



MESURE DE L'AMMONIAC ET DES COMPOSES SOUFRES - NUISANCES OLFACTIVES

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

**MINES DOUAI
DEPARTEMENT SCIENCES DE L’ATMOSPHERE ET GENIE DE
L’ENVIRONNEMENT**

**Programme financé par la
Direction Générale de l’Energie et du Climat (DGEC)**

2014

**MESURE DE L’AMMONIAC ET DES COMPOSES SOUFRES -
NUISANCES OLFACTIVES**

Sabine Crunaire, Marie Verrièle, Cécilia Merlen



LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de Mines Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie (MEDDE). Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au MEDDE et aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

TABLE DES MATIERES

RESUME	7
REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS.....	9
1. CONTEXTE DE L'ETUDE.....	11
2. ACTION 1 : MESURE DE L'AMMONIAC ET DU SULFURE D'HYDROGENE.....	12
2.1 Mesure de l'ammoniac : Apport d'informations dans le cadre des travaux du WG11 concernant la mesure de l'ammoniac.....	12
2.2 Détermination des concentrations en H ₂ S par prélèvement passif sur Radiello code 170 (poursuite des travaux de 2013)	12
2.2.1 Présentation de la chambre d'exposition	13
2.2.2 Caractérisation de l'analyseur utilisé pour la mesure en continu du H ₂ S généré	14
2.2.3 Vérification de l'influence de la chambre d'exposition sur les concentrations générées en H ₂ S	16
2.2.4 Première série d'exposition	17
2.2.5 Seconde série d'exposition	19
2.2.6 Conclusion	20
2.3 Assistance aux AASQA dans la sélection du moyen de mesure en H ₂ S en adéquation avec le besoin	20
2.3.1 Campagne de comparaison terrain.....	20
2.3.1.1 Présentation du site de mesure	20
2.3.1.2 Principaux résultats obtenus.....	23
2.3.1.2.1 Analyseurs automatiques par conversion	23
2.3.1.2.2 Capteur électrochimique	25
2.3.1.2.3 Analyseur automatique par spectroscopie laser.....	27
2.3.1.2.4 Préleveur passif radial avec analyse en différé au laboratoire	29
2.3.2 Exercice de comparaison en laboratoire.....	29
2.3.2.1 Génération du H ₂ S.....	29
2.3.2.2 Essais en laboratoire	30
2.3.2.2.1 Temps de réponse	32
2.3.2.2.2 Dérive à court-terme	32
2.3.2.2.3 Répétabilité.....	33
2.3.2.2.4 Linéarité	33

2.3.2.2.5	Influence de l'humidité relative sur la mesure	34
3.	ACTION 2 : MESURE DES COMPOSES SOUFRES - PERFORMANCES DES PRELEVEURS RADIELLO® CODE 147 (TENAX) VIS-A-VIS DE LA MESURE DES COMPOSES SOUFRES (MERCAPTANS ET SULFURES)	35
3.1	Choix de l'adsorbant le mieux adapté	36
3.1.1	Etat des connaissances actuelles pour l'échantillonnage des composés soufrés	36
3.1.2	Détermination des capacités d'adsorption pour l'échantillonnage des composés soufrés.....	37
3.2	Essais de dopage de cartouche Radiello code 147	40
3.3	Optimisation de la méthode analytique	42
3.3.1	Influence de la température du pré-concentrateur	42
3.3.2	Influence de la durée de transfert vers le pré-concentrateur	43
3.4	Réalisation des courbes d'étalonnage	44
3.5	Réalisation des courbes d'étalonnage	44
3.6	Détermination en chambre d'exposition des débits d'échantillonnage de COVS sur Radiello code 147.....	45
4.	ACTION 3 : NUISANCES OLFACTIVES	47
4.1	Bilan des actions antérieures.....	48
4.2	Bilan des activités depuis 2007	48
4.3	Besoins et Perspectives d'action.....	50
5.	BIBLIOGRAPHIE	51
ANNEXE 1 :	Spécifications techniques des dispositifs utilisés pour les mesures H₂S.....	53
ANNEXE 2 :	Paramètres analytiques du TD/GC/FID	60
ANNEXE 3 :	Adsorption des composés soufrés sur plusieurs adsorbants	61
ANNEXE 4 :	Questionnaire à destination des AASQA pour revue des pratiques concernant la problématique de la gestion des nuisances olfactives.....	63

RESUME

Le présent document a pour but de synthétiser des éléments concernant la mesure de composés tels que l'ammoniac, l'hydrogène sulfuré ou encore les composés organiques volatils de type soufrés. Ces substances peuvent être nocives pour l'environnement et pour l'homme et peuvent également être à l'origine de nuisances olfactives pour ce dernier.

Le premier volet de l'étude est un complément à l'étude menée en 2013 sur la mesure du H₂S par une méthode de prélèvement passif utilisant des *Radiello* code 170. Cette étude a permis de confirmer l'adéquation entre le débit d'échantillonnage donné par le fabricant et le débit d'échantillonnage déterminé en laboratoire à partir des résultats obtenus sur des expérimentations menées en chambre d'exposition sur des atmosphères contenant de faibles concentration en H₂S (<10 ppb). Compte-tenu de l'incertitude sur la concentration générée en H₂S dans la chambre d'exposition ($\pm 5\%$ sur la concentration déterminée par l'analyseur automatique utilisé en contrôle), des sources d'incertitude sur l'analyse des cartouches code 170 (dilution, droite d'étalonnage, etc.) et de l'incertitude sur le débit d'échantillonnage ($\pm 5,2\%$), il semble tout a fait pertinent, pour cette gamme de concentration (< 10 ppb) et dans des conditions environnementales équivalentes (T=20°C et RH=50%), d'utiliser le débit d'échantillonnage donné par le fabricant (soit 69 mL.min⁻¹ à 25°C).

Le deuxième volet réalisé pour répondre à une demande des AASQA concernant les potentialités d'utilisation des instruments de mesure pour l'H₂S dans l'air ambiant, a conduit à la réalisation d'une campagne de comparaison de 4 instruments et du préleveur passif *Radiello* code 170, sur le terrain et en laboratoire. Les actions LCSQA-MD ont notamment compris la participation à l'installation du matériel, la mise à disposition des moyens d'étalonnage (diluteur, bouteilles étalon, chambre d'exposition, canisters) et le traitement des données lors de la campagne de terrain mise en place par Air Normand puis la réalisation d'un exercice de comparaison en laboratoire avec les mêmes dispositifs afin de déterminer au regard du guide de démonstration d'équivalence des méthodes de surveillance de l'air ambiant les paramètres suivants (EC Working Group, 2010) : temps de réponse, répétabilité au zéro et au point d'échelle (100 ppb), dérive court-terme, linéarité et influence de l'humidité relative (80% à 23°C). En fonction du besoin de surveillance, les différents dispositifs ont présenté des avantages et des inconvénients dans la mise en œuvre et les contraintes d'utilisation, qu'il convient de mettre en regard des performances métrologiques afin de sélectionner le dispositif le plus en adéquation au regard du type de surveillance à mettre en place (moyen mobile, réseau connecté, station fixe, etc.)

Le troisième volet de l'étude concerne plus spécifiquement la mesure des composés organiques soufrés (mercaptans et sulfures) par des méthodes de prélèvement passif. Cette étude a montré que les Radiello code 147 contenant du Tenax ne sont ni adaptés pour effectuer une quantification des COV soufrés présents dans l'air ambiant ni même pour effectuer un screening étant donnée l'importance de la dégradation de ces composés au cours du temps. Il conviendra donc pour ce type de prélèvement de travailler à la recherche et à la qualification d'un autre type d'adsorbant limitant la réactivité des composés soufrés. En revanche, pour des prélèvements actifs de courtes durées (i.e. inférieures à 30 minutes) ou pour l'étalonnage des systèmes analytiques, le Tenax pourrait convenir à condition d'effectuer la thermodésorption immédiatement après le prélèvement ou à défaut il conviendra de définir au préalable des conditions de conservation des cartouches adéquates.

Le dernier volet apporte des éléments concernant la nuisance olfactive et présente les différentes méthodes qui peuvent être mises en œuvre. Dans le cadre de la surveillance des odeurs, la nature complexe des mélanges susceptibles de générer des perceptions d'odeur orientera souvent les investigations vers la mise en place d'observatoire associant la population riveraine et/ou d'études ponctuelles à l'aide de jury de nez pour assurer la surveillance dans l'environnement des nuisances olfactives. Le suivi dynamique des concentrations dans l'air ambiant est souvent utilisé en complément, notamment dans le cas de suivi en proximité de source émettant cette substance.

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

Les auteurs remercient les AASQA suivantes pour leur contribution aux présents travaux et pour les discussions fructueuses :

- Air Normand ;
- Air Rhône-Alpes ;
- Air Provence-Alpes-Côte d'Azur ;
- Atmo Picardie ;
- MadininAir.

1. CONTEXTE DE L'ETUDE

Dans le cadre de la révision de la Directive relative aux plafonds nationaux d'émissions des polluants acidifiants, eutrophisants et précurseurs de l'ozone troposphérique, il est important d'anticiper les exigences réglementaires qui nécessiteront des solutions efficaces à mettre en œuvre pour la réduction des concentrations dans l'air en différentes espèces comme l'ammoniac gazeux NH₃. C'est pour cette raison que des discussions sont en cours au sein du comité technique CEN TC 264 concernant la qualité de l'air et qu'un groupe de travail est actuellement en charge d'élaborer un rapport technique concernant la mesure de l'ammoniac par prélèvement passif (CEN TC/264 ; WG 11). Les travaux réalisés en 2013 avaient permis de dresser un premier inventaire au niveau des AASQA françaises des besoins en termes de surveillance de l'ammoniac. Ces besoins semblaient axés sur la surveillance de sites en proximité industrielle et notamment pour le suivi d'épisode accidentel (suite incident « Lubrizol » de 2013). Ceci orientait les choix technologiques vers des moyens permettant de réaliser un suivi temporel fin (< à la minute) avec des seuils de détection se situant dans le domaine du ppb. Il est à noter qu'un second besoin semblait émerger fin 2013 en lien avec la caractérisation des sources de particules fines et plus particulièrement ici le lien porté avec la fraction particulaire correspondant aux nitrates d'ammonium.

Par ailleurs, suite à des problématiques particulières à certains réseaux de surveillance (ex. : formation d'algues en Bretagne ou à la Martinique) ou à des demandes formulées via les Plans de Protection de l'Atmosphère (PPA) par les instances régionales ou les collectivités locales, besoins liés à un contexte industriel fort (Secrétariat Permanent pour la Prévention des Pollutions Industrielles), certaines AASQA ont mis en place depuis plus de 10 ans des campagnes de mesures en continu ou ponctuelles visant à évaluer les niveaux de concentrations en H₂S ou plus généralement en composés soufrés (mercaptans par exemple). La détermination sélective de cette famille de composés apparaît d'un grand intérêt pour notamment évaluer les impacts tant sanitaires que sur le confort de vie des populations (pollution olfactive). La méthode par prélèvement passif couramment mise en œuvre a été en partie évaluée en laboratoire en 2013 mais des biais qui tendent à sous-estimer les concentrations en polluant, sont apparus au regard des préconisations du fournisseur principal. Des compléments par rapport à cette étude seront apportés ici.

Enfin, la synthèse des PSQA 2010-2015 des AASQA concernant la thématique des nuisances olfactives a montré que plus de la moitié des réseaux de surveillance travaillait déjà ou avait prévu de travailler sur cette thématique d'ici à 2015. L'évaluation de ces nuisances par la mise en place de jury de « nez » semble ressortir comme une méthode couramment utilisée et pour laquelle le présent rapport présente les différentes méthodologies mises en œuvre au sein des AASQA et apporte les premiers éléments de vigilance à traiter.

2.1 Mesure de l'ammoniac : Apport d'informations dans le cadre des travaux du WG11 concernant la mesure de l'ammoniac

Début 2014, la réunion du groupe de travail CEN WG11 « Echantillonneurs par diffusion pour la détermination de gaz et de vapeurs – exigences et méthodes d'essais » a permis de répertorier les différents échantillonneurs par diffusion disponibles pour la mesure de l'ammoniac (revue bibliographique). Au cours de cette réunion, les différents projets de recherche liés à cette mesure ont été présentés et notamment celui relatif à la "Métrologie de l'ammoniac dans l'air ambiant" porté par l'European Metrology Research Programme (EMRP). C'est un programme qui, à terme, devrait permettre d'une part de valider les échantillonneurs diffusifs pour la surveillance du NH₃ et, d'autre part, d'aboutir à une évaluation des instruments de mesure existants ou en cours de développement (méthodes basées sur les mesures par spectroscopie laser : cavity ring-down spectroscopy, spectroscopie photo-acoustique ou spectroscopie par diode laser accordable) pour des mesures quantitatives de l'ammoniac dans une gamme de concentrations proche de celles rencontrées généralement sur les différentes typologies de sites (500 ppt à 500 ppb). Le document de synthèse qui sera édité permettra d'apporter des informations complémentaires concernant les mesures de NH₃ (tant en site de fond qu'en site de proximité industrielle) et constituera le point de départ pour la préparation d'une norme sur ce sujet.

2.2 Détermination des concentrations en H₂S par prélèvement passif sur *Radiello* code 170 (poursuite des travaux de 2013)

L'étude menée en 2013 et qui concernait la mesure du sulfure d'hydrogène (H₂S) par prélèvement passif sur cartouches *Radiello* code 170 (imprégnées d'acétate de zinc) suivi d'une analyse en laboratoire par spectrométrie d'absorption UV-visible, avait abouti aux conclusions suivantes :

- la pertinence de la méthode pour la surveillance du H₂S à « haute concentration » (i.e. supérieure à 100 ppb) avec des durées d'échantillonnage de 7 jours ;
- le SO₂ n'est pas une espèce qui interfère dans la mesure du H₂S par tubes *Radiello* code 170 (analyse par spectrométrie UV-visible) ;
- l'existence d'une incertitude sur le débit d'échantillonnage donné par le fabricant pour la mesure du H₂S à faible concentration sur une durée de 7 jours.

Concernant ce dernier point, plusieurs hypothèses permettant d'expliquer les écarts relevés avaient été avancées :

- imprécision sur les mesures de débit des gaz utilisés pour la génération de l'atmosphère contrôlée contenant du H₂S ;
- instabilité du mélange gazeux sur la période de 7 jours ;
- perte d'une partie du H₂S généré sur les parois en verre de la chambre d'exposition.

Afin de pouvoir statuer sur l'utilisation des préleveurs passifs Radiello code 170 pour la mesure des « faibles » concentrations en H₂S dans l'air ambiant, des expériences complémentaires ont été menées en 2014. Pour cela de nouvelles séries d'expositions de cartouches *Radiello* code 170 ont été réalisées en utilisant en complément un dispositif de contrôle en continu des concentrations générées dans la chambre d'exposition.

2.2.1 Présentation de la chambre d'exposition

La chambre d'exposition est un dispositif qui doit permettre de reproduire les conditions de l'air ambiant (température, humidité relative, vitesse de vent, nature et concentrations en polluants). Cette chambre est traversée par un mélange gazeux provenant d'une bouteille étalon contenant du H₂S à une concentration de 4,09 ppm (\pm 5%). Cette concentration étant trop élevée, elle sera donc diluée avec de l'air zéro grâce à un diluteur (CGM 2000, MCZ).

Le dispositif expérimental, représenté sur la Figure 1, est composé de deux éléments principaux :

- un système de génération de dilution de gaz produisant de l'air à humidité relative contrôlée (notée HR) et contenant une concentration constante en H₂S durant toute la durée de l'exposition ;
- une chambre d'exposition, équipée d'un dispositif de régulation de la circulation de l'air (vitesse du vent, notée v_{vent}) et de la température (notée T), dans laquelle sont placés les échantillonneurs *Radiello*®.

Le flux gazeux entrant dans la chambre d'exposition est produit par la dilution de l'air zéro d'un mélange gazeux étalon comprimé en bouteille contenant l'H₂S (voie « diluteur »). Un générateur d'air zéro alimenté par un compresseur assure la production d'air purifié. Il alimente la voie « humide » qui permet de produire de l'air zéro humide. L'humidification est assurée par le passage de l'air à travers un barboteur placé en série. Des régulateurs de débit massique contrôlés par un module sont placés en amont du barboteur pour maintenir le débit constant. Le mélange du gaz étalon dilué et de l'air zéro humide est réalisé juste avant l'entrée de la chambre d'exposition par la jonction des voies « diluteur » et « humide ». En adaptant les débits de gaz étalon, d'air sec et d'air humide, l'air alimentant la chambre d'exposition contient l'humidité relative et les concentrations en polluants souhaitées.

La somme des débits d'entrée est de l'ordre de 10 L.min⁻¹.

Une sonde à trois fonctions est placée à l'intérieur de la chambre d'exposition. Elle nous permet de réaliser des mesures en continu dans l'enceinte de trois paramètres physiques (température, humidité relative et vitesse du vent). Avant de pouvoir exposer les tubes *Radiello*®, il faut s'assurer que ces trois paramètres physiques soient stables.

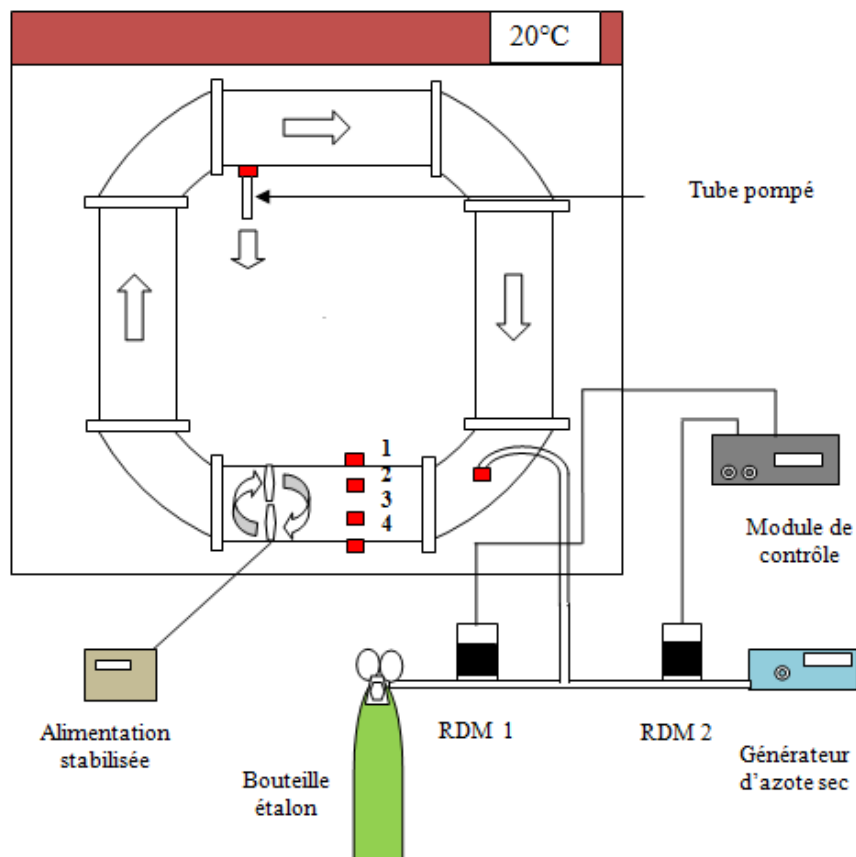


Figure 1 : Schéma représentant la chambre d'exposition annulaire

2.2.2 Caractérisation de l'analyseur utilisé pour la mesure en continu du H₂S généré

a. Présentation de l'analyseur utilisé

L'analyseur qui a été utilisé pour réaliser le suivi en continu des concentrations en H₂S générée à partir de la dilution par de l'air zéro d'une bouteille concentrée est un analyseur de marque Teledyne-API, modèle T101 (voir Annexe 1). Il fonctionne sur le principe de la conversion catalytique à 315°C du H₂S en SO₂ puis de la mesure du SO₂ généré par une mesure d'émission de fluorescence dans le domaine de l'UV. Cet analyseur prélève en continu l'atmosphère de la chambre d'exposition à un débit de l'ordre de 650 mL.min⁻¹. La précision de la mesure pour des teneurs en H₂S inférieures à 50 ppb est de l'ordre de 0,2 ppb. Dans le cas présent, les données ont été enregistrées avec un pas de temps d'une minute et un étalonnage a été réalisé au préalable à partir d'un étalon certifié NIST. Par ailleurs, des vérifications de la linéarité et de la dérive long-terme de l'analyseur ont été effectuées.

b. Vérification de la linéarité

La vérification de la linéarité de l'appareil utilisé pour le suivi en continu de l'atmosphère gérée dans la chambre d'exposition a été réalisée par dilution de deux bouteilles étalons certifiées à 5% et contenant respectivement des concentrations nominales de 1,01 ppm et 4,09 ppm.

La Figure 2 présente le résultat de cet essai de linéarité.

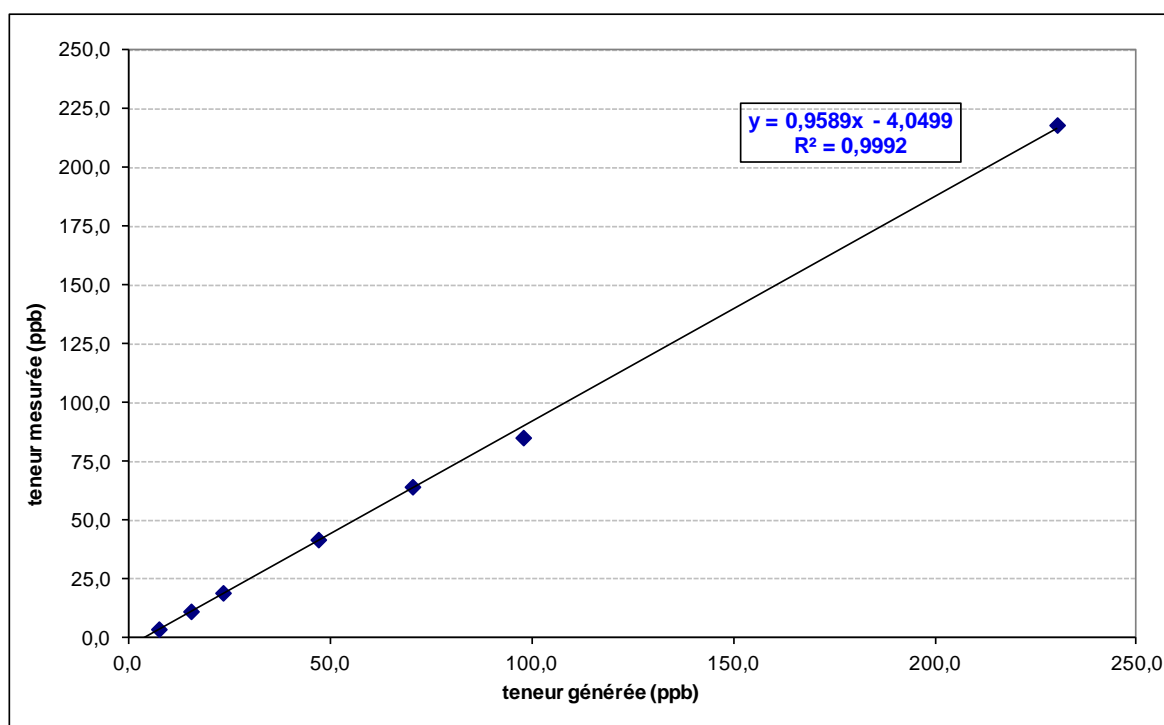


Figure 2 : Essai de linéarité : réponse affichée sur l'analyseur de contrôle en fonction de la teneur générée et calculée à partir du coefficient de dilution et de la teneur nominale de la bouteille gaz utilisée

Pour des concentrations en H₂S comprises entre 0 et 250 ppb, l'analyseur a une réponse linéaire mais il semble présenter un léger décalage de zéro de 4 ppb.

c. Vérification de la dérive à long-terme

Lors des essais en chambre d'exposition, l'analyseur sera utilisé en continu pendant une durée minimale de 7 jours. La dérive à long terme de l'analyseur a donc été évaluée afin de s'assurer de la stabilité de sa réponse au cours du temps. Pour cela, des essais de linéarité ont été réalisés à 8 semaines d'intervalle. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3.

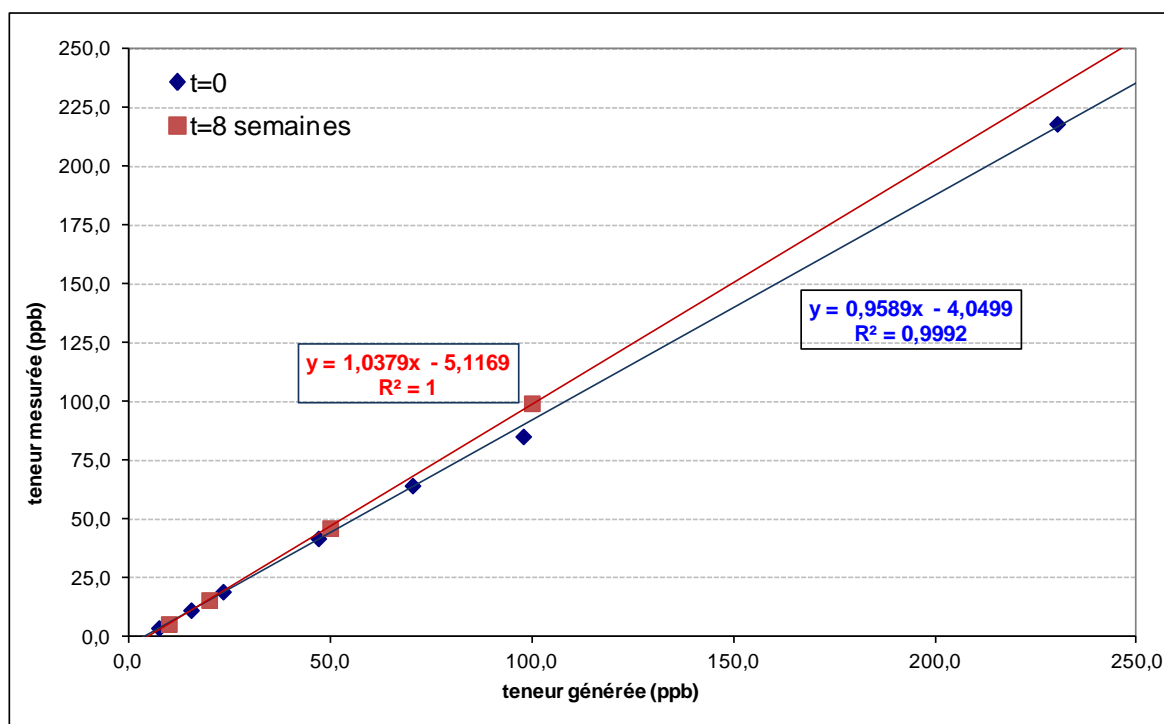


Figure 3 : Dérive à long terme : réponse affichée sur l'analyseur de contrôle en fonction de la teneur générée et calculée à partir du coefficient de dilution et de la teneur nominale de la bouteille gaz utilisée. (En bleu : linéarité réalisée à t=0. En rouge : Linéarité réalisée après 8 semaines d'utilisation sans étalonnage)

La dérive de réponse de l'analyseur après 8 semaines d'utilisation est de l'ordre de 8%. Cette valeur est totalement acceptable pour une utilisation de l'analyseur comme moyen de contrôle d'une atmosphère générée pendant 7 jours consécutifs étant donné que la dérive ramenée à une semaine est de l'ordre de 1%.

2.2.3 Vérification de l'influence de la chambre d'exposition sur les concentrations générées en H₂S

Une vérification de l'influence de la chambre d'exposition sur les concentrations en H₂S générées dans la chambre d'exposition a été réalisée en vérifiant les différences de concentrations mesurées par l'analyseur en amont de la chambre d'exposition (ici juste à la sortie de la chambre de dilution) et en aval de la chambre d'exposition dans les mêmes conditions de température et d'humidité que celles utilisées pour les expérimentations d'exposition de *Radiello* (Température de la chambre d'exposition = 20°C et humidité relative = 50 %). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.

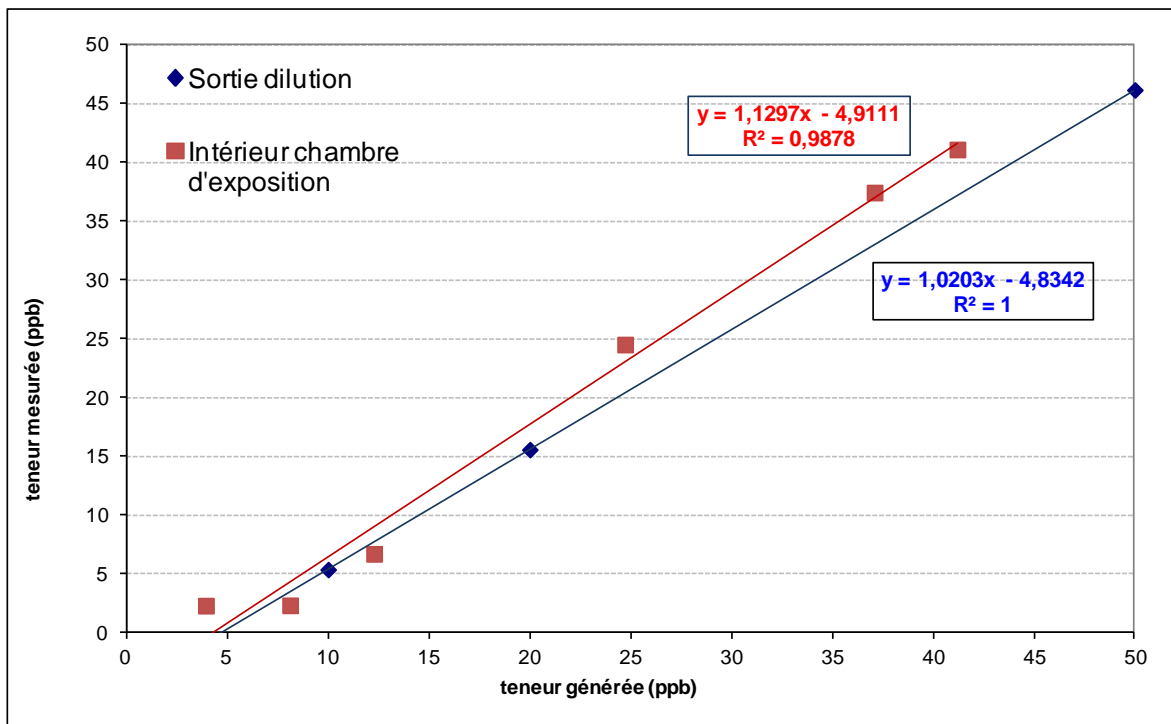


Figure 4 : Influence de la chambre d'exposition : réponse affichée sur l'analyseur de contrôle en fonction de la teneur générée et calculée à partir du coefficient de dilution et de la teneur nominale de la bouteille gaz utilisée. (En bleu : linéarité réalisée avec un prélèvement de l'atmosphère générée à la sortie du dispositif de dilution. En rouge : Linéarité réalisée avec un prélèvement dans la chambre d'exposition)

La différence entre les concentrations en sortie de diluteur et celles mesurées dans la chambre d'exposition sont de l'ordre de 11%. Il semble qu'une pollution résiduelle soit présente sur les parois de la chambre en verre. Cependant, compte tenu des teneurs utilisées pour les expositions cette différence est négligeable. Ce sont les concentrations mesurées directement dans la chambre d'exposition qui serviront de référence lors de cette étude.

2.2.4 Première série d'exposition

Pour la première série d'exposition, des préleveurs Radiello code 170 ont été exposés à une atmosphère en H₂S d'une teneur moyenne de $6,1 \pm 0,3$ ppb (1σ). Le débit de la bouteille étalon a été fixé à $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et les débits d'air zéro sec et humide ont été fixés respectivement à 3 et $7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les conditions environnementales relevées durant les 7 jours d'exposition sont :

- Humidité relative : $49,3 \pm 0,3$ %
- Température : $19,9 \pm 0,6$ °C
- Vitesse de vent : $0,95 \pm 0,05 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Pour cette exposition, 8 préleveurs *Radiello* ont été insérés de part et d'autre de la chambre d'exposition pour une durée de 7 jours et deux blancs ont également été réalisés. Ces blancs correspondent à des cartouches code 170 non-exposées mais qui ont subi les mêmes manipulations que les cartouches exposées (ouverture du tube, méthode analytique, etc.). La droite d'étalonnage du spectrophotomètre qui a été réalisée à partir de 4 dilutions d'une solution étalon de bleu de méthylène est présentée sur la Figure 5.

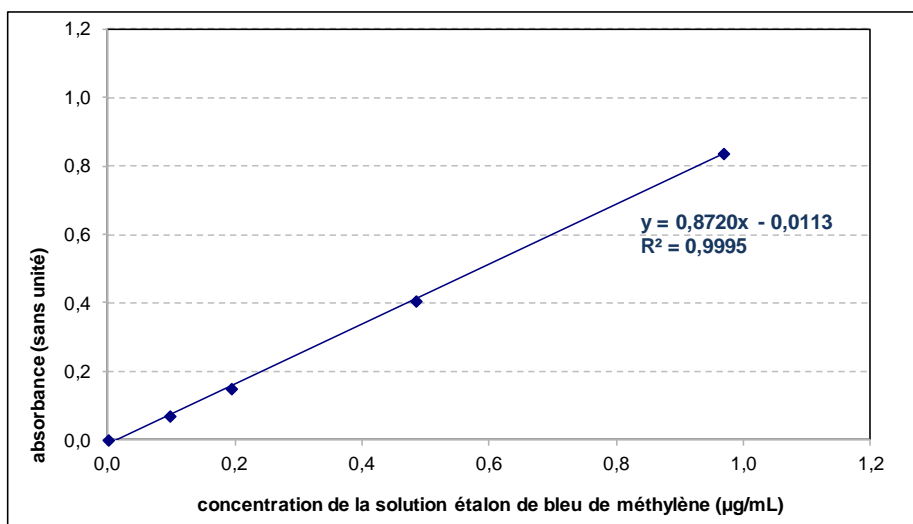


Figure 5 : Droite d'étalonnage représentant l'absorbance mesurée à 665 nm de plusieurs solutions de bleu de méthylène et utilisée pour déterminer les concentrations en H₂S piégé sur les *Radiello* code 170

Les valeurs individuelles des analyses des 8 préleveurs *Radiello* code 170 sont regroupées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Résultats d'analyses pour une série de 8 préleveurs *Radiello* code 170, exposés 7 jours à une concentration en H₂S constante d'environ 6,1 ppb et de 2 préleveurs non-exposés

Numéro du tube	Abs	Concentration massique en bleu de méthylène dans l'éluat (µg.mL ⁻¹)	Masse H ₂ S sur la cartouche code 170 (µg)	Durée expo (min)	C _{expo} mesurée (ppb)	C _{expo} analyseur contrôle (ppb)	Ecart relatif (estimée-mesurée) (%)	
550FN	0,397	0,468	4,682	10080	5,2	6,1	15%	
549FN	0,363	0,429	4,292	10080	4,7	6,1	23%	
547FN	0,383	0,452	4,522	10080	5,0	6,1	18%	
546FN	0,343	0,406	4,063	10080	4,5	6,1	26%	
552FN	0,383	0,452	4,522	10080	5,0	6,1	18%	
553FN	0,800	0,930	9,304	10080	10,3	6,1	-69%	
554FN	0,359	0,425	4,247	10080	4,7	6,1	23%	
551FN	0,357	0,422	4,224	10080	4,7	6,1	23%	
Blanc 1	0,014	0,029	0,290	10080	0,4	-	-	
Blanc 2	0,009	0,023	0,233	10080	0,3	-	-	
					Moyenne	5,5 (4,8)	6,1	10% (21%)
					CV (%)	35% (5%)		

Blanc terrain
 Tubes exposés

En utilisant le débit d'échantillonnage donné par le fabricant, on obtient des concentrations en H₂S très homogènes pour 7 des 8 préleveurs (coefficient de variation < 5%). Un préleveur semble avoir abouti à une valeur aberrante ce qui induit un coefficient de variation sur la série de 8 préleveurs de 35%. En prenant en compte cette valeur aberrante, l'écart entre les concentrations déterminées à partir des données de l'analyseur de contrôle et les concentrations déterminées à partir de l'analyse des cartouches *Radiello* est inférieur à 10%. Si on ne prend pas en compte la valeur aberrante, cet écart est de 21% (sous-estimation à partir des préleveurs *Radiello*).

2.2.5 Seconde série d'exposition

Pour la seconde série d'exposition, des préleveurs *Radiello* code 170 ont été exposés à une atmosphère en H₂S d'une teneur moyenne de 7,3 ppb (min = 6 ppb ; max = 12 ppb).

Les conditions environnementales relevées durant les 7 jours d'exposition sont :

- Humidité relative : 50,6 ± 2,2 %
- Température : 20,0 ± 0,0°C
- Vitesse de vent : 1,00 ± 0,05 m.s⁻¹

Pour cette exposition, 8 préleveurs *Radiello* ont été insérés de part et d'autre de la chambre d'exposition pour une durée de 7 jours et deux blancs ont également été réalisés. Ces blancs correspondent à des cartouches code 170 non-exposées mais qui ont subi les mêmes manipulations que les cartouches exposées (ouverture du tube, méthode analytique, etc.). Les valeurs individuelles des analyses des 8 préleveurs *Radiello* code 170 sont regroupées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Résultats obtenus sur une série de 8 préleveurs exposés pendant 7 jours à une concentration en H₂S constante d'environ 7,3 ppb et de 2 préleveurs non-exposés

Numéro du tube	Abs	Concentration massique en bleu de méthylène dans l'éluat (µg.mL ⁻¹)	Masse H ₂ S sur la cartouche code 170 (µg)	Durée expo (min)	C _{expo} mesurée (ppb)	C _{expo} analyseur contrôle (ppb)	Ecart relatif (estimée-mesurée) (%)	
556FN	0,516	0,605	6,047	10080	6,7	7,3	8%	
558FN	0,497	0,583	5,829	10080	6,4	7,3	12%	
557FN	0,538	0,630	6,299	10080	6,9	7,3	5%	
555FN	0,506	0,593	5,932	10080	6,5	7,3	11%	
560FN	0,564	0,660	6,597	10080	7,3	7,3	0%	
561FN	0,603	0,704	7,045	10080	7,8	7,3	-7%	
562FN	0,505	0,592	5,921	10080	6,5	7,3	11%	
559FN	0,550	0,644	6,437	10080	7,1	7,3	3%	
Blanc 1	0,013	0,028	0,279	10080	0,4	-	-	
Blanc 2	0,011	0,026	0,256	10080	0,4	-	-	
					Moyenne	6,9	7,3	5%
					CV (%)	7%		

Blanc terrain
 Tubes exposés

En utilisant le débit d'échantillonnage donné par le fabricant, on obtient des concentrations en H₂S très homogènes pour l'ensemble des préleveurs (coefficient de variation < 7%). L'écart entre les concentrations déterminées à partir des données de l'analyseur de contrôle et les concentrations déterminées à partir de l'analyse des cartouches *Radiello* est inférieur à 5% (légère sous-estimation à partir des préleveurs *Radiello*).

2.2.6 Conclusion

Compte-tenu de l'incertitude sur la concentration générée en H₂S dans la chambre d'exposition (± 5% sur la concentration déterminée par l'analyseur automatique utilisé en contrôle), des sources d'incertitude sur l'analyse des cartouches *Radiello* code 170 (dilution, droite d'étalonnage, etc.) et de l'incertitude sur le débit d'échantillonnage (± 5,2 %), il semble tout à fait pertinent, pour cette gamme de concentration (< 10 ppb) et dans des conditions environnementales équivalentes (T=20°C et RH=50%), d'utiliser le débit d'échantillonnage donné par le fabricant.

2.3 Assistance aux AASQA dans la sélection du moyen de mesure en H₂S en adéquation avec le besoin

Pour répondre à une demande des AASQA, des essais permettant d'évaluer les performances métrologiques d'appareils pertinents au regard des besoins de mesure du H₂S ont été menés. Courant 2014, le LCSQA-MD a été contacté par Air Normand pour l'informer de leur souhait de mettre en place à l'automne 2014 un exercice de comparaison sur site pour la mesure du H₂S à l'aide de différents systèmes de mesures commercialement disponibles et de l'associer à cet exercice. Les actions LCSQA comprennent notamment la participation à l'installation du matériel, la mise à disposition des moyens d'étalonnage (diluteur, bouteilles étalon, chambre d'exposition, canisters) et au traitement des données. Au retour de cette campagne, un exercice de comparaison en laboratoire a pu être effectué sur l'ensemble des analyseurs et capteurs afin de déterminer au regard du guide de démonstration d'équivalence des méthodes de surveillance de l'air ambiant les paramètres suivants (EC Working Group, 2010) : temps de réponse, répétabilité au zéro et au point d'échelle (100 ppb), dérive court-terme, linéarité et influence de l'humidité relative (80% à 23°C).

2.3.1 Campagne de comparaison terrain

2.3.1.1 Présentation du site de mesure

Le site de mesure se situe à la périphérie de l'Ecoparc de Mercey où sont collectés, triés et stockés les déchets d'encombrants en provenance du département de l'Eure. Ce site traite 85 000 tonnes d'encombrants par an et est également équipé d'un centre d'enfouissement des encombrants ultimes, d'une station de traitement du biogaz et d'évaporation des lixiviats et d'une zone de stockage du bois. L'Ecoparc de Mercey comprend en outre un ancien site de stockage de 17 hectares qui a accueilli des déchets ménagers.

Le SETOM de l'Eure a procédé à une campagne de mesure de l'air ambiant autour des installations de l'ISDND de Mercey. Six périodes de mesure de 2 fois 7 jours ont été menées entre janvier et décembre 2013. Les mesures ont été réalisées au niveau de 9 points de mesure autour de l'ISDND et un point dit de « référence » était situé dans une zone éloignée du site. Durant cette campagne, les concentrations en H₂S ont été mesurées à l'aide de préleveurs passifs type *Radiello* code 170. La Figure 6 ci-dessous montre que le site du CNPP Sud est l'un des plus impactés par les nuisances olfactives en provenance de l'ISDND. Une concentration moyenne de l'ordre de 4,2 µg/m³ soit 2,8 ppb (moyenne des valeurs de mars, août et novembre 2013) est estimée pour le site du CNPP Sud sur l'ensemble de la campagne.

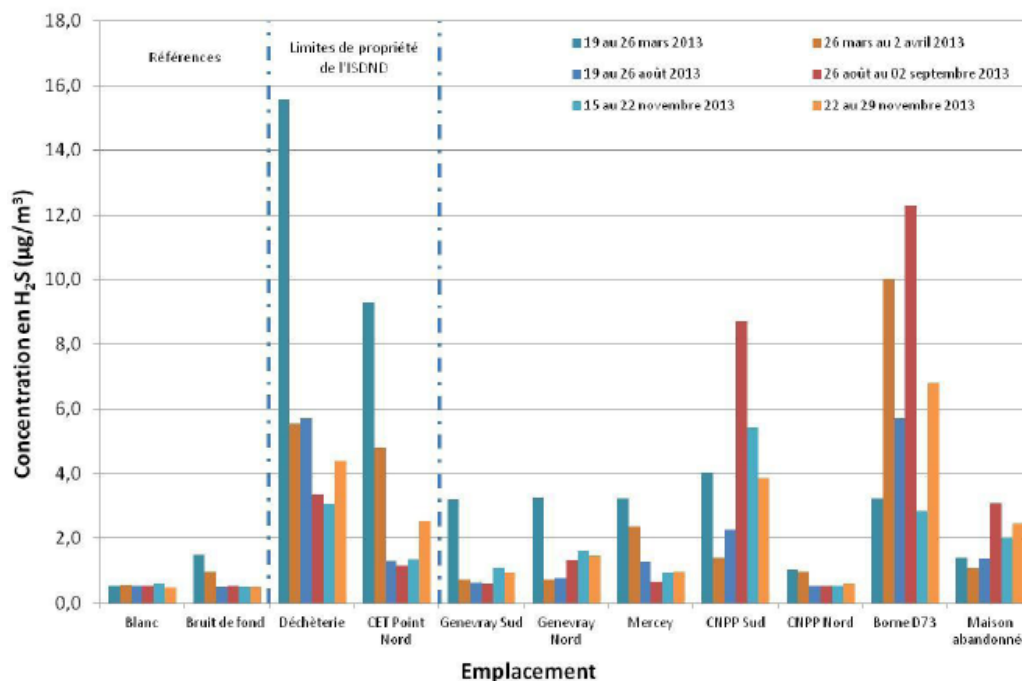


Figure 6 : Concentrations en H₂S (µg/m³) mesurées sur différents sites à proximité de l'ISDND de Mercey (source : Ineris, 2013)

En effet, nous pouvons constater sur la Figure 7, que le site du CNPP est sous les vents dominants de direction Sud-Ouest provenant de l'ISDND.

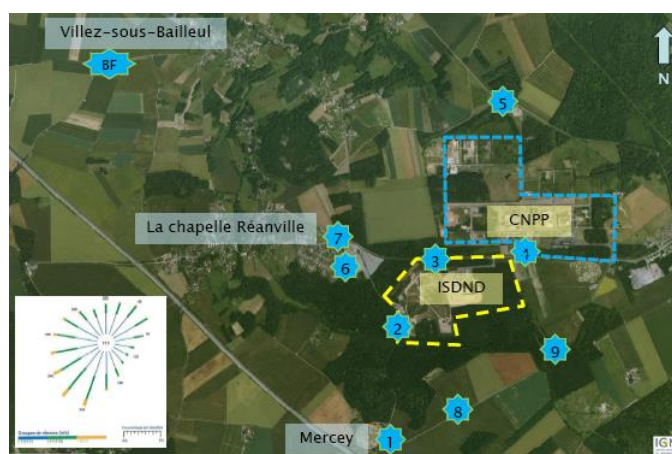


Figure 7 : Localisation de l'ISDND et des points de mesure en H₂S. Rose des vents sur le site

C'est, par conséquent ce site de mesure qui a été retenu pour effectuer la campagne de comparaison de différents outils de mesure des concentrations en H₂S ou plus généralement en composés soufrés réduits. Ainsi 5 dispositifs de mesure différents ont été installés dans deux cabines placées en bordure du CNPP correspondant au point n°4 de la Figure 7 (voir Figure 8).



Figure 8 : Photographie des équipements installés dans l'une des 2 cabines du site du CNPP

Les dispositifs de mesure qui ont été installés durant cette campagne de mesures sont les suivants (voir spécifications techniques en Annexe 1) :

- un analyseur H₂S/NH₃ de marque Los Gatos Research Inc., modèle 915-0039, fonctionnant sur un principe dérivé de la spectroscopie CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) dans le proche infrarouge ($\approx 1,3-1,5 \mu\text{m}$) ;
- un analyseur H₂S/SO₂ de marque Teledyne/API, modèle T101, fonctionnant sur le principe de la conversion du H₂S en SO₂ (four catalytique à 315°C) puis sur la mesure du SO₂ par spectroscopie d'émission de fluorescence UV ;
- un analyseur pour la mesure des composés soufrés totaux réduits (TRS) de marque Environnement SA, modèle CTRS-AF21M, fonctionnant sur le principe de la conversion en SO₂ (four catalytique à 800°C) puis sur la mesure du SO₂ par spectroscopie d'émission de fluorescence UV ;
- un capteur électrochimique de marque Cairpol, modèle CairClip H₂S-CH₄S, fonctionnant en autonomie grâce à des panneaux solaires ;
- des préleveurs passifs radiaux de marque *Radiello* code 170 qui ont été placés sur une ou 2 semaines.

En parallèle des données enregistrées sur les analyseurs avec un pas de temps de une minute (sauf *Radiello*), les données météorologiques sont relevées afin d'étudier les corrélations entre les secteurs de vents et les épisodes mesurés avec les analyseurs. Pour finir, des « tournées odeurs » sont effectuées périodiquement par le personnel d'Air Normand et des prélèvements effectués dans des canisters ou des sacs Tedlar pour rechercher les liens entre odeur et composition chimique. Ainsi, deux personnes ayant suivies une formation à la reconnaissance des odeurs ont suivi un parcours prenant en compte les divers points d'étude indiqués sur la Figure 7. En présence d'une odeur notable, un prélèvement est effectué puis analysé sur les appareils installés sur le site de mesure afin de qualifier et de quantifier les composés soufrés présents.

2.3.1.2 Principaux résultats obtenus

La campagne de mesure a démarré le 6 octobre 2014 et a pris fin le 5 novembre 2014. Des problèmes survenus sur les lignes de prélèvement, sur le système d'acquisition et sur le réseau électrique ainsi qu'une livraison tardive des analyseurs Teledyne et LGR n'ont permis de prendre en compte des données pour l'ensemble des systèmes qu'à compter du 17 octobre. Les résultats de cette comparaison ont été analysés par Air Normand et feront l'objet d'un rapport qui sera rendu public sur le site internet de l'AASQA (Air Normand, 2015). Ils sont repris de façon synthétique dans les paragraphes ci-dessous.

2.3.1.2.1 Analyseurs automatiques par conversion

a. Contrôle métrologique périodique

Pour le contrôle périodique des analyseurs automatiques durant la campagne, la génération des mélanges gazeux H₂S, dans la gamme de concentrations 0-200 ppb s'est faite à partir de la dilution d'une bouteille étalon à 4,09 ppm ($\pm 5\%$) par de l'air zéro sec (générateur autonome, Claind) au moyen d'un système de dilution (CGM 2000, MCZ).

Les écarts observés entre les teneurs affichées par les analyseurs et les teneurs générées par dilution sont présentées sur la Figure 9.

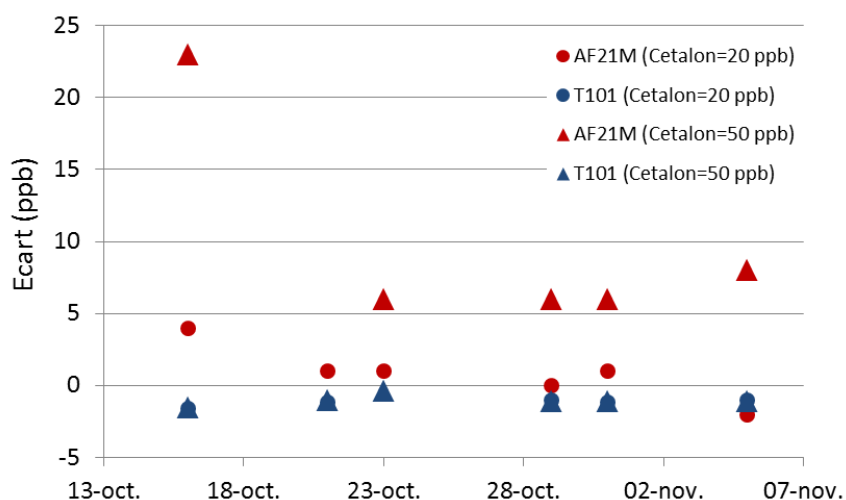


Figure 9 : Ecart entre les teneurs en H₂S mesurées durant la campagne par les analyseurs automatiques et les teneurs générées à partir de la bouteille étalon

Les analyseurs automatiques ont été ajustés à 10 ppb au démarrage de la campagne. Concernant le CTRS-AF21M, il a fallu procéder à un second ajustement d'étalonnage après une semaine car il présentait une forte tendance à la surestimation (de l'ordre de 50% à 50 ppb). A la suite, les contrôles d'étalonnage effectués périodiquement à 20 et 50 ppb ont permis de montrer que **les analyseurs automatiques de marque Teledyne-API et Environnement SA avaient peu dérivés sur la durée de la campagne (dérive < 10% pour T101 et <20% pour CTRS-AF21M).**

b. Suivi des teneurs en H₂S dans l'air ambiant entre le 15 octobre et le 5 novembre

En dehors des points de vérification de l'étalonnage, les 2 analyseurs automatiques (T101 et CTRS-AF21M) ont été laissés en mode mesure (mesure moyenne sur 1 minute) sur l'air ambiant (ligne de prélèvement individuelle en Téflon 4/6 mm, longueur approximative 5 mètres). Le suivi temporel des teneurs observées est présenté sur la Figure 10.

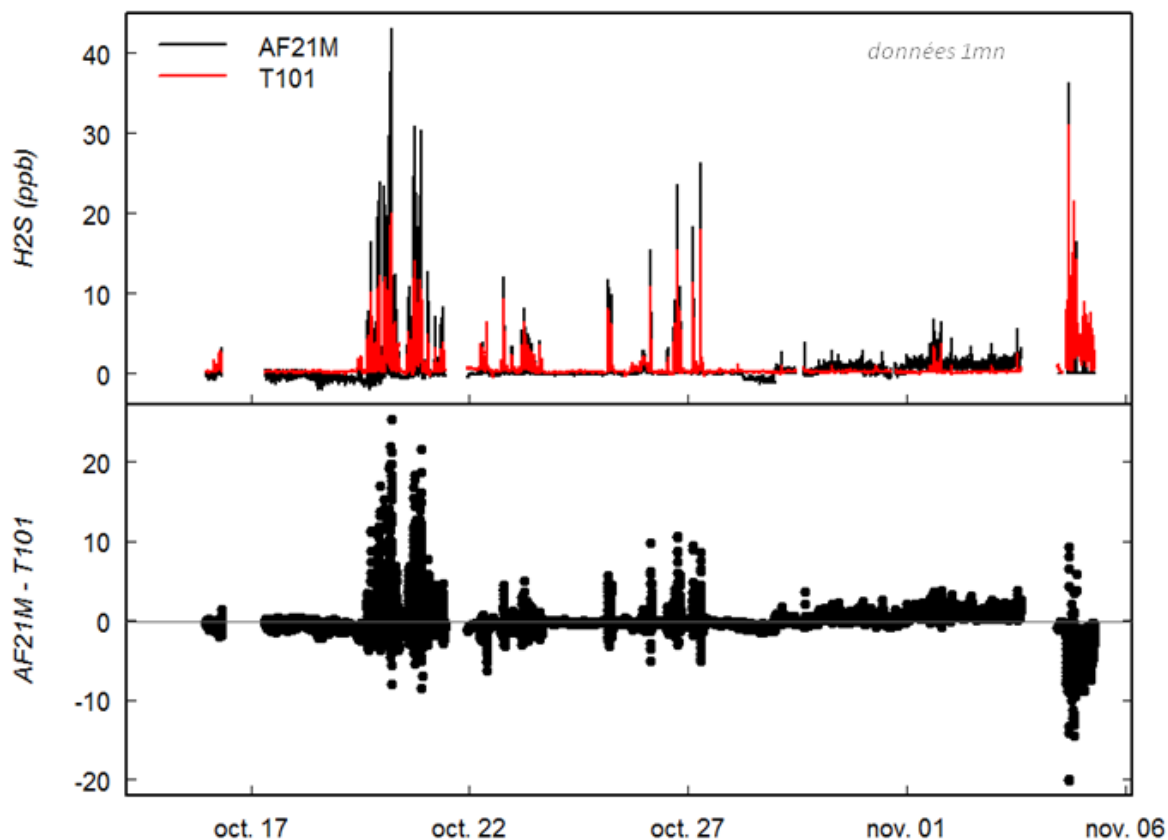


Figure 10 : (haut) Suivi temporel des teneurs en H₂S mesurées par les 2 analyseurs sur le site de Mercey pour la période d'étude – (bas) Ecart entre les teneurs mesurées par l'analyseur CTRS-AF21M d'Environnement SA et le T101 de Teledyne-API

Selon la Figure 10, on note un **bon accord entre les teneurs mesurées par chacun des 2 analyseurs automatiques avec presque deux tiers des différences entre les teneurs CTRS-AF21M / T101 qui sont inférieures à -1,1 ppb**. La tendance à la surestimation du CTRS-AF21M est plus notable en début de campagne (i.e. avant le second ajustement – voir § a) et peut s'expliquer par la possible présence conjointe d'autres espèces soufrées (type mercaptans et sulfures). Cette hypothèse semble pouvoir être validée par le fait que lors des quatre épisodes « odorants » relevés sur la période de mesure, les différences entre les teneurs mesurées par les 2 instruments semblent s'accroître (jusqu'à 10-15 ppb de différence). Il faut également noter que la ligne de base du CTRS-AF21M est plus fluctuante que celle du Teledyne-API.

2.3.1.2.2 Capteur électrochimique

a. Contrôle métrologique périodique

A plusieurs reprises sur la durée de la campagne la réponse du capteur électrochimique CairClip a été évaluée en le plaçant dans une cellule en verre (voir Figure 11) balayée par un flux d'air zéro sec contenant des teneurs variables d'H₂S générées à l'aide du diluteur et de la bouteille étalon (voir § 2.3.1.2.1.a).

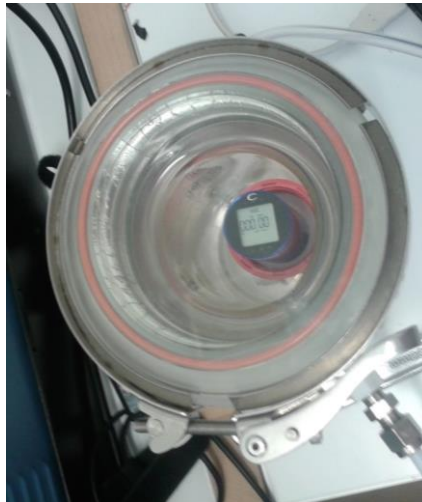


Figure 11 : Chambre en verre utilisée durant la campagne de terrain de Mercey pour vérifier la réponse du capteur électrochimique CairClip

Un exemple des résultats obtenus pour la journée du 21 octobre est présenté sur la Figure 12.

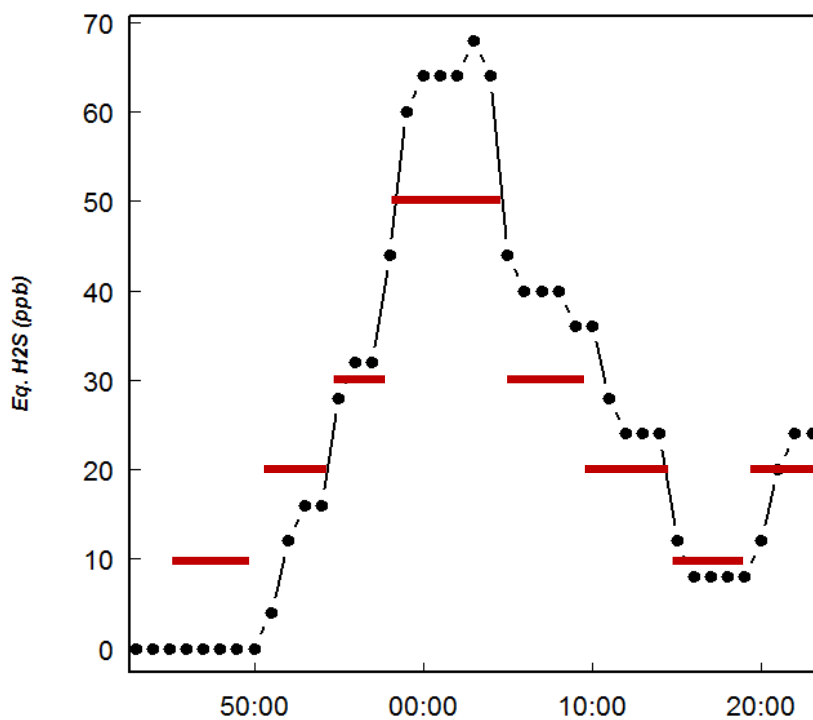


Figure 12 : (points noirs) Teneurs en équivalent H₂S mesurées par le capteur électrochimique CairClip lors de son exposition à une atmosphère contrôlée en H₂S – (barres rouges) Teneurs en H₂S générées à partir du système diluteur/bouteille étalon

Comme le montre la Figure 12, le capteur électrochimique CairClip réagit aux différents teneurs d'H₂S générées sur la gamme 10-50 ppb avec des écarts variables entre 2 et 15 ppb. La réponse semble indiquer une limite de détection qui se situe entre 10 et 20 ppb conformément aux spécifications techniques annoncées par le fournisseur. Le temps de réponse se situe entre 1 et 2 minutes. Une fois la réponse atteinte, la répétabilité de la mesure se situe autour de 4 ppb.

b. Suivi des teneurs en H₂S dans l'air ambiant entre le 7 octobre et le 5 novembre
 En dehors des périodes de vérification de la réponse du CairClip, celui-ci a été placé sur le toit de la cabine de mesure avec une durée moyenne des données d'une minute. Le suivi temporel des teneurs observées est présenté sur la Figure 13 (à gauche) accompagné du retraitement à posteriori des données pour obtenir un suivi quart-horaire (à droite).

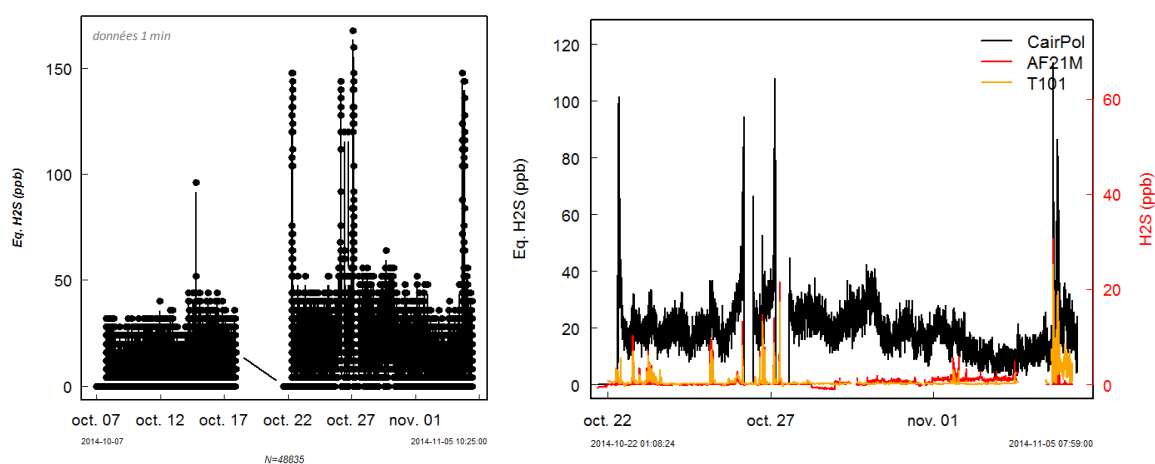


Figure 13 : (gauche) Suivi temporel 1-minute des teneurs en équivalent-H₂S mesurées sur le site de Mercey pour la période d'étude par le capteur électrochimique CairClip – (droite) Suivi temporel 15-minutes des teneurs en équivalent-H₂S mesurées sur le site de Mercey pour la période d'étude par le capteur électrochimique CairClip (en noir), par le CTRS-AF21M (en rouge) et par le T101 (en jaune)

Comme le montre la Figure 13, les mesures 1-minute (valeur par défaut pré-réglée) obtenues avec le CairClip sont très bruitées (jusqu'à 40 ppb). Sur l'ensemble de la période, la ligne de base (données 15 mn) est très fluctuante (entre 5 et 25 ppb d'équivalent-H₂S). Néanmoins, la comparaison du suivi temporel à ceux obtenus par les analyseurs automatiques montre que **tous les épisodes majeurs sur la période ont été relevés par l'instrument** (bonne corrélation temporelle). Un zoom sur une période en particulier lors de la journée du 5 novembre montre même une corrélation temporelle très étroite avec le T101 (voir Figure 14).

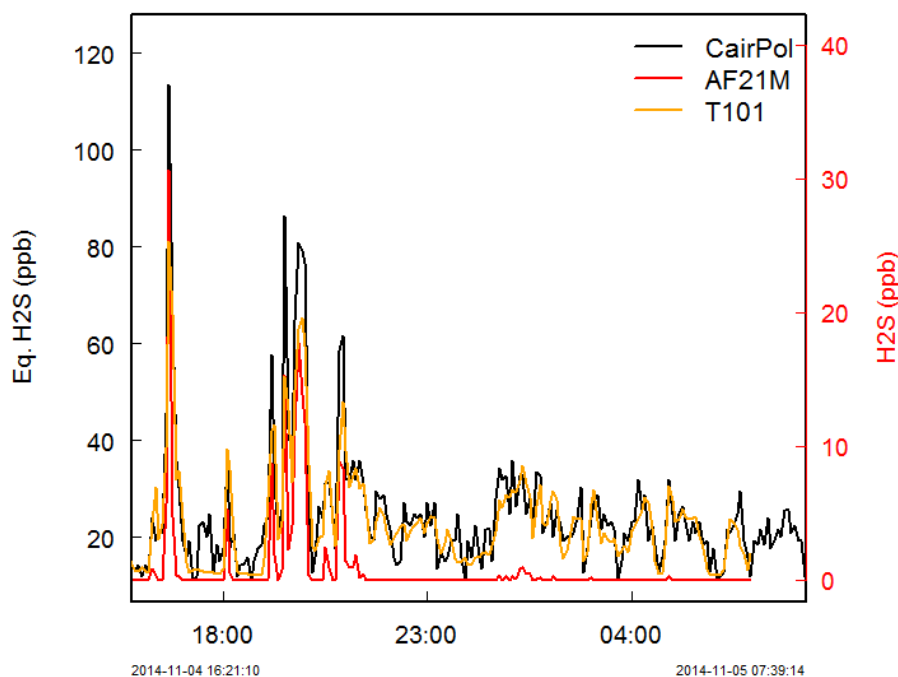


Figure 14 : Suivi temporel 5-minutes des teneurs en équivalent-H₂S mesurées sur le site de Mercey pour l'épisode odorant des 4 et 5 novembre 2014 par le capteur électrochimique CairClip et comparaison avec le suivi temporel 5-minutes des teneurs en H₂S mesurées par le CTRS-AF21M (en rouge) et par le T101 (en jaune)

2.3.1.2.3 Analyseur automatique par spectroscopie laser

a. Contrôle métrologique périodique

A deux reprises sur la durée de la campagne, un contrôle métrologique de l'analyseur LGR a été réalisé à l'aide du système de génération décrit ci-dessus (voir § 2.3.1.2.1.a). Le premier contrôle a été réalisé à réception de l'analyseur (voir Figure 15-gauche) à 0, 50 et 100 ppb et a montré une très bonne cohérence dans un premier temps avec les teneurs générées sur un cycle 50, 100, 0 ppb puis un écart très significatif (de plus de 30 ppb) lors du second essai à 50 ppb.

A la suite de ce contrôle, l'analyseur a présenté une série de dysfonctionnements (voir ci-dessous) avant d'être paramétré à nouveau par une intervention à distance du constructeur. A la suite de cette action, un nouveau contrôle métrologique a été effectué (voir Figure 15-droite), l'analyseur **LGR semble subir un décalage de sa ligne de base de -10 ppb et présente des mesures très bruitées quelque soit le niveau de concentration (de l'ordre de 50 ppb).**

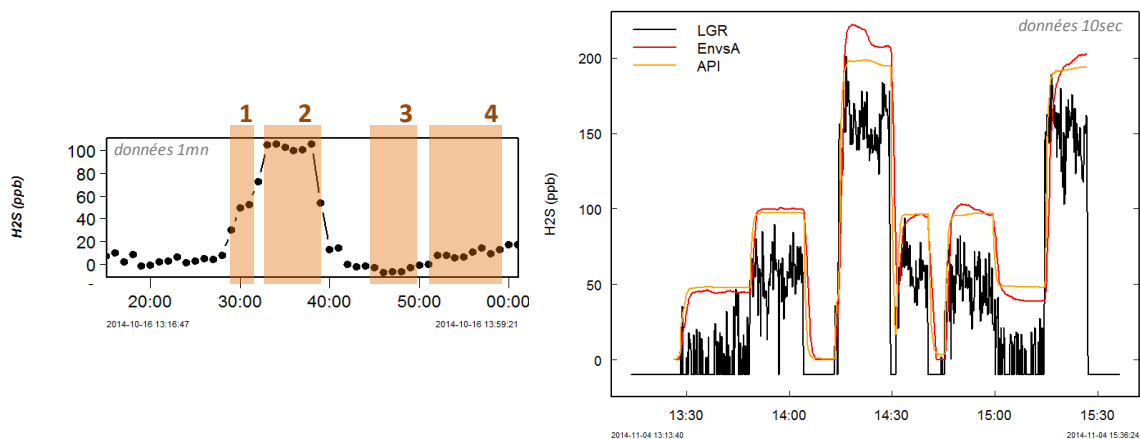


Figure 15 : (gauche) Contrôle métrologique à réception de l’analyseur LGR (1 : 50 ppb ; 2 : 100 ppb ; 3 : Air zéro ; 4 : 50 ppb) – (droite) Contrôle métrologique du 4 novembre après intervention à distance du constructeur pour re-paramétrage de l’analyseur LGR et comparaison avec données CTRS-AF21M (en rouge) et T101 (en jaune)

b. Suivi des teneurs en H₂S dans l’air ambiant entre le 16 octobre et le 5 novembre
 En dehors des périodes de vérification d’étalonnage et de prise en main à distance de par le constructeur pour ajustement/maintenance de l’analyseur LGR, celui-ci a été placé en mode mesure avec un pas de temps de 10 secondes (ligne de prélèvement individuelle de 4 mètres en Téflon, section 4/6 mm). Le suivi temporel des teneurs observées est présenté sur la Figure 16 (à gauche) accompagné d’un zoom sur la période post-ajustement du constructeur correspondant à un épisode « odorant » notable (à droite).

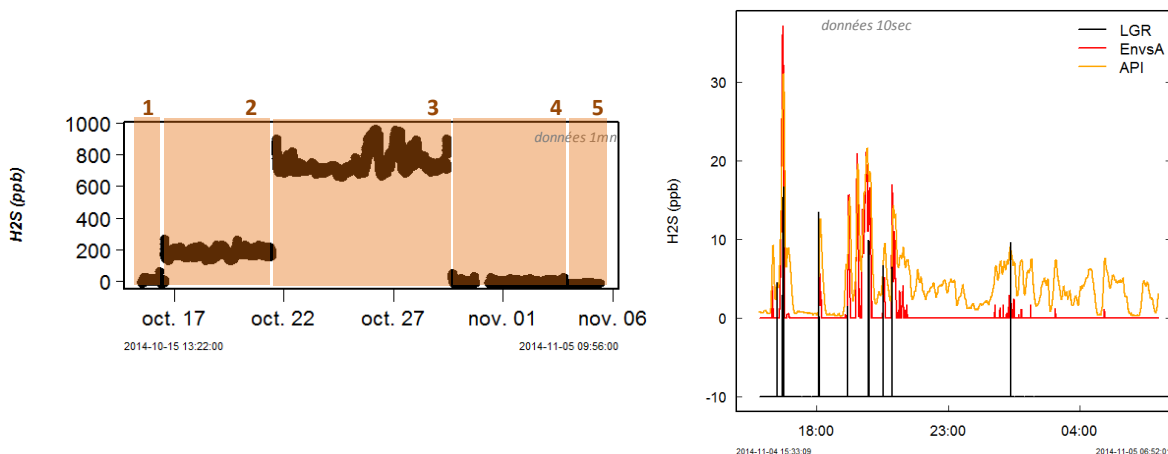


Figure 16 : (gauche) Suivi temporel des teneurs en H₂S mesurées par l’analyseur par spectroscopie laser LGR (1 : période après installation ; 2 : période avec laser calé sur mauvaise raie d’absorption ; 3 : laser calé sur raie absorption CO₂ ; 4 : laser réajusté sur raie H₂S mais avec encore des décalages ponctuels ; 5 : laser calé sur raie H₂S et longueur d’onde figé) – (droite) Suivi temporel des teneurs en H₂S mesurées par l’analyseur LGR lors de l’épisode « odorant » des 4 et 5 novembre 2014 (zone du graphique de gauche) et comparaison avec données CTRS-AF21M (en rouge) et T101 (en jaune)

Comme le montre la Figure 16-gauche, sur les 21 jours d'utilisation sur site de l'analyseur LGR, celui-ci aura fonctionné de manière optimale après 3 interventions à distance du constructeur pendant seulement 2 jours (période 5 de graphique de gauche). Pour le reste du temps, c'est un problème de calage du laser sur une raie d'absorption effective de l'H₂S qui fut rencontré. Par ailleurs, malgré cet ultime réglage, **l'analyseur LGR semble montrer des limites de détection qui ne sont pas en cohérence avec celles indiquées sur la fiche de spécifications données par le constructeur. En effet, il semble qu'en dessous de 50 ppb l'analyseur ne soit pas en mesure de détecter l'H₂S** (voir Figure 16-droite).

2.3.1.2.4 Préleveur passif radial avec analyse en différé au laboratoire

En complément des systèmes de mesure permettant un suivi temporel des teneurs en H₂S sur le site du CNPP, des préleveurs passifs à diffusion radiale de marque *Radiello* code 170, identiques à ceux utilisés en laboratoire pour la vérification des débits d'échantillonnage (voir § 2.2) ont été posés en double exemplaires sur le toit de la cabine et pour des durées variables comprises entre 7 et 15 jours. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Teneurs en H₂S mesurées durant la campagne de Mercey par analyse des préleveurs à diffusion passive *Radiello* code 170 et comparaison aux teneurs intégrées sur les mêmes périodes pour l'analyseur T101 de Teledyne-API

Début		Fin		Temp. Moyenne	[H ₂ S] moyen Radiello (ppb)	[H ₂ S] moyen T101 (ppb)
15/10/14	11 :15	22/10/14	09 :40	14,9°C	0,91	0,95
22/10/14	09 :40	5/11/14	10 :55	11,5°C	0,63	0,62

Les résultats présentés dans le Tableau 3 montrent que les teneurs mesurées par l'analyse des préleveurs passifs sont tout à fait comparables à celles déterminées à partir des données 1-minute issues de l'analyseur automatique T101 (pris ici comme référence au regard des bons résultats données durant les contrôles métrologiques régulièrement effectués sur site).

2.3.2 Exercice de comparaison en laboratoire

2.3.2.1 Génération du H₂S

Pour les essais en laboratoire, la génération des mélanges gazeux H₂S, dans 2 gammes de concentrations distinctes : 0-100 ppb et 25-500 ppb, s'est faite à partir de la dilution d'une bouteille étalon à 4,09 ppm (± 5%) par de l'air zéro sec au moyen d'un système de dilution (CGM 2000, MCZ). En complément, le système de génération permet d'ajouter au flux généré de l'humidité ou des interférents gazeux.

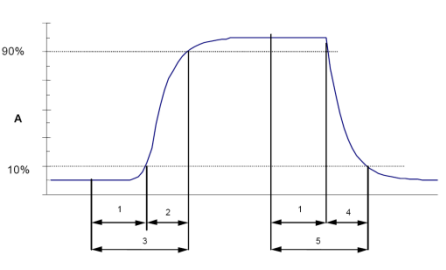
Le mélange généré est envoyé vers une chambre d'exposition en verre, thermostatée, d'environ 50L permettant d'accueillir le Cairpol et de prélever l'atmosphère pour les autres dispositifs à évaluer.

L'ensemble du dispositif a été laissé en fonctionnement pendant 48 heures avant de démarré les mesures afin de s'assurer de la passivation du manomètre, du diluteur, des lignes de prélèvement et de la chambre en verre.

2.3.2.2 Essais en laboratoire

Les tests en laboratoire ont été menés en utilisant les procédures telles que détaillés dans les paragraphes ci-dessous et en suivant les recommandations du guide de démonstration d'équivalence des méthodes de mesures pour l'air ambiant (EC Working Group, 2010). Seuls les paramètres présentés dans le Tableau 4 ont été étudiés. Le point d'échelle, qui a été choisi de retenir pour cette étude (= 100 ppb), a été fixé au regard de la valeur guide donnée par l'OMS pour une exposition à ce polluant pendant 24 heures (OMS, 2000).

Tableau 4 : Paramètres évalués et procédures des essais laboratoire réalisés sur les dispositifs de mesure résolus dans le temps : T101 de Teledyne API ; CTRS-AF21M d'Environnement SA ; analyseur par spectroscopie laser de LGR et CairClip de Cairpol

Paramètre testé	Procédure de test	Calculs
Temps de réponse	<p>Appliquer des créneaux de concentration de 20 à 80 ppb (20 et 80 % du maximum de la gamme).</p> <p>Au moins 4 créneaux doivent être appliqués. Lorsque la concentration lue atteint une valeur égale à 98% de la valeur réelle, la concentration peut être changée</p> <p>Détermination des temps de montée, descente, temps mort et temps de réponse à la montée et à la descente</p>	<p>Les différents temps sont explicités sur la figure ci-dessous :</p>  <p>1 : temps mort 2 : temps de montée 3 : temps de réponse à la montée 4 : temps de descente 5 : temps de réponse à la descente</p>
Dérive à court terme	<p>1. Etalonnage et ajustement à zéro et à une valeur comprise entre 75 et 100 ppb. Alimentation en gaz de zéro, attente de stabilisation le temps d'une mesure individuelle¹, enregistrement de 20 mesures individuelles</p> <p>Même procédure avec une alimentation en H₂S à une concentration comprise entre 75 et 100 ppb</p> <p>2. Laisser l'analyseur en situation de mesure avec un prélèvement d'air ambiant pendant au moins 12h</p> <p>3. Répéter l'étape 1 pour déterminer la dérive</p>	<p>Zéro_{t=0} = moyenne 20 valeurs lues étape 1 gaz de zéro Zéro_{t=12h} = moyenne 20 valeurs lues étape 2 gaz de zéro Span_{t=0} = moyenne 20 valeurs lues étape 1 H₂S entre 75 et 100 ppb Span_{t=12h} = moyenne 20 valeurs lues étape 2 H₂S entre 75 et 100 ppb</p> <p>Dérive de zéro = Zéro_{t=12h} - Zéro_{t=0} Dérive de point d'échelle = (Span_{t=12h} - Span_{t=0}) - Dérive de zéro</p>
Répétabilité au zéro	Après écoulement d'une durée correspondant à une lecture indépendante, il faut procéder à 20 mesures élémentaires à une concentration de zéro	$s_i = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}}$ <p>Avec s_i la déviation standard ; y_i la $i^{\text{ème}}$ mesure et \bar{y} la moyenne de 20 mesures</p>
Répétabilité au niveau de la valeur guide OMS	Après écoulement d'une durée correspondant à une lecture indépendante, il faut procéder à 20 mesures élémentaires à une concentration proche de la valeur guide OMS (environ 100 ppb)	$r_i = t_{n-1;0,05} \cdot s_i$ <p>Avec $t_{n-1;0,05}$ le coefficient de Student pour un niveau de confiance à 0,05 avec n-1 degrés de liberté (pour n=20, $t_{n-1;0,05} = 2,09$)</p> <p>s_i la déviation standard (voir ci-dessus)</p>

¹ Selon le guide de démonstration d'équivalence, une mesure élémentaire ou individuelle correspond à une mesure moyennée sur le temps de réponse de l'analyseur et les mesures indépendantes correspondent à des mesures élémentaires espacées de 4 fois la durée du temps de réponse.

Paramètre testé	Procédure de test	Calculs
Linéarité	<p>Ajuster la concentration en H₂S à 90 ppb.</p> <p>La linéarité doit être calculée à partir de 6 niveaux de concentration différents couvrant la gamme 0 à 95% de l'intervalle de certification (mesure de zéro incluse).</p> <p>Au minimum 5 mesures indépendantes doivent être réalisées pour chaque niveau de concentration.</p> <p>Les concentrations sont appliquées dans l'ordre suivant : 80%, 40%, 0%, 60%, 20% et 95%. Après chaque changement de concentration, un délai minimal égal à 4 fois le temps de réponse doit être respecté avant d'effectuer les mesures à la concentration suivante.</p>	<p>Calcul des valeurs moyennes pour chaque niveau de concentration.</p> <p>Détermination d'une régression linéaire à partir des valeurs moyennes calculées.</p> <p>Calcul du résidu relatif pour chaque concentration mesurée. Le plus grand résidu ρ_{\max} et le résidu à la concentration zéro sont comparés aux critères de performance.</p> <p>L'incertitude de mesure standard $u_{\text{linéarité}}$ attribuée à la non-linéarité à la concentration limite vaut : $u_{\text{linéarité}} = \frac{\rho_{\max} \cdot LV}{\sqrt{3}}$</p>

Les détails concernant chacun des tests ci-dessus sont présentés dans les paragraphes suivants.

2.3.2.2.1 Temps de réponse

La détermination des temps moyens de montée et descente a été effectuée en appliquant des créneaux de concentrations successives entre 0 et 95 ppb. Une synthèse des résultats obtenus avec les différents dispositifs utilisés avec leurs paramétrages usuels est présentée dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Temps de réponse à la montée et à la descente des différents dispositifs testés en laboratoire

	API	Env SA	LGR	Cairpol
Temps mort	< 1 min	Problème de récupération de données	Temps de réponse inqualifiable pour cette gamme de concentrations + conditionné au moyennage (min 10 s)	<1 min
Temps de montée	2 min			2 min
Temps de réponse à la montée	3 min			3 min
Temps de descente	3 min			2 min
Temps de réponse à la descente	4 min			3 min

2.3.2.2.2 Dérive à court-terme

Le suivi de la dérive de zéro et au point d'échelle des différents dispositifs a été réalisé sans aucun ajustement sur des périodes comprises entre 13 et 56 heures. Entre chacune des mesures, l'analyseur a été laissé en mode prélèvement sur l'air de la pièce. Le Tableau 6 représente la synthèse des résultats pour le T101 et le CairClip (les données du LGR ne sont pas exploitables à ce niveau de concentration et un problème de récupération des données sur le CTRS-AF21M d'Environnement SA n'a pas permis d'effectuer les calculs).

Tableau 6 : Dérives de zéro et au point d'échelle déterminées en laboratoire pour le T101 de Teledyne-API et le CairClip de Cairpol

	T101	CairClip
Au zéro	D _{42H} = -0,4 ppb D _{56H} = 0,6 ppb	D _{42H} = 0,0 ppb D _{56H} = 0,0 ppb
Au point d'échelle	D _{13H} = -0,2 ppb D _{31H} = -4,1 ppb	D _{13H} = 0,9 ppb D _{31H} = -1,3 ppb

2.3.2.2.3 Répétabilité

La répétabilité de la mesure a été déterminée avec de l'air zéro et avec du gaz étalon à une concentration d'environ 100 ppb selon le protocole décrit dans le Tableau 4. Dans les deux cas, la répétabilité est meilleure que 2 ppb. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 7. Les données du LGR ne sont pas exploitables à ce niveau de concentration et un problème de récupération des données sur le CTRS-AF21M d'Environnement SA n'a pas permis d'effectuer les calculs).

Tableau 7 : Répétabilité d'une série de 20 mesures individuelles effectuées à 2 niveaux de concentration et déterminées en laboratoire pour le T101 de Teledyne-API et le CairClip de Cairpol

	T101	CairClip
Au zéro	0,3 ppb	0,0 ppb
Au point d'échelle	0,4 ppb	1,9 ppb

2.3.2.2.4 Linéarité

Des injections successives de 60 ; 20 ; 0 ; 40 ; 10 et 100 ppb ont été réalisées et ont permis de tracer les courbes présentées sur la Figure 17.

Les résultats obtenus pour les calculs de résidus au zéro et de résidus maximaux sont regroupés dans le Tableau 8 suivant.

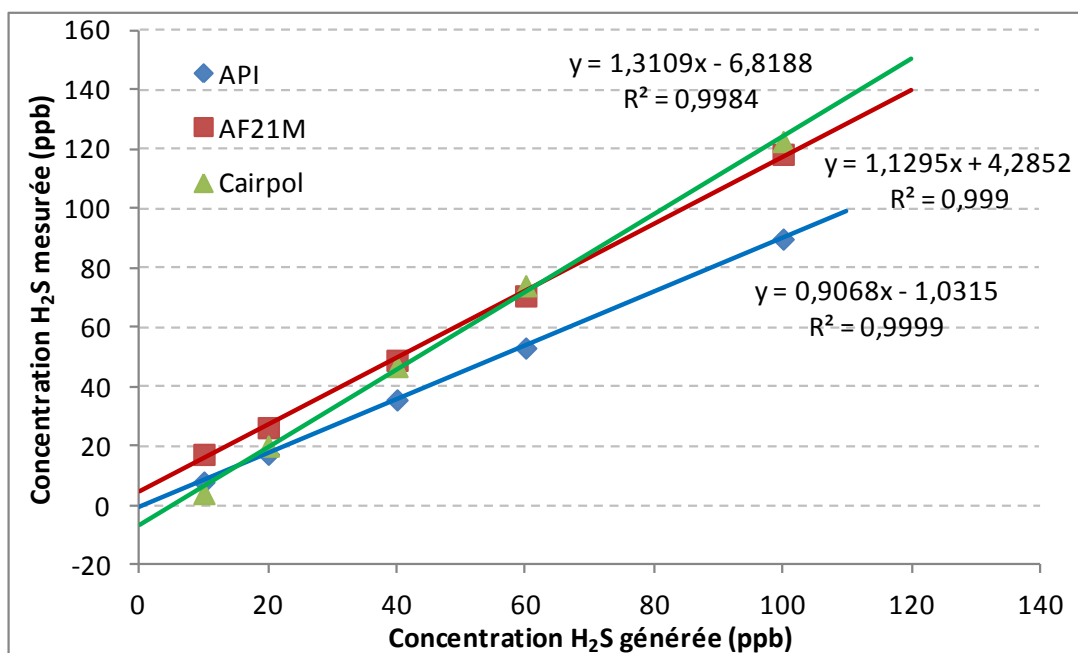


Figure 17 : Linéarité des mesures de H₂S : droites de régression linéaire obtenues pour le T101 (en bleu), le CTRS-AF21M (en rouge) et le CairClip (en vert)

Tableau 8 : Résultats obtenus pour les essais de linéarité réalisés avec le T101 de Teledyne-API, le CairClip de Cairpol et le CTRS-AF21M d'Environnement SA

	T101	CairClip	CTRS-AF21M
Au zéro	Res ₀ = -1,2 ppb	Res ₀ = -6,8 ppb	Res ₀ = 4,3 ppb
Résidu maximal	Res _{max} = 2,1 % (@ 10 ppb)	Res _{max} = 36,4 % (@ 10 ppb)	Res _{max} = 10,4 % (@ 10 ppb)

Selon les résultats présentés dans le Tableau 8, **les écarts de linéarité au zéro et les résidus maximaux sont les plus faibles pour le T101 de Teledyne-API.**

2.3.2.2.5 Influence de l'humidité relative sur la mesure

En complément des tests présentés dans le Tableau 4, une vérification de l'influence de l'humidité relative a été effectuée. Pour cela, les écarts des moyennes sur des séries de 3 mesures individuelles (i.e. moyennées sur la durée d'un temps de réponse), prises après la durée nécessaire pour une mesure indépendante (soit 4 x temps de réponse maximal) avec et sans humidité relative pour le niveau zéro et le point d'échelle ont été calculés. Pour cet essai, nous avons choisi de placer l'humidité relative à 80% pour une température de 23°C. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Résultats obtenus pour les essais d'influence de l'humidité relative à 80% (23°C) réalisés avec le T101 de Teledyne-API, le CairClip de Cairpol et le CTRS-AF21M d'Environnement SA

	T101	CairClip	CTRS-AF21M
Au zéro	HR ₀ = -0,2 ppb	HR ₀ = 0,0 ppb	HR ₀ = 0,5 ppb
Point échelle	HR _{PE} = 14,3 ppb	HR _{PE} = 38,3 ppb	HR _{PE} = 10,5 ppb

3. ACTION 2 : MESURE DES COMPOSES SOUFRES - PERFORMANCES DES PRELEVEURS RADIELLO® CODE 147 (TENAX) VIS-A-VIS DE LA MESURE DES COMPOSES SOUFRES (MERCAPTANS ET SULFURES)

Suite à des demandes formulées via les Plans de Protection de l'Atmosphère (PPA) par les instances régionales ou les collectivités locales, ou pour des besoins en lien avec un contexte industriel fort (Secrétariat Permanent pour la Prévention des Pollutions Industrielles), certaines AASQA ont mis en place depuis plus de 10 ans des campagnes de mesures en continu ou ponctuelles visant à évaluer les niveaux de concentrations en composés soufrés (mercaptans notamment). La détermination sélective de cette famille de composés apparaît d'un grand intérêt pour notamment évaluer les impacts tant sanitaires que sur le confort de vie des populations (pollution olfactive).

L'étude de 2013 avait conduit à dire que les préleveurs *Radiello* code 145 (contenant du Carbograph 4) n'étaient pas bien adaptés pour le prélèvement passif d'espèces soufrées. Ce sont en particulier les espèces hybridées qui semblaient les plus affectées. Pour cette raison, il est proposé ici de réaliser une étude sur les différents adsorbants disponibles commercialement et notamment de vérifier si les tubes *Radiello* code 147 (contenant du Tenax) seraient mieux adaptés et le cas échéant de déterminer les débits d'échantillonnage pour différentes espèces d'intérêt.

3.1 Choix de l'adsorbant le mieux adapté

3.1.1 Etat des connaissances actuelles pour l'échantillonnage des composés soufrés

Plusieurs études ont été réalisées afin de comparer l'adsorption de différents composés soufrés organiques et inorganiques (ex. : méthylmercaptopan, éthylmercaptopan, dioxyde de soufre, diméthylmercaptopan, sulfure de carbonyle) sur des adsorbants de différentes familles : polymères organiques (Tenax TA and Chromosorb 106), charbons graphités (Carbotrap X and Carbopack X) et tamis moléculaires (Unicarb, Carboxen 569, Carboxen 1000 and Carboxen 1003) (Mochalski, Wzorek et al. 2009). Ces auteurs réalisent des dopages gazeux (environ 200 mL) pour chacun des adsorbants. Les cartouches sont ensuite désorbées et analysées par chromatographie phase gaz couplée à un détecteur par spectrométrie de masse. Comme le montre la Figure 18 ci-dessous, le Tenax TA présente la meilleure adsorption du méthylmercaptopan parmi les huit adsorbants étudiés. Des profils d'adsorption similaires ont été obtenus pour l'éthylmercaptopan. En revanche, plusieurs de ces adsorbants, dont le Tenax TA, ont une efficacité de piégeage similaire pour le sulfure de diméthyle (diméthylsulfide).

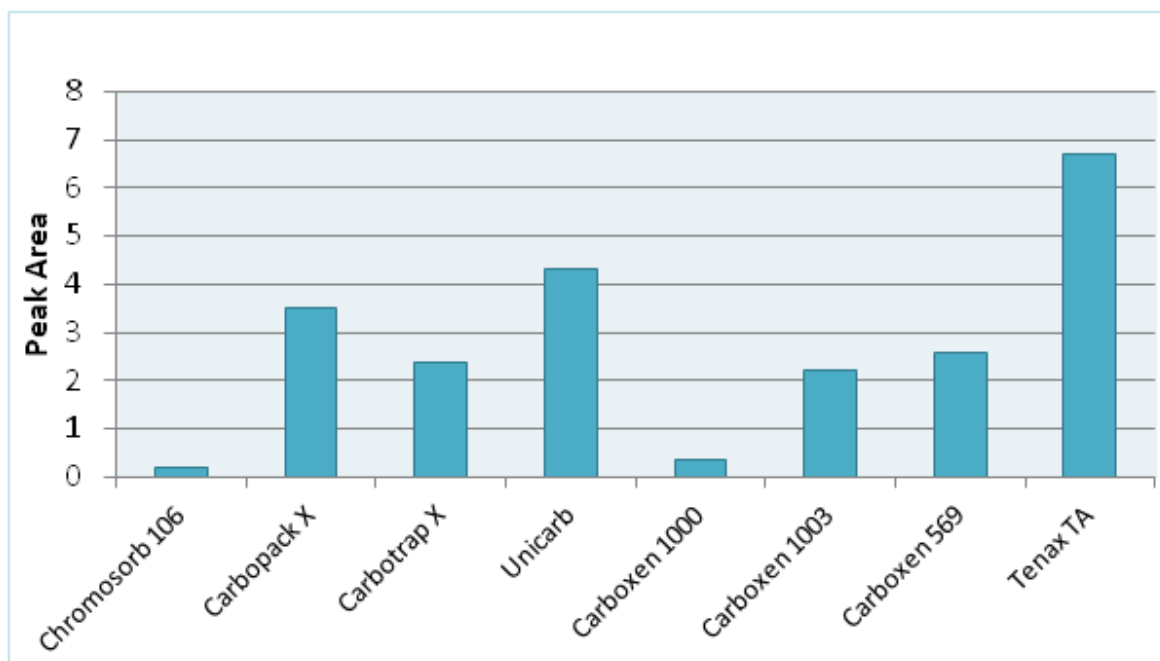


Figure 18 : Efficacité d'adsorption du méthylmercaptopan sur plusieurs adsorbants (Mochalski, Wzorek et al. 2009)

D'autres auteurs ont effectué des essais sur un nouvel adsorbant composé de polydiméthylsiloxane (PDMS), commercialisé par la société GERSTEL (Baltussen, David et al. 1999). Cet adsorbant est comparé dans cette étude au Tenax TA et au Carbotrap 300 (adsorbant triple lit composé de Carbosieve SIII, Carbopack B et C). Les cartouches contenant l'adsorbant sont dopées par vaporisation d'un µL de mélange de thiols (9 composés) pendant 10 minutes à 15 mL/min (soit environ 150 mL/cartouche). Elles sont ensuite analysées par TD/GC/MS. Les performances du Tenax TA et du PDMS sont comparables mais Baltussen et al. soulignent la présence d'artefact lors de l'analyse des cartouches contenant du Tenax TA et du Carbotrap 300. Le PDMS serait donc plus inerte et posséderait une plus faible activité catalytique que les adsorbants comme le Tenax TA ou les adsorbants carbonés.

3.1.2 Détermination des capacités d'adsorption pour l'échantillonnage des composés soufrés

Au vu des éléments précités et du grand nombre d'adsorbants qui pourraient potentiellement être adaptés à l'adsorption des composés soufrés, nous avons décidé de travailler sur sept adsorbants de différentes familles : polymères organiques (Tenax TA et PDMS), charbons graphités (Carbograph 4) et tamis moléculaires (Carboxen 1000, Zéolite, Carbosieve G et Carbosieve SII). Les caractéristiques de chacun des adsorbants testés sont détaillées dans le Tableau 10 ci-dessous.

Tableau 10 : Caractéristiques des adsorbants utilisés

Adsorbants	Nature	T°max (°C)	Type de composés piégés	Taille des particules (mesh)	Surface spécifique (m ² /g)	Affinité avec l'eau
Carboxen 1000	TM ²	< 400	C2-C5	60-80	1200	-
Tenax	PO ³	< 375	C7-C26	60-80	24-35	-
Carbosieve SII	TM	< 225	C1-C2	60-80	1000	+
Carbosieve G	TM	< 200	C1-C3	45-60	1000	+
Carbograph 4	AC ⁴	< 400	C5-C14	35-50	200	+
PDMS	Polymère	< 225	NR	NR	NR	NR
Zéolite 5A	TM	< 450	C2-C6	35-40	700	+

² Tamis moléculaire

³ Polymère Organique

⁴ Adsorbant carboné

Des cartouches en acier inoxydable de type Perkin-Elmer (diamètre externe = 6,35 mm et longueur = 8,9 cm) ont été remplies de 200 à 500 mg d'adsorbants puis conditionnées pendant plusieurs heures à une température légèrement inférieure à la température maximale de thermodesorption et sous un débit d'air zéro d'au moins 30 mL.min⁻¹. Deux cartouches de chaque adsorbant sont réalisées cela afin de pouvoir avoir une idée de la variabilité d'adsorption due au « packing » de la cartouche.

Nous avons travaillé avec neuf mercaptans (du méthaneithiol à l'heptaneithiol) et trois sulfures (diméthylsulfure DMS/diéthylsulfure DES/diméthyldisulfure DMDS) en dopage liquide vaporisé et gazeux.

Pour procéder à la comparaison des adsorbants, nous avons réalisé d'une part des dopages par voie gazeuse (Figure 19). Les tubes remplis avec les différents adsorbants sont dopés pendant 40 minutes à 10 mL.min⁻¹ à l'aide d'une bouteille de gaz étalon contenant 6 des 12 composés cités ci-dessus : méthylmercaptan, éthylmercaptan, DMS, isopropylmercaptan, tert-butylmercaptan et DES. Un régulateur de débit massique (RDM) est utilisé pour fixer le débit de gaz étalon à la sortie de la bouteille et la cartouche à doper est fixée à la sortie du RDM selon le schéma ci-dessous.

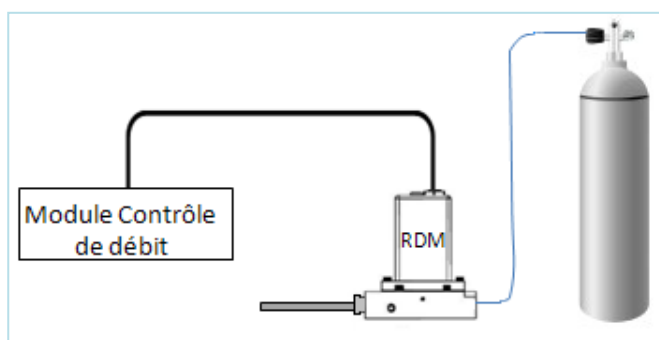


Figure 19 : Illustration du dopage gaz

D'autre part, des dopages par liquide vaporisé ont également été réalisés. Pour cela, il convient tout d'abord de préparer une solution mère contenant les composés soufrés à étudier dans une matrice liquide contenant du méthanol. Pour réaliser ce dopage, 1 µL du mélange est vaporisé à 250°C dans l'injecteur liquide d'un chromatographe, les composés gazeux sont entraînés par un flux d'hélium à travers un capillaire jusqu'à une cartouche d'adsorbant (Figure 20). La durée de dopage est fixée à 3 minutes pour éviter le perçage des composés les plus légers.

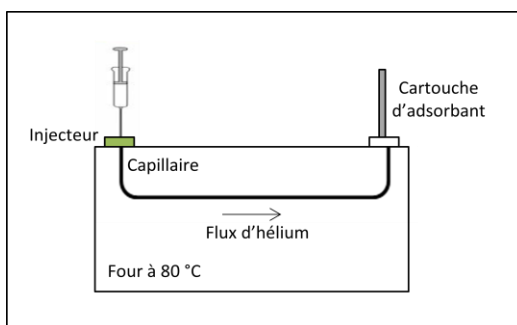


Figure 20 : Illustration du dopage liquide vaporisé

Les cartouches préparées sont ensuite analysées à l'aide d'un chromatographe en phase gaz muni d'un thermo-désorbiteur, d'un piège contenant du Carboxen B et couplé à un détecteur à ionisation de flamme. Tous les tubes ont été analysés dans les mêmes conditions opératoires détaillées en Annexe 2.

Comme le montre la Figure 21, nous observons que, l'adsorbant le plus approprié pour l'éthylmercaptan semble être le Tenax TA. Concernant les sulfures, nous obtenons une réponse plus homogène en fonction de l'adsorbant mais le Tenax TA reste toujours l'adsorbant le plus adapté (Figure 21). Nous avons obtenu des profils identiques pour tous les mercaptans linéaires et ramifiés en dopage gazeux et liquide et cela également pour les sulfures (voir Annexe 3). Ces résultats sont en adéquation avec les résultats obtenus par Mochalski et al. (2009) et mettent en avant la bonne adsorption-désorption des composés soufrés sur le Tenax TA.

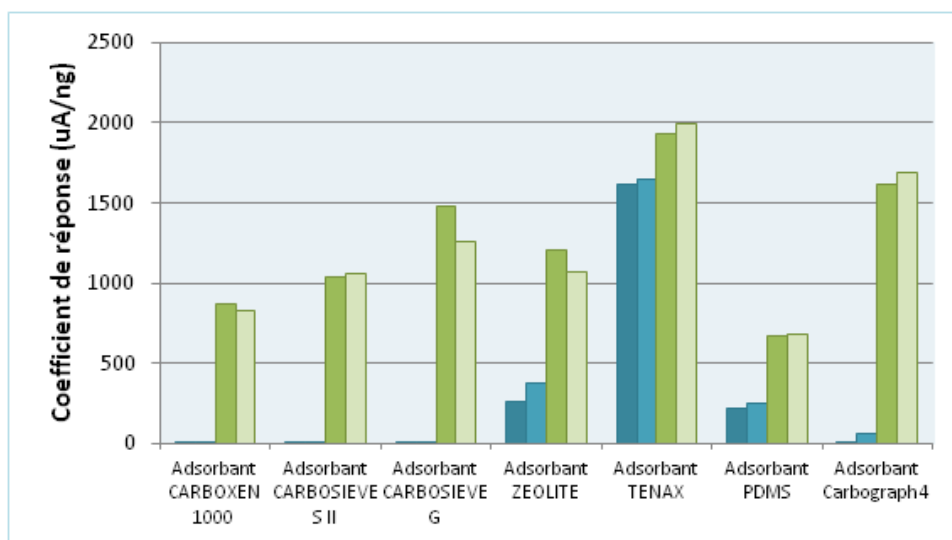


Figure 21 : Réponse au détecteur FID de l'éthylmercaptan (bleu) et du sulfure de diméthyle (vert) en fonction des différents adsorbants testés

Le Tableau 11 suivant récapitule les adsorbants adaptés (+) ou pas (-) à chaque composé. Les adsorbants ayant une adsorption moyenne des composés sur leur site actif sont représentés par le signe +/-.

Tableau 11 : Caractéristiques d'adsorption de chaque composé étudié sur les adsorbants testés

	Carbosieve SII	Carboxen 1000	Tenax TA	Zeolite	Carbosieve G	Carbograph 4	PDMS
Méthylmercaptan	-	-	+/-	+	-	+	-
Ethylmercaptan	-	-	+	-	-	-	-
DMS	+/-	+/-	+	+/-	+/-	+/-	+/-
Isopropylmercaptan	-	-	+	-	-	-	+/-
Terbutylmercaptan	-	-	+	-	-	-	+/-
Propylmercaptan	-	-	+	-	-	-	-
butylmercaptan	-	-	+	-	-	-	-
1-méthyl-1-propylmercaptan	-	+/-	+	-	-	-	-
DES	-	+	+	+/-	-	-	+
DMDS	-	+/-	+	-	-	-	-
Pentylmercaptan	-	-	+	-	-	-	-
Hexylmercaptan	-	-	+	-	-	-	-
Heptylmercaptan	-	-	+	-	-	-	-

Nous avons donc retenu le Tenax TA comme adsorbant le plus approprié pour le prélèvement d'un ensemble de composés soufrés et par conséquent de poursuivre la suite de l'étude par l'utilisation des cartouches *Radiello* code 147.

3.2 Essais de dopage de cartouche *Radiello* code 147

Plusieurs dopages ont été réalisés à un débit environ égal à 10 mL.min⁻¹ sur des cartouches *Radiello* code 147 contenant du Tenax TA. Les masses de composés sur les cartouches sont comprises entre 280 et 1650 ng en fonction du composé et de la durée de dopage. Les résultats obtenus sur 2 séries de 2 tubes sont présentés sur la Figure 22.

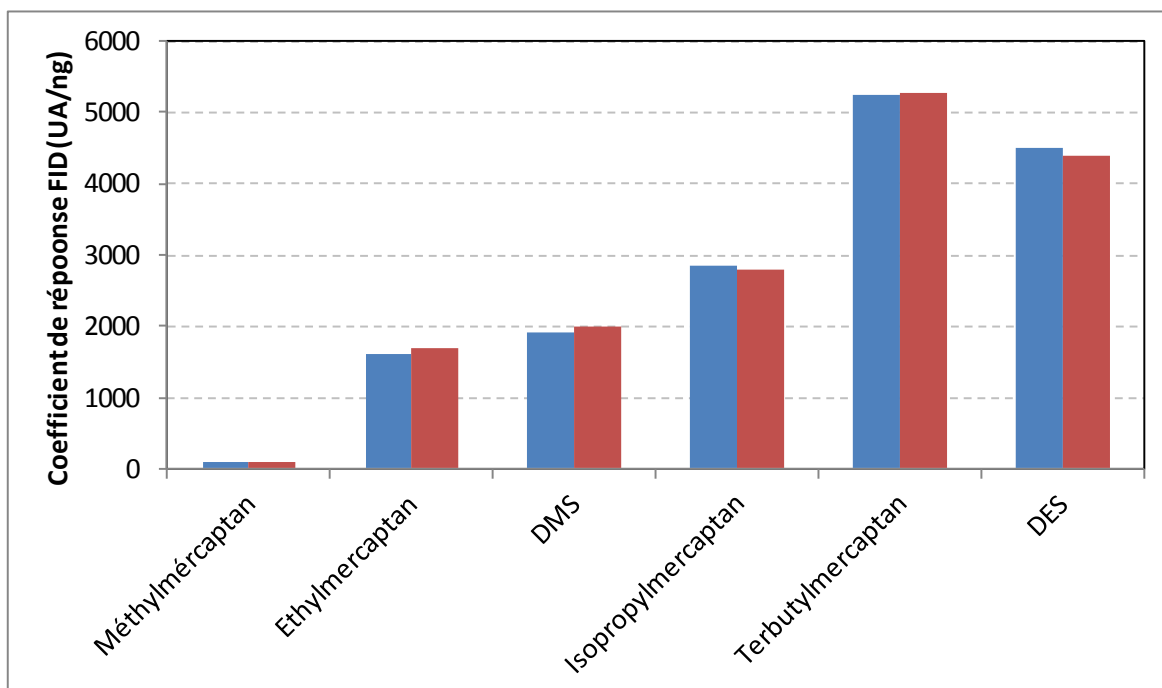


Figure 22 : Coefficients de réponse de plusieurs composés soufrés déterminés par dopage gazeux à partir d'une bouteille étalon de 2 cartouches *Radiello* code 147 insérées dans des tubes PerkinElmer vides. **En bleu** : moyenne de 2 cartouches dopées à basses teneurs 280 à 560 ng de composés sur la cartouche. **En rouge** : moyenne de 2 cartouches dopées à hautes teneurs 830 à 1650 ng de composés sur la cartouche

Il apparaît, d'après le graphique présenté en Figure 22, que l'ensemble des composés présents dans la bouteille sont adsorbés sur le Tenax TA. Concernant le méthylmércaptan, il semble que même si sa capacité d'adsorption sur le Tenax TA doit être plus faible que celle des autres composés, les résultats obtenus ici doivent être également dus à une perte de ce composé au niveau du piège de préconcentration du système analytique. Aussi un abaissement de la température du piège ou une modification de la nature de l'adsorbant présent dans celui-ci serait à envisager pour pouvoir améliorer les performances de la méthode dans sa globalité.

Il semble donc bien que les préleveurs *Radiello* code 147 soient bien adaptés pour le prélèvement passif d'espèces soufrées.

3.3 Optimisation de la méthode analytique

3.3.1 Influence de la température du pré-concentrateur

La composition de l'adsorbant et la température à laquelle est maintenu le piège de préconcentration sont des facteurs qui peuvent influencer la rétention ou la perte de composés lors de l'analyse par TD-GC-FID de composés organiques. Dans notre cas, il est difficilement envisageable de modifier la nature de l'adsorbant compte-tenu que la chaîne analytique est utilisée pour une grande variété de composés organiques et qu'il serait fastidieux d'avoir à changer le piège régulièrement. En revanche, la modification de température est facilement paramétrable via l'interface de pilotage du TD et ne nécessite pas d'intervention matérielle sur l'appareil. Des essais ont été réalisés en ce sens avec des températures de 10°C et de -30°C et les résultats sont présentés sur la Figure 23.

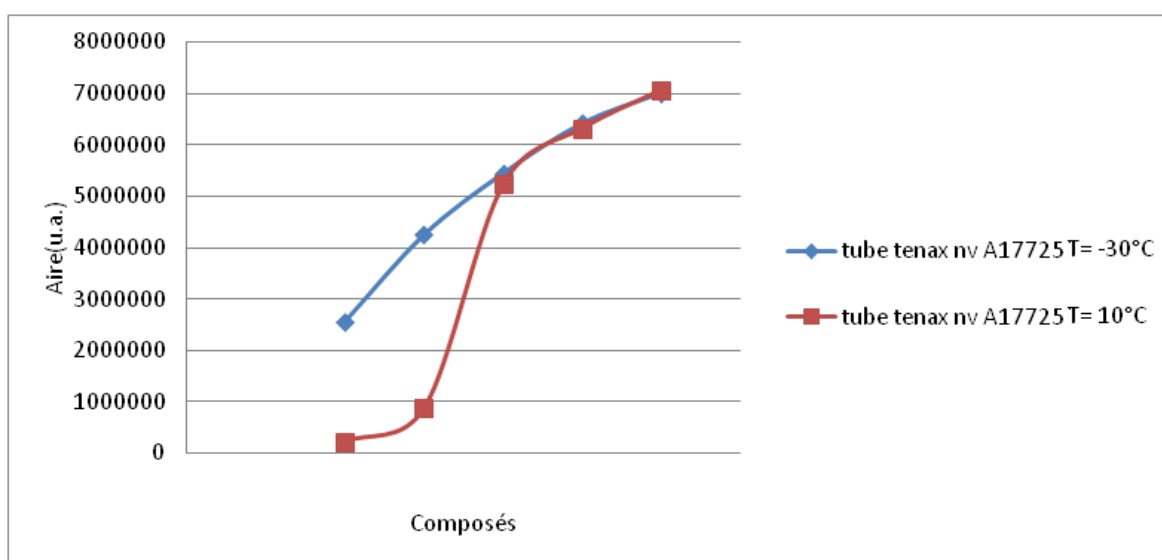


Figure 23 : Graphique représentant les aires FID mesurées sur les chromatogrammes obtenus après analyse de 2 cartouches Tenax dopées de la même manière (10 mL.min⁻¹ – 40 minutes) et en passant la température de désorption du pré-concentrateur de 10 °C (courbe rouge) à -30°C (courbe bleue)

D'après la Figure 23, **l'abaissement de la température du pré-concentrateur de 10°C à -30°C a pour effet d'amoindrir considérablement les pertes d'éthylmercaptopan et de sulfure de diméthyle**. Cette solution est donc satisfaisante pour toute la phase d'étalonnage du dispositif à partir de cartouches dopées. Elle est néanmoins plus difficilement envisageable pour les analyses de cartouches de prélèvement d'air ambiant. En effet, l'humidité relative de l'air ambiant aura pour effet qu'une partie de la vapeur d'eau prélevée sur les cartouches d'adsorbant, lors de la désorption de ces mêmes cartouches, va se concentrer sur le pré-concentrateur et geler ce qui engendrerait des contraintes physiques lors du chauffage du pré-concentrateur et pourrait occasionner des dégâts irréversibles sur celui-ci.

3.3.2 Influence de la durée de transfert vers le pré-concentrateur

La durée de transfert des composés piégés sur la cartouche d'adsorbant vers le pré-concentrateur peut avoir une influence sur le perçage des composés légers (perte au pré-concentrateur) et sur la rétention des composés les plus lourds sur la cartouche d'adsorbant. Il est donc nécessaire de trouver le juste équilibre afin de minimiser au mieux ces deux phénomènes. Des essais ont été menés en ce sens en faisant varier la durée de transfert entre 5 et 15 minutes. Les résultats sont présentés sur la Figure 24.

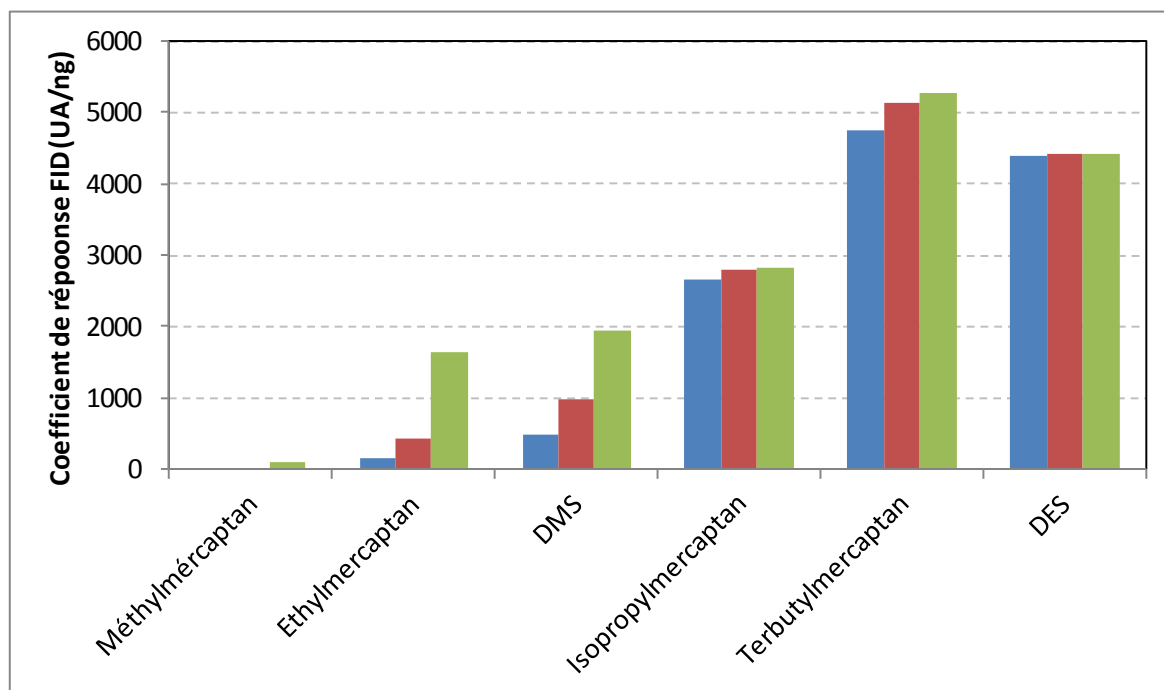


Figure 24 : Graphique représentant les coefficients de réponse FID obtenus pour 5 COVS avec des temps de transfert cartouche/pré-concentrateur de 5 minutes (vert), 10 minutes (rouge) et 15 minutes (bleu)

D'après la Figure 24, **l'abaissement de la durée de transfert des composés piégés sur la cartouche vers le pré-concentrateur de 15 à 5 minutes a pour effet d'amoindrir considérablement les pertes de méthylmercaptan, d'éthylmercaptan et de sulfure de diméthyle sans pour autant détériorer le transfert des autres composés.** Cette solution est donc satisfaisante pour toute la phase d'étalonnage du dispositif à partir de cartouches dopées et pour l'analyse d'échantillons d'air ambiant prélevés sur des cartouches contenant du Tenax. En revanche, pour des composés plus « lourds » que le sulfure de diéthyle, il conviendra de valider cette procédure analytique et de vérifier la non-rétention sur la cartouche.

3.4 Réalisation des courbes d'étalonnage

L'étalonnage du GC permet d'obtenir les coefficients de réponse FID spécifique à chaque composé. L'intérêt est de pouvoir ensuite utiliser ces coefficients pour déterminer les masses de composés prélevés sur une cartouche analysée selon la même procédure selon la relation suivante :

$$\text{Masse de composé dans la cartouche} = (\text{aire du pic (u.a.)}) / (\text{coefficient de réponse ((u.a.)/ng)})$$

Deux modes de dopage ont été utilisés : dopage gazeux réalisé à partir de bouteille étalon et celui réalisé par vaporisation de mélange liquide préparé par gravimétrie. Les résultats obtenus sont présentés sur le Tableau 12. **Les valeurs des coefficients d'étalonnage FID obtenus selon les 2 méthodes de dopage sont du même ordre de grandeur. L'écart relatif entre ces 2 valeurs est de 11%. Cet écart peut provenir d'une part de la teneur indiquée sur le certificat d'étalonnage de la bouteille étalon utilisée pour les dopages gaz et d'autre part d'une perte de DMS (plus volatil que le toluène) lors du dopage par liquide vaporisé.**

Tableau 12 : Coefficients de réponse FID obtenus pour les COV Soufrés présents dans le mélange étalon

Composés	Formules	Coefficients de réponse FID moyen (u.a./ng)
Méthylmercaptan	CH ₃ SH	92,5
Ethylmercaptan	CH ₃ CH ₂ SH	1626,9
Sulfure de diméthyle	(CH ₃) ₂ S	1763,3
Isopropylmercaptan	C ₃ H ₈ S	2929,4
Terbutylmercaptan	C ₄ H ₁₀ S	5280,2
Sulfure de diéthyle	C ₄ H ₁₀ S	4348,1

Deux dopages identiques de cartouches Tenax ont été réalisés à plusieurs jours d'intervalle afin de rendre compte de la **reproductibilité** de la procédure. **En fonction des composés, l'écart relatif est compris entre 2 à 8% ce qui est assez satisfaisant.**

3.5 Réalisation des courbes d'étalonnage

La limite de détection est définie comme la plus petite quantité d'analyte qui peut être détectée. Son expression est donnée par la relation suivante :

$$LD(\text{en ng}) = 3(B_f/H).m$$

Avec B_f la hauteur du bruit de fond, H hauteur du pic du composé et m la masse du composé (en ng). Les valeurs de B_f et H sont déterminées à partir du chromatogramme obtenu avec la plus petite quantité de composés envoyée sur le détecteur FID. Un exemple est donné sur la Figure 25.

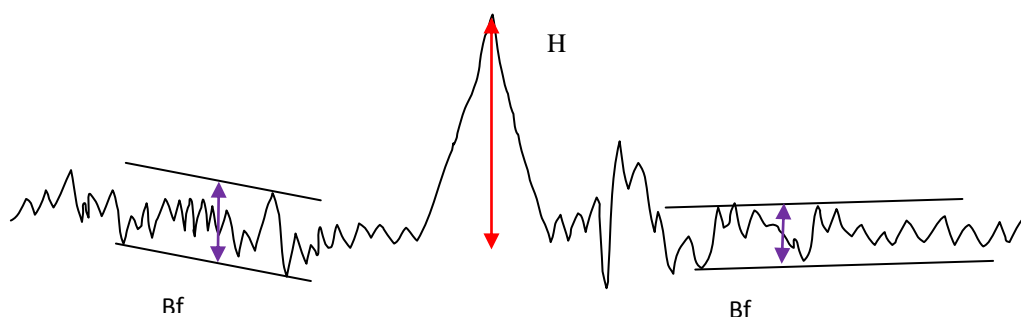


Figure 25 : Chromatogramme permettant de déterminer la valeur de la limite de détection pour un composé donné

Les limites de détection déterminées selon cette méthode pour chacun des composés de l'étude sont regroupées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Limites de détection estimées pour les COVS étudiés dans les conditions analytiques pré-définies

Composés	Masse sur tube (ng)	LD (ng)
Méthylmercaptan	28,5	20,4
Ethylmercaptan	29,9	2,2
DMS	29,2	1,1
Isopropylmercaptan	33,8	1,8
Terbutylmercaptan	45,0	2,3
DES	39,3	1,3

3.6 Détermination en chambre d'exposition des débits d'échantillonnage de COVS sur *Radiello* code 147

La chambre d'exposition a été présentée au paragraphe 2.2.1 et la configuration utilisée pour la détermination des débits d'échantillonnage des composés soufrés étudiés sur *Radiello* code 147 comprend :

- la génération d'une atmosphère contenant les COVS dilués dans de l'azote sec. Pour ces expositions, des problèmes de réactivité des COVS ont été rencontrés lors de dilution avec de l'air zéro (oxydation des COVS probablement par l'oxygène de l'air et catalysée par l'adsorbant), cette réactivité est encore accrue lorsque la dilution se fait avec de l'air zéro humide ;

- le prélèvement actif à un débit fixé de l'air de la chambre sur des cartouches d'adsorbant contenant du Tenax afin de vérifier les concentrations générées ;

- le suivi en continu des concentrations générées dans la chambre d'exposition à l'aide d'un analyseur en ligne utilisant le principe de la pré-concentration des COVS par prélèvement actif sur un piège contenant du Tenax puis sa thermodésorption vers un système de séparation et d'analyse en ligne des teneurs par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur par photométrie de flamme pulsée (PFPD). Le développement et la qualification de cet analyseur ont fait l'objet d'un sujet de recherche au département SAGE de l'Ecole des Mines de Douai et les conclusions permettent d'atteindre des limites de détection inférieures à 1 ppb pour les 6 composés visés avec un volume de prélèvement de l'ordre de 250 mL (Merlen, 2014).

Quatre séries d'exposition de 4 tubes Radiello code 147 ont été menées. La première sur une durée de 58 heures et les trois suivantes sur une durée de 24 heures. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Débits d'échantillonnage déterminés à partir d'une série de 4 expositions allant de 24 à 58 heures et en prenant comme référence soit les concentrations calculées à partir de la dilution soit la concentration mesurée par prélèvement actif (N : nombre d'échantillons avec entre parenthèses le nombre d'expositions correspondantes ; Moy : la valeur moyenne du débit d'échantillonnage sur le nombre N d'échantillons ; ET : l'écart-type à la moyenne pour les N échantillons)

Composés	Bruno <i>et al.</i> (2007)	Moyenne débits d'échantillonnage déterminés à partir concentrations générées			Moyenne débits d'échantillonnage déterminés à partir concentrations mesurées en prélèvement actif		
	Expo 8h	Expo 24 à 58 h			Expo 24 h		
	Moy	N	Moy (mL.min ⁻¹)	ET (mL.min ⁻¹)	N	Moy (mL.min ⁻¹)	ET (mL.min ⁻¹)
Méthylmercaptan		15 (4)	-	-	7 (2)	-	-
Ethylmercaptan		15 (4)	0,2	0,1	7 (2)	13,9	3,5
Sulfure de diméthyle		15 (4)	1,4	0,7	7 (2)	8,6	1,3
Isopropylmercaptan		15 (4)	2,6	1,6	7 (2)	17,0	5,5
Terbutylmercaptan		15 (4)	4,8	3,5	7 (2)	14,7	3,9
Sulfure de diéthyle		15 (4)	42,6	28,7	7 (2)	15,3	1,1
Diméthyldisulfure	29,0	-	-	-	-	-	-

D'après le Tableau 14, on constate que pour l'ensemble des composés, les débits d'échantillonnage déterminés à partir du calcul de dilution de la bouteille étalon contenant les 6 COVS sont très différents des débits d'échantillonnage déterminés à partir des concentrations mesurées par prélèvement actif sur cartouches Tenax. Ces différences sont dues à la grande différence entre les teneurs calculées et les teneurs mesurées dans la chambre d'exposition par prélèvement actif comme le montre le Tableau 15.

Tableau 15 : Concentrations en COVS calculés et mesurés par prélèvement actif pour une exposition en chambre de 24 heures

Composés	Concentration estimée par mesure des débits (µg.m ⁻³)	Concentration mesurée par prélèvement actif (µg.m ⁻³)
Ethylmercaptan	7,5	0,1
Sulfure de diméthyle	7,3	0,5
Isopropylmercaptan	8,5	0,3
Terbutylmercaptan	11,3	0,7
Sulfure de diéthyle	9,9	9,6

Ces différences s'expliquent par un manque de conservation des composés soufrés lors de leur prélèvement actif ou passif sur des cartouches Tenax. **Des expérimentations complémentaires menées sur ce point, nous indique que même après une heure de prélèvement les teneurs sont affectées et que les mercaptans par exemple se transforment en disulfures.** Il est à noter que ce point n'a pu être remarqué lors des essais précédents d'optimisation des paramètres analytiques étant donné que tous les dopages ont été effectués sur des pas de temps courts (inférieurs à 15 minutes) et analysés directement ensuite. En complément, même l'analyse de l'évolution des concentrations générées durant l'exposition n'a révélée de différence par rapport aux concentrations attendues étant donné que dans ce cas le prélèvement par l'analyseur automatique est réalisé sur des durées de 15 minutes.

En conclusion, il apparaît que les *Radiello* code 147 contenant du Tenax ne sont ni adaptés pour effectuer une quantification des COV soufrés présents dans l'air ambiant ni même pour effectuer un screening étant donnée l'importance de la dégradation de ces composés au cours du temps. En revanche, pour des prélèvements actifs de courtes durées (i.e. inférieures à 30 minutes) le Tenax pourrait convenir à condition d'effectuer l'analyse juste après le prélèvement ou à défaut il conviendra de définir au préalable des conditions de conservation des cartouches adéquates.

Concernant le prélèvement passif, il conviendra de travailler avec un autre type d'adsorbant limitant la réactivité des composés soufrés.

4. ACTION 3 : NUISANCES OLFACTIVES

L'étude bibliographique réalisée en 2013 a permis de réaliser une analyse comparative des méthodes d'évaluation des nuisances olfactives par les méthodes instrumentales et sensorielles mais aussi par modélisation. Il est proposé alors de recenser les jurys de nez en place à l'échelle nationale dans l'objectif de pouvoir proposer à moyen terme un protocole harmonisé pour le recrutement, la formation et le suivi des jurys de nez utilisés dans le cadre de la problématique des nuisances olfactives ; le but étant de faciliter la mise en place de la surveillance des odeurs pour l'ensemble des acteurs du dispositif national.

Sur la base des travaux antérieurs, un questionnaire a été élaboré afin de faire un état des lieux actualisé des pratiques de gestion des nuisances olfactives mises en place par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air et de dégager en complément les problématiques sur lesquelles il serait intéressant de pouvoir mutualiser les efforts pour parvenir à harmoniser voir uniformiser les procédures. Une copie de ce questionnaire est placée en Annexe 4.

Ce questionnaire a été soumis aux responsables d'étude des AASQA au premier semestre 2015. 19 AASQA ont répondu à l'enquête : Air PACA, Atmo Picardie, Air COM, Qualitair Corse, ORA Réunion, ORA Guyane, ATMO Champagne-Ardenne, Air Lorraine, AIRAQ, Air Rhône Alpes, Air Pays de la Loire, ATMO Poitou-Charentes, MADININAIR, Atmos'Air Bourgogne, ASPA, ATMO NPDC, GWAD'AIR et Air Normand.

La synthèse de cette enquête est disponible ci-dessous et pourra ainsi potentiellement permettre aux AASQA de mettre à jour le cas échéant leurs perspectives de travaux dans ce domaine lors de la rédaction des PRSQA.

4.1 Bilan des actions antérieures

Les dernières actions en date du LCSQA sur la thématique « Nuisances olfactives » ont été réalisées en 2007 via une enquête auprès des AASQA. Elle a permis de mettre en évidence les disparités d'approches entre les différentes associations. Sept études et bilans publiés par cinq associations ont été sélectionnés comme bases d'échange d'une journée technique. Etant donnée la spécificité de leurs interventions (interventions dans l'air ambiant, multiplicité des sources, sollicitation des riverains), les différentes études ayant pour objectif principal la détermination des émetteurs, passent systématiquement par des enquêtes auprès des populations (enquête de gêne ou reconnaissance des odeurs). Les méthodologies choisies varient en fonction du contexte local et géographique et de la multiplicité des sources potentielles.

Les mesures physico-chimiques visant spécifiquement des composés odorants sont alors peu nombreuses.

Les zones de gênes répertoriées constituent soit des communautés d'agglomération, ou des zones résidentielles en bordures de sites industriels, décharges, stations d'épuration.

Dans le cadre du bilan des Programmes Régionaux de surveillance de la Qualité de l'Air de 2010, le recensement des actions dans le domaine de nuisances olfactives des AASQA a été conduit et une fiche de synthèse a été éditée. Il en résulte le recensement de 9 AASQA travaillant sur le sujet des nuisances olfactives avec une implication plus ou moins forte et récente :

- 2 AASQA ont une implication modeste sur le sujet : ASPA et ATMO Auvergne ;
- 5 AASQA ont une implication forte sur le sujet : AIR NORMAND, AIR Languedoc Roussillon, Air PACA, ATMO Picardie et Air Rhône-Alpes.

4.2 Bilan des activités depuis 2007

Depuis 2007, les actions menées autour de la problématique « odeur » sont croissantes. Le nombre d'AASQA s'en souciant a augmenté ; à la liste initiale s'ajoutent pour la métropole : Air Lorraine, Air Pays de la Loire et Atmo Poitou-Charentes mais aussi l'intégralité des AASQA des DOM.

En effet, à cette problématique de nuisances olfactives, s'ajoute dans les DOM la dimension sanitaire ; ainsi MadininAir, Gwad'Air, ORA Réunion et ORA Guyane prennent en charge les problématiques liées aux émissions d'H₂S.

Outre les dispositifs de recueil de plaintes toujours actifs dans de nombreuses régions, des observatoires constitués de jurys-riverains sont en place de façon permanente en Normandie, en Lorraine, en PACA et en Picardie. Ces observatoires ne visent pas uniquement à quantifier le niveau de gêne mais sont de solides outils de caractérisation olfactive de l'air ambiant pour la recherche de sources mais aussi pour l'amélioration

des procédés de traitement. Air Pays de la Loire est en préparation pour la mise en place en 2015 d'un observatoire permanent. Air Normand travaille en collaboration avec Osmanthe au renfort de sa méthode de travail inspiré du Champ des Odeurs® pour une diffusion nationale.

La meilleure prise en charge des nuisances est effective à la fois via l'approche sensorielle et via l'approche instrumentale.

Au niveau instrumental, on constate que sont privilégiés les préleveurs passifs ou actifs. Le plus souvent, on retrouve des mesures d'H₂S et de NH₃ en première approche mais sont bien évidemment également visés les composés soufrés réduits dosés par famille ou quantifiés individuellement. L'enquête met néanmoins à jour la stratégie de multiplier plusieurs supports de prélèvements en mode actif ou passif, pour couvrir le maximum de composés ; tel le kit « odeur » proposé par certains prestataires. Le prélèvement en canister est très peu utilisé, et enfin l'analyse en ligne qui cible les composés à fort impact olfactif se résume souvent à la mise en place de capteurs électrochimiques pour le suivi de l'H₂S. Les AASQA font alors appel le plus souvent à des laboratoires de sous-traitance pour l'analyse des supports de prélèvements (TERA, QuadLab ...)

Au niveau sensoriel, l'approche est constituée de plusieurs niveaux conjointement ou individuellement mis en place.

Lorsqu'un recueil de plaintes inopinées est mis en place, il est alors possible grâce à un formulaire en ligne ou une plateforme téléphonique, parfois gérés par les communautés d'agglomération. L'exploitation est réalisée par les AASQA en collaboration avec les DREAL ; les informations sont alors remontées aux exploitants industriels, collectivités, et riverains.

Les recueils de plaintes sur périodes définies utilisent un panel de riverains, recrutés sur la base du volontariat. Ce type d'action permet de faire un bilan semestriel et/ou annuel des fréquences de perception des odeurs et de l'intensité de la gêne ressentie en fonction des conditions météo. Les riverains participent alors à des réunions d'informations et sont informés des bilans via un bulletin municipal, de l'AASQA ...

Les jurys permanents sont constitués également de bénévoles, et le critère de sélection est essentiellement la motivation et la disponibilité, avant même les capacités sensorielles. Les jurys sont formés à la reconnaissance d'odeur soit via des prélèvements sur site ou des visites de sites ; soit en utilisant des référents simples (composés chimiques purs) issus ou non du Champ des Odeurs®. Des séances de révisions sont prévues, et dans certains cas, on procède à un suivi de leurs performances. Peu de personnel AASQA est formé aux référentiels. Néanmoins, Air Normand, Air Pays de la Loire et Atmo Picardie qui travaillent avec la société Osmanthe (historiquement IAP Sentic), et donc qui ont adopté une approche proche de celle du Champ des Odeurs®, plus « universelle », dispose d'un personnel formé. Les résultats de cette surveillance accrue sont exploités et/ou redirigés vers les municipalités, industriels partenaires, riverains,...

4.3 Besoins et Perspectives d'action

A l'issue du questionnaire, 10 AASQA ont exprimé leur besoin d'accompagnement vis-à-vis de cette problématique. Atmos'air Bourgogne et Air COM qui ne mènent pour l'instant aucune action fait remonter quelques demandes et envisagent peut être de pouvoir y répondre dans les années à venir. Au contraire Atmo NPDC n'identifie pas les odeurs comme priorité d'action à court-terme.

Au niveau instrumental, les AASQA sont à la recherche de la meilleure stratégie de mesure à mettre en œuvre puisqu'en effet elles se posent beaucoup de questions à ce niveau : quelles mesures mettre en œuvre pour quelle validité des résultats? Les DOM demandent un accompagnement sur la mesure de H₂S et des composés soufrés autour des problématiques des décharges à ciel ouvert et de la prolifération d'algues.

Au niveau sensoriel, certaines AASQA sont à la recherche de formation pour la gestion de panel de riverains.

A l'initiative d'Air Normand, une réunion inter-AASQA sur le thème des odeurs a été organisée en octobre 2014 et a permis de réunir 6 AASQA (Atmo Picardie, Air Languedoc-Roussillon, Air PACA, Air Lorraine, ATMO Champagne Ardenne, Air Rhône Alpes) Atmos'Fair Bourgogne - Air Pays de la Loire étant excusé. Les objectifs de cette rencontre étaient d'échanger sur les démarches/pratiques de chacune des AASQA sur le thème des odeurs et d'essayer de dégager des pratiques qui pourraient être harmonisées. Au cours des discussions, il est apparu des pratiques disparates mais des besoins similaires. Ainsi, les échanges ont permis de mettre en avant de nouvelles pratiques mises en place dans ces réseaux :

- modélisation sur certains polluants non-réglés pour obtenir des « cartes de risque » ;
- formation de jury de riverains et tournées olfactives par des experts sur signalement ;
- mise en place d'application Smartphone pour signalement d'odeurs ;
- métrologie par prélèvement à l'aide du « pack odeurs dynamique » commercialisé par Quad-Lab (http://www.quad-lab.fr/Pack-odeur_r_33.html).

Fort de son expérience de presque 20 ans sur la thématique, Air Normand a proposé de poursuivre sa démarche en allant vers une méthode « labellisée » et de développer une plateforme qui pourrait être expérimentée en Haute-Normandie. Par ailleurs, l'idée de la création d'un club sur le thème des odeurs a été formalisée.

5. BIBLIOGRAPHIE

Air Normand "Suivi et caractérisation de la pollution olfactive à proximité d'un centre d'enfouissement de déchets", parution à venir, 2015.

Baltussen, E., F. David, et al. (1999). "On the performance and inertness of different materials used for the enrichment of sulfur compounds from air and gaseous samples." *Journal of Chromatography A* 864(2): 345-350.

Bruno P., M. Caselli, G. de Gennaro, M. Solito and M. Tutino « Monitoring of odor compounds produced by solid waste treatment plants with diffusive samplers », *Waste Management*, vol. 27, pp. 539-544, 2007.

EC Working Group on Guidance for the Demonstration of Equivalence "Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods, 92 p., Janvier 2010.

INERIS "Evaluation des Risques Sanitaires liés aux émissions atmosphériques de l'Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux de la Chapelle Réanville - Présentation des resultants", disponible à l'adresse : <http://www.chapelle-reanville.fr/v2/pdf/annexe1INERIS.pdf>, 2013.

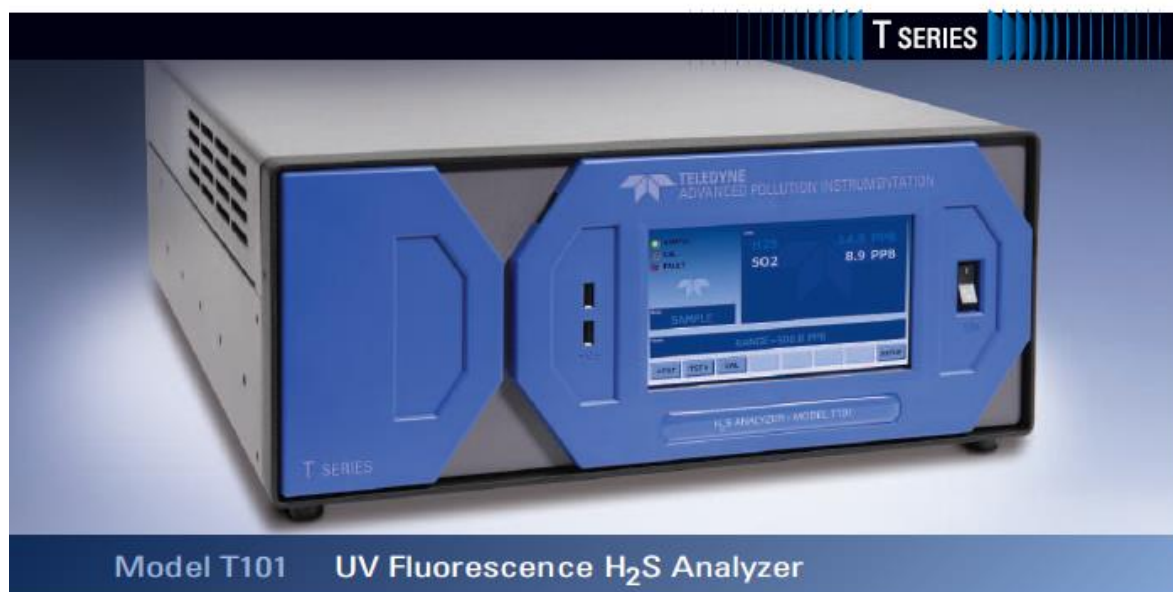
Merlen C. « Analyse de composés soufrés dans l'air : Développement d'une méthode d'analyse par GC compacte », 62 p., Université du Littoral Côte d'Opale, 2014.

Mochalski, P., B. Wzorek, et al. (2009). "Improved pre-concentration and detection methods for volatile sulphur breath constituents." *Journal of Chromatography B* 877(20-21): 1856-1866.

OMS « Air Quality Guidelines - Second Edition », 288 p., WHO Regional Publications, European Series, vol. 91, 2000.

ANNEXE 1 : Spécifications techniques des dispositifs utilisés pour les mesures H₂S

A1. T101 de Teledyne Inc.



The Model T101 H₂S analyzer uses the proven UV fluorescence principle to measure hydrogen sulfide at levels commonly required for ambient air monitoring.

The Model T101 is equipped with an internally mounted catalytic converter set at 315°C to convert H₂S to SO₂. A switching mode alternately measures H₂S and SO₂ while showing both readings concurrently on the front display.

All T Series instruments offer an advanced color display, capacitive touch screen, intuitive user interface, flexible I/O, and built-in data acquisition capability. All instrument set up, control and access to stored data and diagnostic information is available through the front panel, or via RS232, Ethernet, or USB com ports either locally or by remote connection using the included APicom™ software.

- » Ranges: 0-50 ppb to 0-10 ppm H₂S and up to 20 ppm SO₂, user selectable
- » Independent ranges and auto ranging
- » Large, vivid, and durable color graphics display with touch screen interface
- » Ethernet, RS-232, and (optional) USB com ports
- » Front panel USB connections for peripheral devices and firmware upgrades
- » 8 analog inputs (optional)
- » Adaptive signal filtering optimizes response time
- » Temperature & pressure compensation
- » Auto zero system
- » Comprehensive internal data logging with programmable averaging periods
- » Ability to log virtually any operating parameter
- » Two-year warranty

Free Customer Support by telephone and email for the life of the instrument

Model T101 UV Fluorescence H₂S Analyzer

Specifications

General

Ranges:	H ₂ S Min: 0-50 ppb Full scale Max: 0-10 ppm Full scale SO ₂ Up to 0-20 ppm Full scale (selectable, independent ranges and auto ranging supported)
Measurement Units:	ppb, ppm, µg/m ³ , mg/m ³ (selectable)
Zero Noise:	< 0.2 ppb (RMS)
Span Noise:	< 0.5% of reading (RMS) above 50 ppb
Lower Detectable Limit:	0.4 ppb
Zero Drift:	< 0.5 ppb/24 hours
Span Drift:	< 0.5% of full scale/24 hours
Lag Time:	20 seconds
Rise and Fall Time:	< 120 seconds to 95%
Linearity:	1% of full scale
Precision:	0.5% of reading above 50 ppb
Sample Flow Rate:	650 cm ³ /min ±10%

Electrical Specifications

Power Requirements:	100V-120V, 220V-240V, 50/60 Hz
Analog Output Ranges:	10V, 5V, 1V, 0.1V, (selectable)
Recorder Offset:	±10%

Communication Specifications

Included I/O:	1 x Ethernet: 10/100Base-T 2 x RS232 (300-115,200 baud) 2 x USB device ports 8 x opto-isolated digital outputs 6 x opto-isolated digital inputs 4 x analog outputs
Optional I/O:	1 x USB com port 1 x RS485 8 x analog inputs (0-10V, 12-bit) 4 x digital alarm outputs Multidrop RS232 3 x 4-20mA current outputs

Physical Specifications

Operating Temperature Range:	5 - 40°C
Dimensions (HxWxD):	7" x 17" x 23.5" (178 x 432 x 597 mm)
Weight:	41 lbs (18.3 kg)

The values expressed above are in accordance with EPA definitions.
All error specifications are based on constant conditions.
Specifications subject to change without notice.
Printed documents are uncontrolled. SALD00042A (DCN5815) T101/11.1810

 **TELEDYNE**
ADVANCED POLLUTION INSTRUMENTATION
A Teledyne Technologies Company
0480 Carroll Park Drive ■ San Diego, CA 92121-5201
Ph. 858-657-9800 Fax 858-657-9816
Email: api-sales@teledyne.com

For more information about the Teledyne API family of monitoring instrumentation products, call us or visit our website at

www.teledyne-api.com

© 2010 Teledyne - Advanced Pollution Instrumentation, Inc.



How to Order

Model T101 includes:

- Two year warranty
- Internal pump or external pump (optional)
- Independent ranges and auto ranging
- 47mm diameter particulate filter
- 8 isolated digital outputs
- 8 isolated digital inputs
- RS-232 ports
- Ethernet port
- USB ports for peripheral devices
- APicom™ remote control software
- Select AC Input voltage
 - 100V - 120V 50Hz
 - 220V - 240V 60Hz
- Select DC output voltage
 - 10V 5V
 - 1V 0.1V

Calibration Options:

- Ambient zero and ambient span
- Zero scrubber and Internal span source (IS)

Mounting Options:

- Rack mount brackets with chassis slides
- Rack mount brackets only
- Handle

I/O Options:

- 4-20mA outputs (up to three channels)
- USB com port
- 8 Analog inputs
- Multi-drop RS232
- RS485

Other Options:

- NO optical filter (Recommended for high NO_x applications.)
- Concentration alarm relays
- Expendables kit

TRS / SO₂

UV Fluorescent Total Reduced Sulfur Analyzer Model AF22M-CTRS



Air Quality
monitoring



AF22M analyzer with TRS converter

Three selectable modes:

- continuous TRS
- continuous SO₂
- cyclic SO₂ / TRS

Applications:

- Ambient air monitoring of all sulfur compounds: H₂S, CH₃SH, COS, CS₂, (CH₃)₂S, (CH₃)₂S₂...
- Continuous odour monitoring (waste water treatment plants, chemical industries)
- Indoor / workplaces monitoring
- Stack emission monitoring (using a dilution-based sampling system)

Main features:

- Graphic Liquid Crystal Display (LCD)
- Interactive menu driven software with enhanced speed display
- Real-time synoptic flow diagram display
- User programmable ranges and average time
- Auto-ranging
- Temperature and pressure compensation
- Automatic and programmable response time
- Real time calibration graph
- Built-in storage of 2 months 1/4 h average data (up to 1 year with the optional memory extension)
- Built-in double serial interface (RS 232/RS 422) for remote control & maintenance



Remote control using ConTACT™ software

www.environnement-sa.com

UV Fluorescent Total Reduced Sulfur / Sulfur Dioxide Analyzer

Specifications:

- Ranges : 0 - 0.10 / 0.25 / 0.50 / 1 ppm TRS
- Duration of cycle mode TRS / SO₂: 2x225 seconds
- Response time:
 - TRS mode: 120 seconds
 - SO₂ / TRS mode: max. 450 seconds
- Zero drift: < 1% / week (with zero cycle on)
- Span drift: < 1% / week
- Linearity: +/- 1% of full scale
- Selective SO₂ scrubber capacity: 500 ppm/h
- TRS / SO₂ converter: Quartz, 870°C
- Accuracy: 10% from 0.1 to 30 mg
- Dim. AF22M: 545 x 483 x 133 mm (W x D x H)
- Dim. CTRS: 545 x 378 x 133 mm (W x D x H)
- Weight AF22M: approx. 10 kg
- Weight CTRS: approx. 9 kg
- Operating temperature: +10°C to + 35 °C
- Serial Communication : 2 x RS 232 or 422

Utilities:

- Power supply: 230 V, 50 Hz or 115 V, 60 Hz
- Consumption: 160VA for CTRS, 60VA for AF22M

Options :

- Permeation bench (built-in AF22M module)
- Special version for measurement in CO₂ sample
- ESTEL electronic board (1 or 2) with:
 - 4 independent analog inputs
 - 4 independent analog outputs
 - 4 remote control inputs
 - 6 dry contacts

Distributed by:



Environnement s.a

111, boulevard Robespierre - BP 4513 - 78304 POISSY Cedex - FRANCE
 Tél. : +33 (0)1 39 22 38 00 - Fax : +33 (0)1 39 65 38 08
 Web : www.environnement-sa.com - e-mail : info@environnement-sa.com



Operating principle:

Model AF22M-CTRS consists in two associated modules:

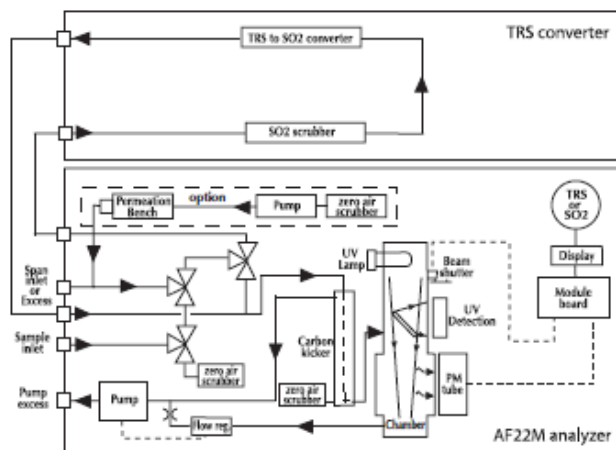
- a TRS -> SO₂ converter (CTRS-S2)
- a SO₂ analyzer (AF22M)

In continuous TRS mode, the sample introduced in Model AF22M goes through the TRS converter, where all sulfur dioxide is removed by a SO₂ scrubber. The sample is then oxidized in a high temperature catalytic converter. From that stage, reduced sulfur compounds have been transformed into SO₂ and the sample is then re-injected in the AF22M analyzer. The value displayed on the AF22M corresponds to the TRS concentration in the initial sample.

Model AF22M uses the universally known UV fluorescent principle, consisting in detecting the characteristic fluorescence radiation emitted by SO₂ molecules. In the presence of a specific wavelength of UV light (214 nm), the SO₂ molecules reach a temporary excited electronic state. The subsequent relaxation produces a fluorescence radiation which is measured by a non-cooled photomultiplier tube (PM).

Model AF22M was developed to meet customers' requirement for reduced and easier maintenance. Equipped with an enhanced aromatic hydrocarbon scrubbing system that guarantees complete removal of these interferences, the AF22M also achieves very high sensitivity and stability through the use of an optical shutter to compensate for PM drift.

For more information related to Model AF22M, report to AF22M specific brochure.



Specifications are subject to modifications without prior notice - ref.: SA-Info-CTRS-UK 27/05/06

A3. H₂S/NH₃ Analyzer de Los Gatos Research

Simultaneous measurements of H₂S and NH₃



H₂S/NH₃ Analyzer (H₂S, NH₃, CO₂, H₂O)

Features and Benefits

- Fast response allows observation of transient and time varying flows
- Wide dynamic range even in complex flows
- High-resolution absorption spectra always viewable
- Low power: ideal for field apps
- Enhanced Performance model provides ultra-low drift and unsurpassed precision
- Full remote control via Internet
- Extremely robust and fully serviceable in the field
- New Ultraportable package available (60 watts, 15 kg, AC or DC power)



LGR's new H₂S/NH₃ (ammonia, hydrogen sulfide) Analyzer provides sensitive measurements in ambient air or in industrial process flows with extremely high precision and sensitivity. No longer do you have to wait a long time to measure these gases with high sensitivity and accuracy – LGR's H₂S/NH₃ Analyzer provides measurements every second with sub-ppm level precision. In addition, the H₂S/NH₃ Analyzer can report measurements quickly (on a dry and wet basis) over a very wide range of mole fractions even in complex process flows.

LGR's H₂S/NH₃ Analyzer is available in different versions to allow users to select the model suitable for their needs. LGR's "high sensitivity" model is designed for ultra trace detection of NH₃ and H₂S in ambient air, industrial process streams, or wherever highest detectivity is required. LGR's "industrial" model is designed for high accuracy measurements in complex processes which contain NH₃ and H₂S at levels that exceed the dynamic range of other analytical techniques.

LGR's new "Enhanced Performance" series incorporates proprietary internal thermal control for ultra-stable measurements with

unsurpassed precision, accuracy and drift. Also, LGR's new "Ultraportable" series allows users to hand carry the instrument anywhere and to operate directly on DC or AC power.

The H₂S/NH₃ Analyzer uses LGR's patented Off-axis ICOS technology, a fourth-generation cavity enhanced absorption technique. Off-axis ICOS has many advantages over conventional cavity ringdown spectroscopy (CRDS) techniques such as being alignment insensitive, having a much shorter measurement time, and not requiring expensive and complicated components.

LGR Analyzers include an internal computer (Linux OS) that can store data practically indefinitely on an internal hard drive (for unattended long-term operation), and send real-time data to a data logger through its analog, digital and Ethernet outputs.

Furthermore, LGR instruments may be fully controlled remotely. This capability allows the user to operate the analyzer using a web browser anywhere Internet access is available. Remote access allows full control of the instrument and the opportunity to obtain data and diagnose the instrument operation without being on site.

H₂S/NH₃ Analyzer (NH₃, H₂S, CO₂, H₂O)

Performance Specifications

Precision (1σ, 1 sec / 100 sec):

High Sensitivity model
NH₃: 2 ppb / 0.2 ppb
H₂S: 15 ppb / 2 ppb
Industrial model:
NH₃: 10 ppb / 1 ppb
H₂S: 100 ppb / 10 ppb

Maximum Drift (Enhanced Performance model)

(15 min average, at STP, over 24 hrs):

High Sensitivity model
NH₃: 0.3 ppb
H₂S: 5 ppb
Industrial model:
NH₃: 2 ppb
H₂S: 20 ppb

Measurement Range (meets specs):

High Sensitivity model:
NH₃: 0.001 – 10 ppm
H₂S: 0.001 – 10 ppm
Industrial model:
NH₃: 0.08 – 400 ppm
H₂S: 0.08 – 400 ppm
CO₂: 0.1 – 15%
H₂O: 0.1 – 100% RH noncondensing

Measurement Rates (user selectable):

0.01 – 1 Hz

Sampling Conditions:

Sample Temperature: -10 – 80 °C
Operating Temperature: 0 – 45 °C
Ambient Humidity: 0 – 100% RH non-condensing

Outputs (all models):

Digital (RS232), analog, Ethernet, USB

Power Requirements:

115/230 VAC, 50/60 Hz or 12 VDC
Standard models: 100 watts
Enhanced Performance models: 150 watts (steady state)

Dimensions:

Rackmount Package - Standard models:
8.75" x 19" x 24", 29 kg
Rackmount Package - Enhanced Performance models:
14" x 19" x 24", 40 kg
Ultraportable package:
18.5" x 14" x 7", 25 kg



Ordering Information

907-0039: Rackmount package - High Sensitivity model
911-0039: Enhanced Performance package - High Sensitivity model
915-0039: Ultraportable package - High Sensitivity model
907-0040: Rackmount package - Industrial model
911-0040: Enhanced Performance package - Industrial model
915-0040: Ultraportable package - Industrial model

Accessories

908-0003-9001: Multiport Inlet Unit – Automated control of up to 16 inlet ports
908-0003-9002: Multiport Inlet Unit – Automated control of up to 8 inlet ports
904-0002: Data Logging Software – software records and synchronizes serial (RS-232) outputs from multiple LGR analyzers and other devices (GPS, anemometers) on a Windows 7 computer.



Instrument complies with 21 CFR 1040.10 and 1040.11

L G R Los Gatos Research

Los Gatos Research, Inc.
67 East Evelyn Avenue, Suite 3
Mountain View, CA 94041-1529

Phone: +1 650-965-7772
Fax: +1 650-965-7074
Sales: sales@lgrinc.com

www.lgrinc.com



A4. Cairtub de Cairpol



MINIATURE AIR QUALITY MONITORING SYSTEMS
P053D.MLL Notice Technique H2S-CH4S 1000 ppb.160812

Notice Technique CairClip H₂S-CH₄S

(susceptible d'être modifiée)

<u>Echelle</u>	0-1000ppb (0-960 ppb analogique)
Limite de détection ^(1,2)	10 ppb
Répétabilité à zéro ^(1,2)	+/- 5 ppb
Répétabilité à 80% de l'échelle ^(1,2)	+/- 10 %
Linéarité ^(1,2)	< 10 %
Incertitude	< 30 % ^(2,3)
Dérive à court terme du zéro ^(1,2,4)	< 4 ppb/24 H
Dérive à court terme de la sensibilité ^(1,2,4)	< 1 % PE ⁽⁵⁾ /24 H
Dérive à long terme du zéro ^(1,2,4)	< 8 ppb/l mois
Dérive à long terme de la sensibilité ^(1,2,4)	< 2 % PE ⁽⁵⁾ /l mois
Temps de montée (T10-90) ^(1,2)	< 90s (180s si variation importante de HR)
Temps de descente (T10-90) ^(1,2)	< 90s (180s si variation importante de HR)
Effet des espèces interférentes ⁽¹⁾	Autres CSRV ⁽⁶⁾ (OCS, C ₂ H ₆ S, C ₂ H ₆ S ₂) : < 100 % Interférence négative espèces oxydantes (O ₃ , NO ₂) : ~ 30 %
Effet de la température sur la sensibilité ⁽²⁾	< 0.5 % / °C
Effet de la température sur le zéro ⁽²⁾	+/- 50 ppb maximum (respectant les conditions d'utilisation)
Exposition maximale ponctuelle	50 ppm
Limite annuelle d'exposition (moyenne 1 heure)	9 000 ppm
Conditions d'utilisation	- 20°C à 40°C / 15 à 90 % HR sans condensation 1013 mbar +/- 200 mbar
Conditions de stockage recommandées	Température : entre 5°C et 20°C Humidité relative de l'air : > 15 % sans condensation
Alimentation électrique ⁽⁷⁾	5 VDC/200mA (rechargeable par USB via PC ou 100V-240V/5V 0.8A-1.0A avec adaptateur)
Interface de communication	USB, UART Analogique (UART & convertisseur 4-20 mA / 0-5 V)
Dimensions	Diamètre : 32 mm - Longueur : 62 mm
Poids	55 g
Protection	IP42 (selon IEC60529)
Certification électrique	 Conforme au UL Std. 61010-1 Certifié au CSA Std. C22.2 N°. 61010-1 
Paramétrage / Téléchargement	CairSoft

¹ Selon nos conditions opératoires lors de nos tests en laboratoire : 20°C +/- 2°C / 50 % HR +/- 10 % / 1013 mbar +/- 5 %

² Valeurs susceptibles d'être affectées par des expositions à des gradients de concentration élevés

³ Sur la base de la Directive 2008/50/EC du Parlement Européen et du Conseil du 21 mai 2008 sur la qualité de l'air ambiant et un air plus pur pour l'Europe et de son élargissement à d'autres gaz

⁴ Exposition continue à pleine échelle

⁵ PE = Pleine Echelle

⁶ CSRV = Composés Soufrés Réduits Volatils

⁷ La décharge complète d'un appareil (écran éteint) peut conduire à une dégradation de ses performances

Toute utilisation du capteur ne respectant pas les conditions énoncées dans ce document, y compris les expositions, même brèves, à des environnements autres que l'air ambiant, de l'air sec et / ou dépourvu de dioxygène ou toute autre atmosphère qui n'est pas composée en majorité de l'air, même pendant l'étalonnage, annule la garantie.

Office : CAIRPOL
ZAC du Capra
55, avenue Emile Antoine
30340 Méjannes les Alès - France

SARL au capital de 354 200€ - N° Siren : 492 976 253

Tel: +33 (0)4 66 83 37 56
Fax: +33 (0)4 66 61 82 53
info@cairpol.com
Web site: www.cairpol.com

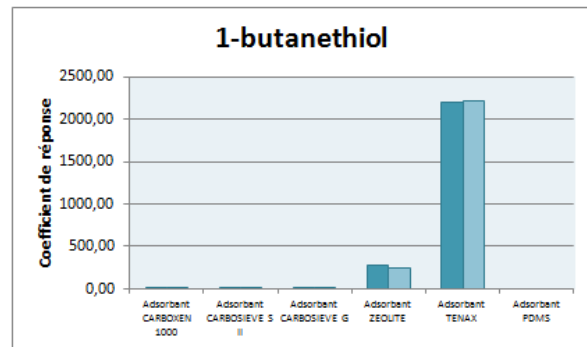
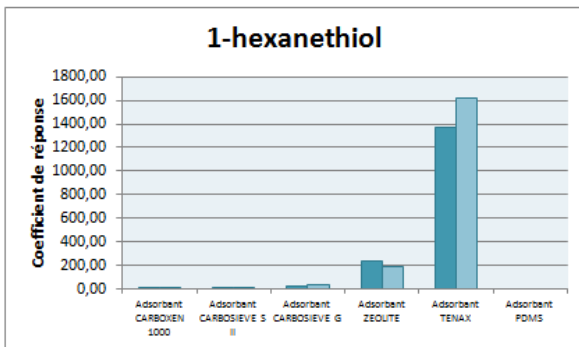
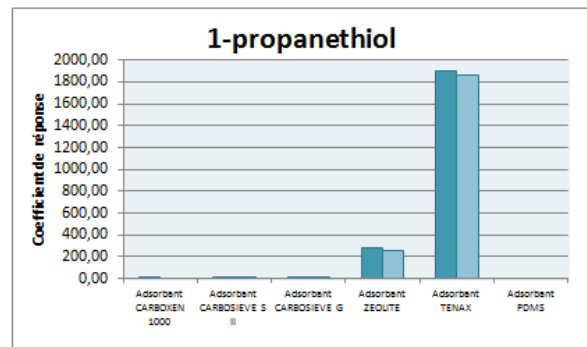
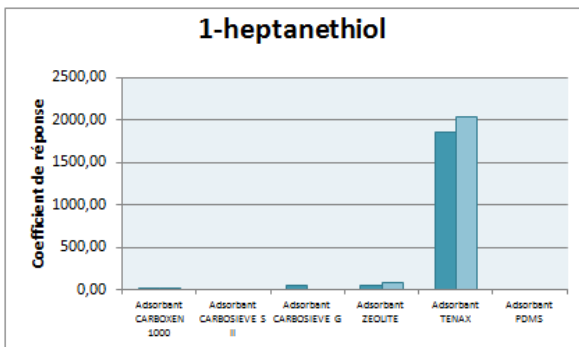
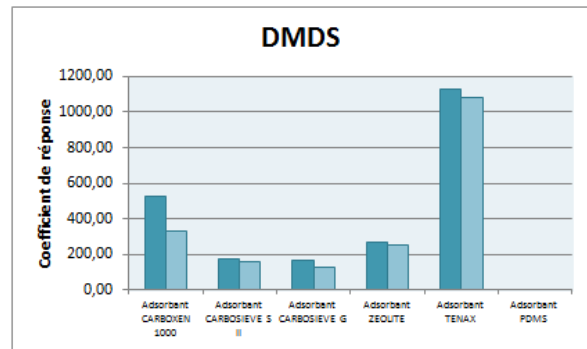
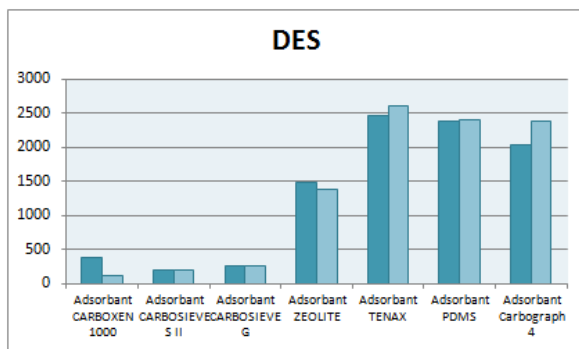
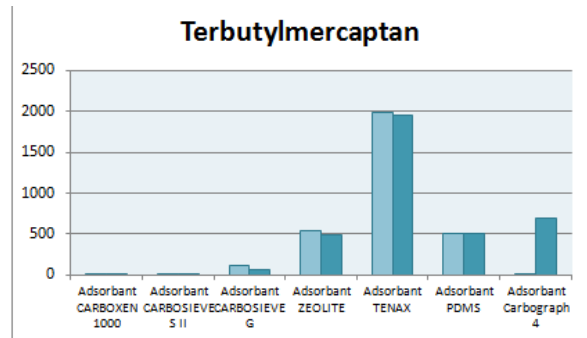
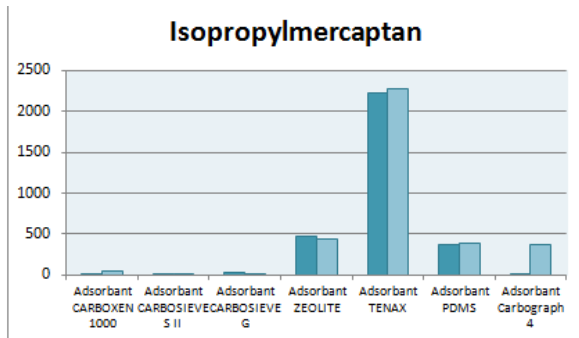
ANNEXE 2 : Paramètres Analytiques du TD/GC/FID

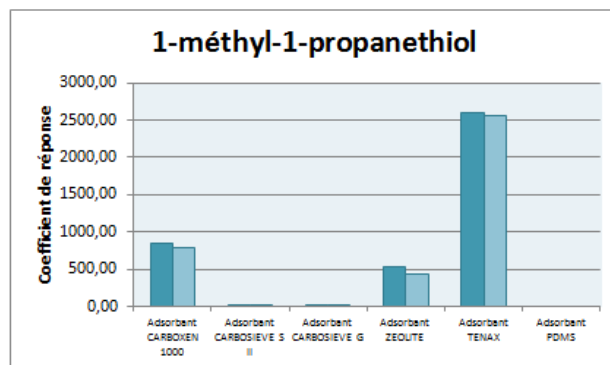
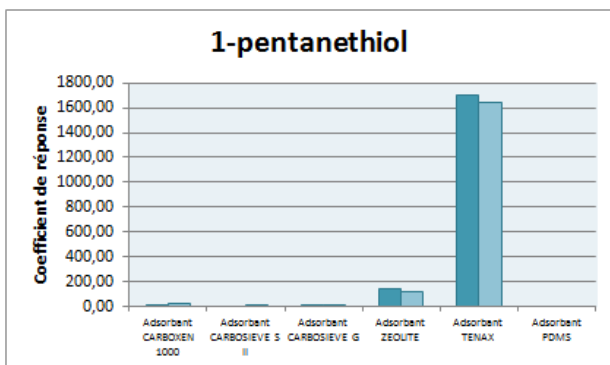


	Piège de pré-concentration		Carbopack B
Thermo-désorbeur	Désorption primaire		5min ; 250°C à 50 mL/min
	Désorption/injection		15 min : 375 (40°C/s) à 20 mL/min
GC	Ligne de transfert (°C)		210°C
	Colonne capillaire	Nature	RTX1
		Pression (PSI ⁵)	30 PSI (constant)
		Diamètre interne (mm)	0,53mm
Longueur (m)		105m	
	Epaisseur (µm)	3 µm	
	four		35 °C(10 min) 5°C/min jusque 150 °C 15 °C/min jusque 250 °C 250 °C (3 min)
Détecteur FID	Débit H ₂ (mL/min)		45mL/min
	Débit air (mL/min)		50mL/min
	Température (°C)		250°C

⁵ Pound per Square Inch, [unité de mesure](#) de [contrainte](#) et de [pression](#) anglo-saxonne.
1PSI = 0,069 bar

ANNEXE 3 : Adsorption des composés soufrés sur plusieurs adsorbants





ANNEXE 4 : Questionnaire à destination des AASQA pour revue des pratiques concernant la problématique de la gestion des nuisances olfactives

Introduction

Dans le cadre des activités LCSQA, une nouvelle enquête auprès des AASQA est proposée autour du thème des nuisances olfactives. En effet, la dernière enquête faisant état de l'expérience des AASQA autour de cette thématique date de 2007 ; elle mettait alors en évidence la disparité des approches entre les différentes associations et relayait le besoin d'une veille informative sur le sujet de la part du LCSQA.

Le but est ici de synthétiser l'évolution de vos activités menées depuis 2007 : de recenser à l'échelle nationale dans un premier temps les activités autour de la nuisance olfactive : jurys de nez, mesures physico-chimiques (Partie A du questionnaire), d'identifier quels sont les moyens métrologiques des AASQA pour la mesure de composés odorants en cas de campagnes dédiées (Partie B) et enfin plus particulièrement d'identifier les procédures de recrutement, formation et suivi à long terme des « jurys de nez » (Partie C du questionnaire) ; la dernière partie (Partie D) est destinée à avoir une vision élargie sur plusieurs années des besoins émergents des AASQA. Le but étant de tendre vers l'harmonisation de la surveillance des odeurs pour l'ensemble des acteurs du dispositif national.

Identification :

Nom AASQA :

Référent(s) de la thématique « odeurs » :

Partie A : Bilan des activités AASQA sur le thème des nuisances olfactives depuis 2007

1/ Aviez vous une activité autour des nuisances olfactives avant 2007 ?

Oui/Non

1a/ Si oui, de quelle(s) nature(s) ?

- recueil de plaintes inopinées via serveur / central téléphonique
- recueil de la gêne auprès d'un échantillon de riverains sur une zone et une période définie
- mesures via un jury de nez « riverains » formés
- tournée olfactive par personnel AASQA formé ou non
- mesures physico-chimiques
- autre :

Merci d'apporter dans tous les cas des précisions concernant ces actions : nombre de campagnes ou observations fixes, période et zones géographiques couvertes

2/ Avez-vous depuis 2007 développé des activités autour des nuisances olfactives ?

Oui/Non

2a/ Si oui, de quelle(s) nature(s) ?

- recueil de plaintes inopinées via serveur / central téléphonique
- recueil de la gêne auprès d'un échantillon de riverains sur une zone et une période définie
- mesures via un jury de nez « riverains » formés
- tournée olfactive par personnel AASQA formé ou non
- mesures physico-chimiques

2b/ Avez-vous fait appel à des laboratoires/organismes extérieurs pour mener ces actions ?

Oui/Non

Si oui, le(s)quel(s) ?

.....

Partie B : Vos moyens métrologiques pour la mesures des composés odorants

1a/ Si des mesures physico-chimiques sont associées aux mesures olfactives sur des campagnes dédiées, quels types de composés sont-ils visés ?

.....

1b/ avec quels moyens sont-elles réalisées ?

- prélèvements :
 - sur adsorbants passif
 - actifs
 - par canister/sac,
- analyseurs automatiques
- autre :

Partie C : Modalités de recrutement et de formation des jurys de nez, suivi

- Si vous avez recours au recueil de plainte inopinée via serveur / centrale téléphonique :
 - 1/ Quel est le moyen de collecte de l'information ?
 - 2/ Avec quelle périodicité sont exploitées les données ?
 - 3/ Quel usage est fait des données ?
 - 4/ Y-a-t-il un retour auprès des plaignants ?

Synthétiser en quelques mots le contexte, l'objectif et la méthodologie de ce type d'action

- Si vous avez recours au recueil de la gêne auprès d'un échantillon de riverain sur une zone et une période définie

1/ Quels sont les critères de sélection des riverains ?

2/ Quelles informations reçoivent les riverains avant / lors des périodes de campagnes ?

3/ Les riverains peuvent-ils participer plusieurs fois à une étude de ce type ? Si oui, y-a-t-il un suivi de leur performance ?

4/ Quel usage est fait des données ?

5/ Y-a-t-il un retour auprès des riverains ?

Synthétiser en quelques mots le contexte, l'objectif et la méthodologie de ce type d'action

- Si vous avez recours à des jurys de nez « riverains » formé :

1/ Quels sont les critères de sélection des riverains ?

2/ En quoi consiste leur formation ?

3/ Comment s'assure-t-on de leur performance (suite à la formation) ?

4/ Comment est effectué le suivi de leur performance, leur formation continue ?

5/ Quel usage est fait des données ?

6/ Y-a-t-il un retour auprès des riverains ?

- Si votre personnel effectue des tournées olfactives :

1/ En quoi consiste la formation initiale du personnel ?

2/ Comment est effectué le suivi de leur performance, leur formation continue ?

Partie D : Besoins / Perspectives

- Avez-vous des besoins identifiés pour les années à venir en lien avec la gestion des nuisances olfactives ?

Oui/Non

- Si oui, de quelle(s) nature(s) ?

- formation personnel AASQA aux pratiques déjà utilisées

- formation de jury de nez

- mise au point de protocoles de prélèvement

- mise au point de protocoles de mesures physico-chimiques

- autre :

Merci d'apporter dans tous les cas des précisions concernant ces actions (nombre de personnes à former par an, polluants concernés, etc.)



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 64 04 - www.lcsqa.org