de flamme). Seules les conditions de séparation chromatographique utilisées ont été différentes de celles pratiquées lors de la phase d'identification. En effet, afin de valider la faisabilité de la quantification ultérieure de ces composés en routine, la méthode d'analyse utilisée était similaire à celle mise au point et utilisée en standard au laboratoire pour la quantification des hydrocarbures précurseurs d'ozone [Locoge et al., 1994 et suivants]. Cette méthode avait les caractéristiques ci après :

- temps de commutation : 7 minutes
- programme de température : 45°C (8mn) - 3°C/mn - 200°C

Les autres caractéristiques analytiques (volume d'échantillon prélevé, dispositif de séchage, températures de piégeage, de désorption, débit et nature des gaz ...) ont été conservées.

**Tableau 3 : Liste des composés retenus et critère de sélection**

composés	directive ozone <sup>a</sup>	HAP-US EPA <sup>b</sup>	observation <sup>c</sup>
chlorométhane		✓	
dichlorométhane		✓	
tétrachlorure de carbone		✓	
acétylène	✓		
éthane	✓		
éthène	✓		
tétrachloroéthylène		✓	
trichloroéthylène		✓	
propane	✓		
propène	✓		
1,3-butadiène	✓	✓	
1-butène	✓		
n-butane	✓		
c-2-butène	✓		
isobutane	✓		
isobutène			✓
t-2-butène	✓		
1-pentène	✓		
2-méthyl-2-butène			✓
c-2-pentène	✓		
cyclopentane			✓
cyclopentène			✓
isopentane	✓		
isoprène	✓		
n-pentane	✓		
t-2-pentène	✓		
1-héxène	✓		
2,2-diméthyl-butane			✓
2,3-diméthylbutane			✓
2-méthylpentane			✓
3-méthylpentane			✓
benzène	✓	✓	
cyclohexane			✓
n-hexane	✓	✓	
p-dichlorobenzène (1,4-)		✓	
2-méthylhexane			✓
3-méthylhexane			✓
n-heptane	✓		
toluène	✓	✓	
isooctane	✓	✓	
éthylbenzène	✓	✓	
m-xylène	✓	✓	
n-octane	✓		
o-xylène	✓	✓	
p-xylène	✓	✓	
1,2,3-triméthylbenzène	✓		
1,2,4-triméthylbenzène	✓		
1,3,5-triméthylbenzène	✓		
isopropylbenzène		✓	
n-nonane			✓
n-propylbenzène			✓
2,4,4 triméthyl-1-pentène			✓
m-éthyltoluène			✓
p-éthyltoluène			✓
o-éthyltoluène			✓

<sup>a</sup> :préconisation directive européenne<sup>c</sup> :Composés significativement présents<sup>b</sup> :Hazardous Air Pollutants : composés toxiques par liste de l'US-EPA

### ➤ Séparation des composés

Préalablement à la quantification, il a été nécessaire de connaître les conditions de séparation des composés sélectionnés dans les conditions expérimentales choisies. La définition de leur temps de rétention a été réalisée par l'utilisation, en injections successives, de mélanges dilués gazeux commerciaux ou préparés au laboratoire à partir des composés liquides et d'air zéro. Les différentes bouteilles étalons mises en œuvre ont été les suivantes :

- Enviro-Mat™ ozone precursor Matheson mixture (Restek ref. 34420), contenant 56 hydrocarbures (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>) dilués dans l'azote au niveau de la ppmv,
- Mélange à façon Air gaz comprenant 16 hydrocarbures (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>) dans l'azote au niveau de la ppmv,
- Mélange à façon Air Liquide contenant 9 composés organochlorés et organobromés (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) à 10 ppbv dans l'azote.

Des mélanges gazeux de laboratoire ont été préparés, selon des protocoles décrits antérieurement [Locoge et al., 1997], pour une série de composés non disponibles en mélanges commerciaux : chlorométhane, 2,2,4-triméthyl,1-pentène, p-dichlorobenzène, m-éthyltoluène, p-éthyltoluène et o-éthyltoluène.

Au final, c'est l'ordre d'élution de près de 80 composés, dont les 55 objets de notre sélection, qui a pu être ainsi déterminé. La séparation chromatographique obtenue est présentée en annexe 4. Parmi les composés sélectionnés pour être dosés, un certain nombre de coélutions ont été constatées dans les conditions opératoires adoptées ; il s'agit des suivantes :

- ◆ cyclopentène + 4-méthyl,1-pentène (non quantifié),
- ◆ 2,3-diméthylbutane + cyclopentane,
- ◆ 1-héxène + 2-méthyl,1-pentène (non quantifié),
- ◆ toluène + 1,2-dibromoéthane (non quantifié),
- ◆ m-xylène + p-xylène.

### ➤ Etalonnage et limite de détection

Les différents composés supplémentaires pris en compte présentant des volatilités inférieures aux composés très légers (éthane, acétylène...) analysés habituellement par la méthode utilisée, il n'y a pas eu lieu de vérifier leur adsorption quantitative sur la cartouche de prélèvement et le piège cryogénique. La méthode d'étalonnage considérée pour la quantification des composés est celle mise en place et validée depuis plusieurs années au laboratoire. Pour mémoire, elle repose sur le fait qu'un détecteur à ionisation de flamme présente une réponse liée au nombre de carbone de la molécule et à leurs environnements chimiques (liaisons simples ou

doubles, hétéroatomes...). Le principe consiste alors à référencer la réponse du détecteur à une molécule aisément étalonnable (le propane dans le cas présent) puis à en déduire, à l'aide de tables théoriques de calcul la réponse pour toute autre molécule. Cette méthodologie s'applique particulièrement bien aux cas des hydrocarbures où de faibles écarts sont généralement constatés entre réponses théorique et expérimentale. En revanche, dans le cas de molécules comportant des hétéroatomes, des différences plus sensibles peuvent apparaître. Aussi, cette méthodologie a été vérifiée en construisant les courbes d'étalonnage des composés additionnels halogénés. Cela a été réalisé par l'échantillonnage de différentes dilutions des mélanges commerciaux ou de laboratoires mentionnés précédemment. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4 suivant.

**Tableau 4 : Coefficients de réponse atomique relative (par rapport au propane) théorique et expérimentale de plusieurs composés organiques halogénés**

composé	réponse atomique relative théorique	réponse atomique relative expérimentale
chlorométhane	0,88	0,78
dichlorométhane	0,76	0,67
tétrachlorure de carbone	0,52	0,55
trichloroéthylène	1,03	1,12
tétrachloroéthylène	1,05	1,12
p-dichlorobenzène	1,02	0,99

Pour la majorité des composés, un bon accord entre les deux types de réponse a été observé et, par suite, la méthodologie générale d'étalonnage leur a également été appliquée.

De manière analogue, les limites de détection des différents composés ont été établies en analysant des échantillons de plus en plus dilués. Les seuils de détection de chaque pic ont été fixés pour des signaux égaux à trois fois le bruit de fond, ou dans certains cas, au niveau de présence dans le blanc. Pour la majorité des composés, une limite de détection meilleure que 0,01 ppbv a été obtenue. Quelques exceptions ont été constatées, liées à la présence de composé dans le blanc ou à de faible sensibilité de réponse. Pour les plus grandes, citons l'éthane (0,07ppbv), l'éthylène (0,03 ppbv), le tétrachloroéthylène (0,05ppbv).

## 4.2 - Résultats

A la suite de cette mise au point des conditions opératoires, les différents échantillons collectés au cours de la pré-campagne ont été analysés en vue de la quantification de la liste des composés sélectionnés. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 5 et 6 (les composés additionnels par rapport à la liste des directives européennes sont repérés en italique).

Une analyse détaillée des niveaux de concentrations observées pour les différents COV n'est pas l'objet de cette étude, cependant un certain nombre d'observations intéressantes peuvent être formulées :

- sur l'échelle de temps considérée (12h), les concentrations moyennes s'échelonnent entre environ 0,05 et 10 ppbv suivant les composés et les sites ;
- la journée du 06/07 apparaît plus fortement polluée en les différents contaminants pour l'ensemble des sites urbains rattachés au réseau AIRMARAIX, résultat provenant vraisemblablement des changements de régime météorologique. Ce constat n'est pas transposable au site de Rognac où les situations varient beaucoup d'un composé à un autre ; cela peut être le fait des différences de périodes d'observation considérées, mais également ressortir du caractère plus industriel du site (poids des sources ponctuelles) ;
- par comparaison aux espèces dont la surveillance est prescrite par les directives européennes, un certain nombre de composés additionnels que nous avons pris en compte présentent des concentrations moyennes sur 12h importantes. Signalons notamment les composés toxiques : chlorométhane ( $\approx 0,3$  ppbv), dichlorométhane (de  $\approx 0,2$  à 1 ppbv), trichloroéthylène (de  $\approx 0,2$  à 3 ppbv), tétrachloroéthylène (de  $\approx 0,1$  à 0,4 ppbv), et p-dichlorobenzène (de  $\approx 0,05$  à 0,2ppbv).

Par ailleurs l'analyse des échantillons a permis de révéler certaines interférences chromatographiques supplémentaires inhérentes à notre méthode : citons notamment la co-élution du n-heptanal et du styrène, composé toxique répertorié par l'US-EPA, mais qui n'avait pu être mis en évidence par les analyses qualitatives. Citons également une interférence touchant le 1,2,4-triméthylbenzène et augmentant le seuil de sa quantification à 0,1 ppbv.

**Tableau 5 : Concentrations (ppb) en COV relevées sur les différents sites de prélèvement le 05/07 (en italique : composés additionnels)**

site	St Louis	Cinq avenues	Prado	Thiers	Rognac
date et heure du prélèvement	05/07 07h à 19h	05/07 07h à 19h	05/07 07h à 19h	05/07 07h à 19h	du 05/07-19h au 06/07-7h
éthane	2,24	1,72	2,09	2,84	1,33
éthène	3,86	3,11	3,01	2,77	2,67
propane	1,17	0,93	0,96	1,09	1,54
propène	1,63	1,08	1,16	0,89	1,27
acétylène	2,77	1,63	1,49	1,76	0,59
isobutane	1,03	0,73	1,57	0,93	0,34
n-butane	1,21	1,18	1,92	1,69	0,79
<i>chlorométhane</i>	0,31	0,32	0,29	0,32	0,25
t-2-butène	0,12	0,10	0,21	0,10	0,07
1-butène	0,44	0,33	0,35	0,25	0,22
<i>isobutène</i>	0,82	0,70	0,78	0,52	0,48
c-2-butène	0,11	0,08	0,21	0,09	0,07
isopentane	2,54	2,31	6,01	2,60	1,23
n-pentane	0,71	0,58	1,28	0,58	0,55
1,3-butadiène	0,16	0,13	0,12	0,10	0,09
t-2-pentène	0,13	0,10	0,36	0,14	0,08
1-pentène + 2-méthyl-2-butène	0,35	0,27	0,72	0,31	0,20
c-2-pentène	0,07	0,05	0,18	0,08	0,05
<i>dichlorométhane</i>	0,55	0,63	0,19	0,15	0,09
isoprène	1,01	0,48	0,45	0,20	0,18
<i>2,2-diméthylbutane</i>	0,50	0,42	1,39	0,50	0,11
<i>cyclopentène</i>	0,14	0,12	0,22	0,14	0,18
<i>cyclopentane + 2,3-diméthylbutane</i>	0,26	0,19	0,48	0,21	0,11
<i>2-méthylpentane</i>	0,64	0,43	1,05	0,54	0,37
<i>3-méthylpentane</i>	0,36	0,28	0,57	0,35	0,31
1-hexène	0,10	0,07	0,14	0,08	0,08
n-hexane	0,11	0,10	0,21	0,09	0,08
benzène	0,58	0,58	0,73	0,53	0,39
<i>tétrachlorure de carbone</i>	0,22	0,22	0,25	0,18	0,15
<i>cyclohexane</i>	0,25	0,24	0,19	0,14	0,27
<i>2-méthylhexane</i>	0,09	0,11	0,27	0,12	0,06
<i>3-méthylhexane</i>	0,08	0,11	0,28	0,12	0,06
isooctane	0,12	0,10	0,32	0,14	0,06
<i>trichloroéthylène</i>	2,74	0,51	0,51	0,22	0,16
n-heptane	0,09	0,12	0,24	0,12	0,07
<i>2,4,4-triméthyl-1-pentène</i>	0,23	0,24	0,07	0,10	0,19
toluène	2,44	1,85	4,31	1,77	0,91
n-octane	0,08	0,08	0,09	0,06	0,04
<i>tétrachloroéthylène</i>	0,08	0,05	0,24	0,07	<0,05
éthylbenzène	0,33	0,32	0,53	0,31	0,21
m-xylène + p-xylène	1,08	1,09	2,05	1,13	0,72
o-xylène	0,42	0,40	0,75	0,45	0,35
<i>n-nonane</i>	0,12	0,12	0,12	0,09	0,07
<i>isopropylbenzène</i>	0,01	0,01	0,02	0,01	<0,01
<i>n-propylbenzène</i>	0,08	0,06	0,10	0,08	0,05
<i>m-éthyltoluène</i>	0,24	0,23	0,39	0,27	0,33
<i>p-éthyltoluène</i>	0,10	0,10	0,18	0,11	0,05



1,3,5-triméthylbenzène	0,12	0,14	0,23	0,15	0,08
<i>o</i> -éthyltoluène	0,10	0,08	0,13	0,10	0,05
1,2,4-triméthylbenzène	0,3	0,2	0,5	0,3	0,1
<i>p</i> -dichlorobenzène	0,06	0,04	0,08	0,08	0,06
1,2,3-triméthylbenzène	0,09	0,09	0,12	0,10	0,12

**Tableau 6 : Concentrations (ppb) en COV relevées sur les différents sites de prélèvement le 06/07 (en italique : composés additionnels)**

site	St Louis	Cinq avenues	Prado	Thiers	Rognac
date et heure du prélèvement	06/07 07h à 19h	06/07 07h à 19h	06/07 07h à 19h	06/07 07h à 19h	06/07 07h à 19h
éthane	2,85	4,13	3,53	4,99	1,46
éthène	5,83	5,26	5,46	5,37	2,27
propane	1,89	2,82	2,40	2,68	1,60
propène	1,59	1,46	1,67	1,42	1,06
acétylène	3,06	3,58	4,33	3,39	1,82
isobutane	1,50	2,33	1,80	2,52	0,79
n-butane	2,35	4,72	3,98	3,87	1,44
<i>chlorométhane</i>	0,32	0,30	0,28	0,33	0,29
t-2-butène	0,18	0,18	0,34	0,16	0,14
1-butène	0,40	0,39	0,56	0,37	0,42
<i>isobutène</i>	1,03	0,95	1,31	0,81	0,65
c-2-butène	0,18	0,18	0,32	0,18	0,13
isopentane	5,76	7,18	10,01	6,46	3,59
n-pentane	1,26	1,39	2,13	1,34	2,39
1,3-butadiène	0,17	0,18	0,21	0,16	0,05
t-2-pentène	0,27	0,26	0,46	0,25	0,16
1-pentène + 2-méthyl-2-butène	0,61	0,56	0,94	0,53	0,35
c-2-pentène	0,14	0,14	0,28	0,13	0,08
<i>dichlorométhane</i>	1,18	0,36	0,59	0,24	0,65
isoprène	1,63	1,02	0,85	0,55	0,45
2,2-diméthylbutane	1,07	1,34	2,08	1,22	0,14
<i>cyclopentène*</i>	0,28	0,18	0,34	0,20	0,12
<i>cyclopentane + 2,3-diméthylbutane</i>	0,43	0,56	0,75	0,52	0,32
2-méthylpentane	1,00	1,18	1,54	1,13	0,53
3-méthylpentane	0,65	0,62	0,78	0,63	0,31
1-hexène	0,16	0,13	0,21	0,15	0,06
n-hexane	0,38	0,20	0,40	0,22	0,18
benzène	0,93	1,23	2,60	1,49	1,12
<i>tétrachlorure de carbone</i>	0,34	0,37	0,83	0,28	0,24
<i>cyclohexane</i>	0,27	0,40	1,34	0,64	0,58
2-méthylhexane	0,21	0,28	0,38	0,27	0,09
3-méthylhexane	0,21	0,28	0,40	0,27	0,09
isooctane	0,20	0,27	0,50	0,30	0,11
<i>trichloroéthylène</i>	3,66	1,25	0,39	0,28	0,15
n-heptane	0,21	0,26	0,41	0,25	0,12
2,4,4-triméthyl-1-pentène	0,12	0,07	0,08	0,06	0,16
toluène	5,54	4,81	5,88	4,20	1,69
n-octane	0,11	0,13	0,16	0,13	0,12
<i>tétrachloroéthylène</i>	0,16	0,29	0,27	0,35	0,05
éthylbenzène	0,93	0,85	1,10	0,84	0,61
m-xylène + p-xylène	3,12	2,82	3,85	2,73	1,75
o-xylène	0,96	1,04	1,31	1,03	0,50
<i>n-nonane</i>	0,24	0,21	0,29	0,40	0,19

<i>isopropylbenzène</i>	0,04	0,04	0,05	0,04	0,02
<i>n-propylbenzène</i>	0,14	0,14	0,21	0,14	0,06
<i>m-éthyltoluène</i>	0,54	0,60	0,72	0,58	0,24
<i>p-éthyltoluène</i>	0,24	0,26	0,33	0,27	0,09
1,3,5-triméthylbenzène	0,30	0,30	0,44	0,34	0,14
<i>o-éthyltoluène</i>	0,19	0,19	0,24	0,22	0,06
1,2,4-triméthylbenzène	0,7	0,8	nr	0,8	0,3
<i>p-dichlorobenzène</i>	0,13	0,20	0,18	0,26	0,03
1,2,3-triméthylbenzène	0,19	0,20	0,24	0,21	0,11

nr : non renseigné : problème d'interférence analytique interdisant une quantification

## **5 – CONCLUSION DE LA PRECAMPAGNE ET MISE EN PLACE DE LA MESURE DES COV SUR LE SITE DE AIRMARAIX**

### **5.1 – Bilan de la précampagne**

Ces travaux ont permis de développer entièrement une méthode d'analyse individuelle de 55 composés organiques volatils. Ces composés regroupent l'ensemble des espèces hydrocarbonées dont la mesure est préconisée par les directives européennes, auxquelles s'ajoutent un certain nombre de molécules reconnues hautement toxiques par l'US-EPA et, enfin, plusieurs composés significativement présents dans l'atmosphère de différents sites appartenant à la grande métropole marseillaise.

Ces méthodes devraient pouvoir être relativement aisément adaptées aux outils automatiques de mesure des COV mis en place dans les associations de surveillance de la qualité de l'air. Ainsi une surveillance continue plus exhaustive des composés organiques polluant l'air des villes sera ainsi réalisable. En particulier, ces méthodes pourront être mises en place à l'occasion de la campagne de mesures du programme ESCOMPTE en juillet 2001 ; des bases de données plus complètes de la fraction gazeuse organique seront ainsi constituées.

### **5.2 – Mise en place de la mesure des 55 COV présélectionnés dans le réseau AIRMARAIX**

Dans le cadre de la surveillance des précurseurs d'ozone, des analyseurs des COV ont été implantés au cours de l'année 2001 dans plusieurs réseaux de surveillance de la qualité de l'air. L'EMD a mis son expérience au service des réseaux dans le domaine de l'assistance et de la formation.

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

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

- une partie de la formation sur le site de Fives où est installé l'analyseur de COV de l'EMD (comparable à celui installé dans le réseau) afin de présenter la méthode de détermination du volume de perçage, de manière globale la technique d'étalonnage, la méthode d'identification automatique des pics chromatographiques.
- une seconde partie sur le site d'installation de l'analyseur pour vérifier son bon fonctionnement, mettre en place l'étalonnage définitif, optimiser la méthode d'identification automatique des pics chromatographiques.

Le bilan de ces deux formations a été fait dans le rapport d'activités de l'EMD 2001 (Rapport d'activités de l'EMD, décembre 2001, Etude n°10 : Assistance et formation du personnel des réseaux à la mesure des COV).

Suite à cette formation qui s'est déroulée en deux temps d'une durée totale de 5 jours, les points essentiels concernant le fonctionnement de l'analyseur automatique de COV spécifiques ont été abordés, notamment en terme de paramètres analytiques, de contrôle du bon fonctionnement (notamment l'équilibrage du système de commutation de colonnes), de mise en place de l'étalonnage, de mise en place du contrôle chart, de détermination des limites de détection et de mise en place de la méthode d'identification automatique des pics et de saisie des données. Les résultats obtenus mettant en évidence un bon fonctionnement de l'analyseur en ce qui concerne le dosage des 31 COV visés préconisés par les directives européennes.

Afin de mettre en place l'analyse des 14 composés supplémentaires (voir § 3.2), un troisième volet de la formation a eu lieu sur le site du poste central du réseau AIRMARAIX où a été placé l'analyseur Perkin Elmer, le but étant de mettre en place la mesure des 14 COV supplémentaires.

Le bilan de cette formation d'une durée de 2,5 jours, qui s'est déroulée du 05 au 07/06/01, est présenté ci-après.

### **Mardi 05 juin 2001**

- Lors de notre arrivée, l'analyseur est en fonctionnement avec analyse d'air ambiant extérieur en vu du dosage des 31 COV.
- Injection d'un mélange d'identification qualitative contenant plus de 50 composés dont l'ensemble des COV préselectionnés pour leur dosage au cours de la campagne ESCOMPTE. Le mélange est préparé de manière analogue à ce qui a été présenté antérieurement (voir § 4.1).

- Optimisation du temps de commutation permettant de réaliser la coupure entre les COV légers (élués sur la colonne Plot  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et les COV lourds (élués sur la colonne PE1).
- Injection des composés sélectionnés lors de la précampagne ESCOMPTE (composés liquides à température ambiante vaporisés dans un ballon initialement sous vide puis rempli d'air zéro et ensuite injection à l'aide d'une seringue à gaz dans un flux d'air zéro) à raison de 3 ou 4 composés lors de chaque injection de manière à identifier avec certitude l'ensemble des COV.
- Au cours de la nuit du 05 au 06/06/01, l'analyseur est placé en analyse d'air ambiant extérieur.

### **Mercredi 06 juin 2001**

- Suite des injections successives des COV sélectionnés.
- Impossibilité d'identifier et de mettre en évidence le chlorométhane et le dichlorométhane.
- De manière à s'assurer qu'il n'y a pas percage sur ces deux composés : injection manuelle dans le flux d'air zéro de l'ensemble des COV sélectionnés pendant les deux dernières minutes d'échantillonnage (avec des teneurs six fois plus élevées en chlorométhane et dichlorométhane par rapport à celles des autres COV) .

**Constat :** *Les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus précédemment, c'est à dire qu'il n'est pas possible de mettre en évidence ces deux composés et donc l'hypothèse d'un percage n'est pas vérifiée.*

- La membrane Nafion permettant d'éliminer en grande partie l'humidité de l'échantillon) est retirée du circuit fluide de l'échantillon de manière à s'assurer qu'il n'y a pas un phénomène de rétention de ces deux composés par la membrane en Nafion.

**Constat :** *Les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus précédemment, c'est à dire qu'il n'est pas possible de mettre en évidence ces deux composés et donc l'hypothèse d'une rétention totale par la membrane en Nafion est écartée.*

- Préparation d'un mélange ne contenant que ces deux composés (chlorométhane et dichlorométhane) avec un temps de commutation très court (0,2 minute) de manière à éluer ces composés sur la colonne PE1.

**Constat :** *Les résultats obtenus mettent très nettement en évidence l'apparition de deux pics correspondant aux deux composés chlorés et donc l'hypothèse est émise d'une rétention de ces deux composés chlorés par la colonne Plot  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .*

- Réinjection du même mélange que précédemment avec un temps de commutation habituel (10,75 minutes) de manière à permettre l'élution de ces deux composés sur la colonne Plot  $Al_2O_3 / Na_2SO_4$ .

**Constat :** Les deux composés n'apparaissent plus sur le chromatogramme mettant en évidence une rétention définitive de ces composés chlorés sur la colonne Plot  $Al_2O_3 / Na_2SO_4$  et indiquant qu'il ne sera donc pas possible de les quantifier au cours de la campagne ESCOMPTE.

- Mise en place d'une méthode d'identification automatique des composés sélectionnés sur les chromatogrammes d'air ambiant obtenus au cours de la nuit d'analyse automatique du 05 au 06/06/01.
- Au cours de la nuit du 06 au 07/06/01, l'analyseur est placé en analyse d'air ambiant extérieur.

### **Jeudi 07 juin 2001**

- Retraitement de l'ensemble des chromatogrammes obtenus au cours de la nuit du 06 au 07/06/01 avec validation des données obtenues à partir de l'observation des courbes d'évolution des temps de rétention en fonction des date et heure de milieu de prélèvement.
- Analyse du 1<sup>er</sup> canister prélevé sur le site d'Avignon au cours de la campagne d'intercomparaison dans le cadre de la démarche QC/QA de la campagne ESCOMPTE.
- Etablissement d'un exemple type de chromatogramme et d'identification des pics de ce chromatogrammes en vu du dosage des 54 COV visés.
- Analyse des 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> canisters prélevés sur le site d'Avignon au cours de la campagne d'intercomparaison dans le cadre de la démarche QC/QA de la campagne ESCOMPTE.
- Au cours de la nuit du 07 au 08/06/01, l'analyseur est placé en analyse d'air ambiant extérieur.

## **6 – RESULTATS OBTENUS PAR LE RESEAU AIRMARAIX AU COURS DE LA CAMPAGNE ESCOMPTE (du 08/06/01 au 15/07/01)**

Au cours de la campagne ESCOMPTE, le site du poste central de réseau AIRMARAIX (Avenue du Prado) a donc constitué un des sites où la mesure des COV a été réalisé. Cette mesure a eu lieu au cours des 5 semaines qu'a duré cette campagne avec une mesure automatique toutes les heures. Les résultats, présentés sous la forme de la moyenne arithmétique, minimum et maximum horaire des teneurs ont été rassemblés par période d'une semaine dans les tableaux 7 et 8.

**Tableau 7 : Distribution des teneurs en COV légers (en ppb) sur le site du poste central du réseau Airmaraix au cours de la campagne ESCOMPTE**

Composé	SEMAINE 1 (du 10 au 16/06/01)			SEMAINE 2 (du 17 au 23/06/01)			SEMAINE 3 (du 24 au 30/06/01)			SEMAINE 4 (du 01 au 07/07/01)			SEMAINE 5 (du 08 au 14/07/01)		
	maximum	minimum		maximum	minimum		maximum	minimum		maximum	minimum		maximum	minimum	
	horaire	moyenne	horaire	horaire	moyenne	horaire	horaire	moyenne	horaire	horaire	moyenne	horaire	horaire	moyenne	horaire
éthane	11,3	4,35	1,35	18,3	4,66	1,56	12,3	4,39	1,53	22,0	3,17	1,05	8,4	2,67	0,20
éthène	10,0	2,88	0,28	18,3	3,37	0,05	25,3	3,53	0,57	9,2	1,82	0,02	7,1	1,92	0,02
propane	9,4	2,55	0,15	15,9	2,83	0,55	17,8	2,89	0,60	9,6	1,87	0,27	9,2	1,70	0,05
propène	5,1	1,38	0,19	7,5	1,50	0,07	4,4	1,48	0,33	5,2	0,98	0,05	4,0	1,05	0,11
isobutane	13,7	2,23	0,34	17,4	2,55	0,27	9,5	2,69	0,65	12,0	1,72	0,24	9,3	1,53	0,34
n-butane	30,0	4,70	0,75	30,0	5,31	0,56	17,5	5,57	1,60	18,9	3,51	0,46	17,4	3,48	0,65
acétylène	9,6	2,37	0,01	12,8	2,73	0,01	11,5	2,89	0,66	9,6	1,57	0,17	9,1	1,62	0,22
trans--butène	1,4	0,41	0,09	1,7	0,47	0,07	1,8	0,53	0,14	1,5	0,33	0,07	1,3	0,34	0,09
cis--butène	1,5	0,48	0,09	6,2	0,58	0,05	1,4	0,61	0,16	1,4	0,35	0,05	1,2	0,34	0,07
isobutène	4,3	2,15	0,96	6,0	2,54	0,84	4,7	2,94	1,75	4,5	2,43	1,42	4,6	2,32	1,54
cis--butène	1,3	0,39	0,07	1,6	0,45	0,05	1,6	0,51	0,14	1,4	0,31	0,05	1,3	0,32	0,07
cyclopentane	2,6	0,73	0,15	3,5	0,89	0,09	2,4	0,99	0,23	2,7	0,56	0,09	1,7	0,50	0,12
isopentane	43,5	11,13	1,89	47,6	12,92	1,05	41,0	14,70	3,45	40,5	8,62	1,14	29,9	7,90	1,32
n-pentane	9,8	2,98	0,51	18,2	3,62	0,33	9,8	3,78	0,96	10,8	2,35	0,36	8,9	2,38	0,39
1,3-butadiène	1,9	0,53	0,02	2,8	0,58	0,02	2,1	0,58	0,14	1,4	0,33	0,02	1,4	0,35	0,05
trans--pentène	2,5	0,64	0,15	3,0	0,74	0,09	2,8	0,78	0,18	2,3	0,45	0,06	1,9	0,46	0,09
1-méthyl--butène	3,6	0,92	0,15	4,6	1,06	0,12	4,4	1,13	0,20	3,6	0,65	0,09	3,0	0,70	0,15
2-pentène	1,1	0,34	0,06	1,4	0,37	0,03	1,1	0,42	0,09	1,0	0,24	0,03	0,8	0,22	0,03
cis--pentène	1,2	0,33	0,06	1,5	0,38	0,03	1,4	0,42	0,09	1,2	0,24	0,03	0,9	0,24	0,03
1,2-diméthylbutane	6,7	1,53	0,18	8,0	1,73	0,11	6,1	1,98	0,39	5,9	1,10	0,14	3,8	0,98	0,14
2,2-diméthylbutane	1,8	0,46	0,07	2,3	0,57	0,04	1,5	0,61	0,14	1,7	0,35	0,04	1,1	0,34	0,07
1-méthylpentane	7,3	1,94	0,29	12,4	2,50	0,14	6,4	2,67	0,61	7,8	1,54	0,11	5,1	1,47	0,21
isoprène	2,5	0,57	0,03	2,8	0,67	0,03	3,7	1,12	0,14	4,0	0,82	0,03	2,9	0,64	0,03

**Tableau 8 : Distribution des teneurs en COV lourds (en ppb) sur le site du poste central du réseau Airmaraix  
AU COURS DE LA CAMPAGNE ESCOMPTE**

Composé	SEMAINE 1 (du 10 au 16/06/01)			SEMAINE 2 (du 17 au 23/06/01)			SEMAINE 3 (du 24 au 30/06/01)			SEMAINE 4 (du 01 au 07/07/01)			SEMAINE 5 (du 08 au 14/07/01)		
	maximum horaire	moenne	minimum horaire	maximum horaire	moenne	minimum horaire	maximum horaire	moenne	minimum horaire	maximum horaire	moenne	minimum horaire	maximum horaire	moenne	minimum horaire
-méthylpentane	3,8	1,26	0,29	4,9	1,52	0,14	3,7	1,65	0,36	4,3	1,08	0,18	3,0	1,06	0,21
-hexène	1,2	0,39	0,04	2,0	0,38	0,04	11,4	0,89	0,04	5,4	0,40	0,04	0,9	0,30	0,04
n-hexane	4,6	1,51	0,36	6,4	1,67	0,07	5,3	1,82	0,25	4,6	1,22	0,04	3,7	1,10	0,07
benzène	53,4	6,46	0,46	41,2	5,07	0,29	46,8	7,03	0,62	27,1	3,33	0,23	29,7	2,59	0,36
tétrachlorure de carbone	12,5	3,02	0,19	11,8	2,98	0,89	11,4	3,53	0,32	7,0	2,30	1,02	7,6	2,07	0,45
cyclohexane	35,3	3,29	0,11	21,8	2,38	0,04	28,3	4,50	0,14	24,3	1,99	0,04	17,6	0,90	0,07
-méthylhexane	2,6	0,88	0,21	3,6	1,06	0,08	7,1	1,15	0,29	3,5	0,75	0,13	2,9	0,69	0,17
-méthylhexane	3,2	0,99	0,21	4,1	1,21	0,13	22,9	1,30	0,33	11,3	0,97	0,13	3,5	0,82	0,17
trichloroéthylène	4,4	1,28	0,05	7,2	1,57	0,11	5,2	1,80	0,11	4,9	0,92	0,05	40,8	1,70	0,05
isooctane	3,5	0,66	0,14	3,7	0,89	0,05	28,8	2,10	0,24	11,5	0,93	0,10	3,4	0,99	0,14
n-heptane	2,5	0,74	0,13	4,8	0,93	0,08	2,3	0,90	0,21	2,5	0,59	0,08	2,3	0,62	0,13
„-triméthyl--pentène	1,9	0,12		1,1	0,10		5,1	0,11	0,05	3,6	0,11		0,7	0,08	
toluène	38,3	12,36	2,83	54,8	15,19	1,76	37,9	15,22	0,42	38,1	9,53	0,31	29,9	9,09	2,26
n-octane	1,1	0,43	0,14	1,7	0,51	0,14	10,1	0,93	0,24	4,6	0,43	0,14	1,1	0,37	0,14
tétrachloroéthylène	10,1	1,34	0,21	7,8	1,54	0,21	6,6	1,64	0,28	9,7	1,25	0,14	7,3	0,85	0,00
éthylbenzène	13,4	3,24	0,57	14,3	3,48	0,31	11,9	4,28	0,88	12,8	2,49	0,35	8,8	2,06	0,49
méta-xylène + para-xylène	42,1	10,98	2,34	48,4	12,01	1,37	37,8	12,74	0,09	39,7	8,10	0,57	25,0	7,03	1,81
styrène + heptanal	2,9	0,54	0,13	2,3	0,43	0,13	15,1	0,86	0,17	6,9	0,77	0,13	1,8	0,50	0,17
o-xylène	9,9	3,24	0,75	13,4	3,74	0,49	10,5	3,85	0,40	9,5	2,42	0,31	7,6	2,23	0,57
n-nonane	2,8	0,58	0,16	5,2	0,88	0,16	12,9	0,75	0,21	4,6	0,58	0,11	1,6	0,42	0,11
isopropylbenzène	1,2	0,19	0,05	1,1	0,24	0,05	1,9	0,24	0,05	0,9	0,17		0,5	0,14	0,05
n-propylbenzène	2,0	0,80	0,30	3,2	0,94	0,25	7,9	1,04	0,40	3,8	0,82	0,40	1,4	0,69	0,30
-éthyltoluène	6,7	1,91	0,45	8,5	2,38	0,30	6,9	2,45	0,70	5,5	1,47		4,6	1,45	0,40
-éthyltoluène	3,5	0,98	0,20	4,6	1,25	0,15	4,1	1,35	0,30	3,0	0,81		2,3	0,75	0,25
„-triméthylbenzène	3,3	1,00	0,25	4,5	1,31	0,15	43,1	2,73	0,35	19,0	1,10	0,15	2,5	0,75	0,25
-éthyltoluène	2,2	0,64	0,15	3,1	0,80	0,10	164,9	0,84	0,25	72,6	1,73	0,10	1,5	0,49	0,15
„-triméthylbenzène	9,0	3,00	0,90	14,2	3,78	0,55	9,5	3,65	0,25	7,8	2,42	0,25	6,8	2,35	0,75
„-dichlorobenzène	2,5	1,08	0,49	4,5	1,33	0,43	5,2	1,70	0,86	3,2	1,08	0,37	1,9	0,87	0,43
„-triméthylbenzène	3,1	1,14	0,40	7,3	1,44	0,30	3,8	1,60	0,20	3,0	1,19	0,45	2,1	1,05	0,45



## 7 – CONCLUSION

Ces travaux ont permis de développer entièrement une méthode d'analyse individuelle de 55 composés organiques volatils. Ces composés regroupent l'ensemble des espèces hydrocarbonées dont la mesure est préconisée par les directives européennes, auxquelles s'ajoutent un certain nombre de molécules reconnues hautement toxiques par l'US-EPA et, enfin, plusieurs composés significativement présents dans l'atmosphère de différents sites appartenant à la grande métropole marseillaise.

Ces développements expérimentaux ont été menés sur la base de méthodes analytiques éprouvées et communément utilisées au laboratoire pour la mesure des COV.

Ces méthodes devraient être relativement aisément adaptées aux outils automatiques de mesure des COV mis en place dans les associations de surveillance de la qualité de l'air, une surveillance continue plus exhaustive des composés organiques polluant l'air des villes sera ainsi réalisable. L'expérience de cette extension du nombre de COV suivis dans un réseau a donc été tentée au réseau AIRMARAIX dans le cadre de la campagne ESCOMPTE.

Ainsi, suite à l'installation d'un système d'analyse de COV spécifiques Perkin Elmer sur le site du poste central du réseau AIRMARAIX, avenue de Prado à Marseille, il a été possible de mettre en place dans un premier temps le dosage des 31 COV visés préconisés par les directives européennes puis dans un deuxième temps la liste des COV suivis a été étendue aux composés supplémentaires identifiés au travers de la précampagne de mesure.

Par conséquent la méthode développée au laboratoire a été mise en place à l'occasion de la campagne de mesures du programme ESCOMPTE en juillet 2001 ; une base de données plus complète de la fraction gazeuse organique a ainsi été constituée et les résultats hebdomadaires sous la forme de la moyenne arithmétique, minimum et maximum horaire des teneurs sont présentés.

Cependant, il est clair qu'un certain nombre d'autres composés organiques volatils toxiques sont susceptibles d'être présents dans les atmosphères urbaines, de part leur présence dans les rejets automobiles ou industriels (styrène, méthanol, phénol...). Ces espèces n'ont pu être mises en évidence dans les échantillons analysés ni ensuite intégrés aux présents travaux de développement analytique, soit du fait de leur absence effective, soit également du fait des limites de la méthode employée (interférences analytiques, piégeage des composés polaires...). Aussi, des travaux complémentaires, orientés vers des conditions opératoires différentes ou vers d'autres techniques d'analyse, devront être envisagés pour permettre une future prise en compte d'un nombre encore accru de ces espèces.

## 8 – REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier les personnels des réseaux AIRMARAIX et AIRFOBEP qui nous ont assisté tout au long de la campagne de mesure sur place, nous ont, en particulier, facilité les accès aux sites de mesure et nous ont communiqué les résultats obtenus au cours de la campagne ESCOMPTE sur le site du Prado.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Kotzias et al. ; Pollution atmosphérique n° spécial juillet, 1991, pp201-216.

Locoge N. et al. ; Analyse des composés organiques volatils en réseau – Rapport d'avancement n° 1 - octobre 1993, convention ADEME, n°262 0050.

Locoge N. et al. ; Analyse des composés organiques volatils en réseau – Rapport n° 2 - novembre 1994, convention ADEME, n°262 0050

Locoge N. et al. ; Analyse des composés organiques volatils en réseau – Rapport n° 5 - mars 1997, marché ADEME, n°462 0046.

Locoge N. et al., Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air, Rapport d'activités n°4 de l'Ecole des Mines de Douai, Année 1998 – Mesure des COV en réseaux.

Météo-France, Bulletin hebdomadaire d'études et de renseignements. Bulletin n°27, semaine du 03 juillet au 09 juillet 2000. Météo France, Toulouse, 2000, 16p.

**ANNEXES**



















