

50376
1992
345

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES TECHNOLOGIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR en CHIMIE

Spécialité : Spectrochimie, molécules, solides et réactivité

par

Alain CORNILLE

**Pollution photochimique de la troposphère :
mise au point d'une méthode de prélèvement et d'analyse
des composés organiques volatils**

Soutenue le 16 Décembre 1992 devant la Commission d'Examen



Membres du Jury :

MM. P. DECOCK

Président du Jury

D. DAUMONT

Rapporteurs

L. TORRES

J.C. DECHAUX

R. GUILLERMO

Examineurs

J.C. MERLIN

R E M E R C I E M E N T S

Ce travail a été réalisé conjointement au Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai et au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Je remercie **Monsieur DEFRANCE**, Ingénieur en Chef de l'Ecole des Mines de Douai, de m'avoir donné la possibilité de préparer ce travail.

A **Monsieur SOCHET**, Directeur du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, j'adresse toute ma gratitude pour m'avoir accueilli dans notre laboratoire.

Je prie **Monsieur DECOCK**, Professeur à l'Université de Dunkerque et Directeur du Centre de Recherches de l'Environnement Industriel de Dunkerque, qui me fait l'honneur de présider le jury de thèse, d'accepter tous mes remerciements pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à cette étude.

Je remercie très sincèrement **Monsieur TORRES**, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse et **Monsieur DAUMONT**, professeur du groupe de spectrométrie moléculaire et atmosphérique de la Faculté des Sciences de Reims, rapporteurs, et **Monsieur MERLIN**, Professeur au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au jury de cette thèse.

J'exprime mes remerciements à **Monsieur DECHAUX**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, Directeur de ce travail, dont la connaissance scientifique m'a donné la possibilité de mener à bien cette étude.

Je tiens à remercier **Monsieur GUILLERMO**, Professeur au Département Chimie et Environnement de l'École des Mines de Douai, et **Monsieur GALLOO**, Maître-Assistant au Département Chimie et Environnement de l'École des Mines de Douai, pour leurs conseils techniques et leur rigueur scientifique qui m'ont permis de mettre au point la méthode analytique ainsi que de rédiger ce mémoire.

J'associe à ces remerciements **Messieurs HOUDRET, CODDEVILLE et MATHE, Mademoiselle BUGAJNY**, ainsi que toute l'équipe du Département Chimie et Environnement, qui, par leurs conseils et leur bonne humeur, ont rendu mon séjour enrichissant et agréable.

Enfin je remercie **Mademoiselle MEUNIER** ainsi que **Monsieur DEBLOCK** et son équipe qui se sont acquittés avec gentillesse et compétence de la dactylographie et de la reproduction de ce mémoire.

S O M M A I R E

	Pages
<u>Introduction</u>	1
<u>Chapitre I : La pollution photochimique</u>	3
1 - Description du phénomène	3
2 - Les oxydants photochimiques	6
3 - Mécanisme chimique	7
3.1 - Chimie de la troposphère en l'absence d'hydrocarbures	7
3.2 - Chimie de la troposphère polluée par les hydrocarbures	9
3.3 - Mécanisme d'oxydation des hydrocarbures	9
4 - Origine des polluants primaires	13
4.1 - Sources d'émission des oxydes d'azote	13
4.2 - Sources d'émission des composés organiques volatils	15
4.2.1 - Définition des COV	15
4.2.2 - Origine des COV	16
5 - Réduction des teneurs en polluants primaires	20
5.1 - Programme de réduction des oxydes d'azote	22
5.2 - Programme de réduction des COV	22
5.2.1 - Réduction des COV issus des transports	22
5.2.2 - Réduction des COV issus des activités industrielles	29

	Pages
6 - Impact de la pollution photochimique sur l'homme et son environnement	30
6.1 - Effets sur la santé humaine	30
6.2 - Effets sur l'environnement	31
6.3 - Effets sur les matériaux	31
7 - Moyens d'étude de la pollution photochimique	32
7.1 - Les réacteurs photochimiques	32
7.1.1 - Utilisation des chambres de simulation	32
7.1.2 - Description d'une enceinte photochimique	33
7.2 - Les modèles mathématiques	33
7.2.1 - Utilité des modèles mathématiques	33
7.2.2 - Résumé des différentes étapes nécessaires à l'utilisation d'un modèle	34
7.2.3 - Les principaux modèles existants	34
8 - Mesure des hydrocarbures et des oxydes d'azote dans l'air	37
9 - La directive ozone: nécessité de mesurer les COV	38
<u>Chapitre II</u> : Les différentes méthodes d'analyse des composés organiques volatils atmosphériques : mise en évidence et quantification	39
1 - Détermination des teneurs en hydrocarbures totaux et non méthaniques	39
2 - Analyse spécifique des hydrocarbures	40
2.1 - Les enceintes de prélèvement	41
2.2 - Les méthodes de prélèvement avec concentration	41
2.2.1 - Absorption dans les liquides	42
2.2.2 - Piégeage cryogénique	43
2.2.3 - Prélèvement statique sur badges	43
2.2.4 - Adsorption sur supports solides	44

2.3 - Volume de prélèvement	46
2.4 - Désorption des hydrocarbures piégés sur un adsorbant solide	47
2.5 - Séparation des hydrocarbures	50
2.6 - Détection des hydrocarbures	51
2.7 - Méthodes d'étalonnage	56
2.8 - Déshumidification de l'air prélevé	58
2.9 - Schéma général de l'analyse des composés hydrocarbonés atmosphériques	60

Chapitre III : Du prélèvement à la quantification des COV atmosphériques : mise au point des meilleures conditions 62

1 - Objectifs 62

2 - La chaîne de mesure retenue 63

2.1 - Les différents types de composés organiques volatils atmosphériques 63

2.2 - Le piège 64

2.3 - Les adsorbants 66

2.4 - Le désorbeur thermique 70

2.5 - La chromatographie en phase gazeuse 71

2.6 - La spectrométrie de masse 73

	Pages
3 - Recherche et mise au point des meilleures conditions pour l'analyse des COV atmosphériques	73
3.1 - Détermination des conditions de prélèvement	73
3.1.1 - Le dispositif du prélèvement	75
3.1.2 - Méthodes de préparation des étalons	75
3.1.2.1 - Préparation d'étalons à partir d'hydrocarbures initialement gazeux	77
3.1.2.2 - Préparation d'étalons à partir d'hydrocarbures liquides	79
3.1.3 - Efficacité d'adsorption des différents adsorbants	79
3.1.3.1 - Premier dispositif d'étude	81
3.1.3.2 - Deuxième dispositif d'étude	83
3.1.3.2.1 - Influence du débit sur le volume de perçage de l'éthane	86
3.1.3.2.2 - Influence de la quantité d'adsorbant	86
3.1.3.3 - Troisième dispositif d'étude	88
3.1.3.4 - Influence de la température lors du prélèvement	91
3.1.4 - Composition de la cartouche de prélèvement retenue	94
3.1.5 - Conditions de prélèvement retenues	95
3.1.6 - Interaction entre l'ozone et les hydrocarbures lors du prélèvement	97
3.1.7 - Dessiccation de l'air	98
3.1.8 - Conservation des échantillons	101
3.2 - Conditions d'analyse de la cartouche	105
3.2.1 - Efficacité de la désorption thermique et cryofocalisation	105
3.2.1.1 - Désorption et cryofocalisation des hydrocarbures lourds	107
3.2.1.2 - Désorption et cryofocalisation des hydrocarbures légers	110
3.2.2 - Séparation chromatographique	115
3.2.3 - Analyse qualitative par spectrométrie de masse	117
3.2.4 - Analyse quantitative	122
3.2.4.1 - Validation de l'étalonnage des hydrocarbures légers	122
3.2.4.2 - Validation de l'étalonnage des hydrocarbures lourds	126
3.2.4.3 - Quantification des composés sans étalons	130
3.2.4.4 - Quantification par spectrométrie de masse	135
3.2.4.5 - Précision des mesures	135
3.2.4.6 - Limites de détection	139

	Pages
4 - Récapitulatif des conditions de prélèvement et d'analyse retenues	139
4.1 - Analyse des composés légers	139
4.2 - Analyse des composés lourds	141
4.3 - Analyse de l'ensemble des hydrocarbures	141
5 - Applications	141
5.1 - Application du couplage CPG/SM à l'analyse d'un mélange synthétique	143
5.2 - Analyse d'un échantillon d'essence	144
5.3 - Analyse des prélèvements d'air ambiant et de gaz d'échappement réalisés à Mexico	149
5.4 - Participation à l'étude de la pollution atmosphérique de l'agglomération de Dunkerque	152
5.4.1 - But de l'étude	152
5.4.2 - Précampagne de mesure des hydrocarbures atmosphériques	152
Conclusion	159
Bibliographie	162

I N T R O D U C T I O N

Les composés organiques volatils (COV) sont, avec les oxydes d'azote, les principaux précurseurs d'une pollution, le smog photochimique, dont les effets néfastes ne sont plus à démontrer aujourd'hui. L'ozone est sans doute le plus connu des oxydants photochimiques composant ce smog qui se forme dans des conditions météorologiques particulières, à partir de polluants primaires issus de certaines activités industrielles mais surtout des transports.

Réduire ce type de pollution nécessite une bonne connaissance de son processus de formation afin d'intervenir à la source pour diminuer ou éliminer les émissions des composés particulièrement impliqués dans ce phénomène en raison de leur forte concentration ou de leur réactivité importante.

Les recherches menées par notre équipe, aux laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai et de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, comportent des mesures en sites industriels et urbains, pour estimer l'évolution des différents polluants au cours d'une journée. Parallèlement, nous effectuons des simulations sur ordinateur au moyen d'un modèle mathématique permettant de calculer les concentrations en oxydants photochimiques formés à différents instants.

Après avoir été validé dans une situation donnée, le modèle permet d'évaluer l'importance de certains paramètres intervenant dans le processus de formation du smog et, ainsi, de prévoir les réductions des émissions à envisager pour obtenir des taux d'ozone acceptables.

Les mécanismes chimiques des modèles utilisés aujourd'hui tiennent compte de la réactivité des différentes familles d'hydrocarbures, paraffines, oléfines...; il apparaît donc indispensable de disposer de mesures fiables des COV dans la troposphère, comportant l'identification et la quantification de chacun d'eux.

La complexité du prélèvement des échantillons et de leur analyse apparaît dès lors que l'on sait qu'une atmosphère urbaine comporte environ 200 COV différents pouvant être présents à des concentrations allant de quelques dizaines de nanogrammes au milligramme par mètre cube.

Notre travail a consisté à choisir et à mettre au point une méthode de prélèvement et d'analyse des composés organiques volatils obéissant à plusieurs impératifs : simplicité du prélèvement suivi d'une analyse permettant l'identification et la quantification de chaque constituant. En effet, la technique de prélèvement doit être suffisamment simple pour être facilement mise en oeuvre lors de la réalisation de campagnes de mesures sur le terrain, la fiabilité de l'ensemble, prélèvement et analyse, devant assurer des résultats représentatifs de l'atmosphère étudiée.

Ce sont ces impératifs qui ont guidé l'ensemble des travaux qui nous ont permis d'élaborer une chaîne analytique qui a ensuite été appliquée à l'étude de l'agglomération de Dunkerque, zone fortement industrialisée, et d'un site urbain, le district de Mexico.

CHAPITRE I

LA POLLUTION PHOTOCHIMIQUE

1 - DESCRIPTION DU PHENOMENE

Les polluants primaires que sont les oxydes d'azote (NOx) et les composés organiques volatils (COV) émis principalement par la circulation automobile peuvent réagir dans l'atmosphère pour former des polluants secondaires, composants d'un mélange complexe: le brouillard ou smog photochimique qui se forme au dessus des villes, dans certaines conditions météorologiques.

De nombreuses études ont, en effet, montré que l'irradiation solaire d'un mélange de COV et d'oxydes d'azote déclenche une chaîne de réactions photochimiques complexes qui aboutit, entre autres, à la formation de composés oxydants tels que l'ozone. Indispensable dans la haute atmosphère car il filtre le rayonnement ultraviolet, l'ozone devient un polluant oxydant à faible altitude dans la troposphère.

L'ozone est un composé naturellement présent dans la troposphère non polluée, rurale par exemple, il provient alors en partie de la stratosphère lors de phénomènes de turbulences thermiques et mécaniques mais il se forme aussi à partir des oxydes d'azote, du monoxyde de carbone et du méthane de l'air. Compte tenu des faibles concentrations naturelles de ces composés, la teneur résultante en ozone reste peu élevée. En revanche, en présence de composés initiateurs à concentrations élevées, l'ozone et les oxydants photochimiques deviennent des polluants. Ainsi, l'ozone est essentiellement formé dans les villes à forte circulation automobile et à leur périphérie ainsi qu'en certains sites industriels générateurs des polluants primaires et particulièrement exposés à des situations climatiques favorisant le développement des réactions photochimiques (temps chaud, ensoleillé et vents faibles). Ce phénomène fut observé pour la première fois à Los Angeles; il a, depuis, été mis en évidence dans de nombreuses agglomérations. En France, des épisodes de smog ont été observés autour du site industriel de Fos sur mer (4), dans la plaine d'Alsace (5), mais aussi en des régions moins ensoleillées du Nord de la France (3). La figure 1 représente les variations des concentrations en ozone au cours de la journée du 15 septembre 1982 à Roubaix (3). On remarque que l'épisode de smog enregistré ce jour là se caractérise par des teneurs élevées en oxydes d'azote (NO et NO_2) et en hydrocarbures totaux (HCT) vers 9 heures, alors que la concentration maximale en ozone (O_3) est atteinte vers 15 heures, corrélativement les teneurs en polluants primaires diminuent. Quelques pointes de concentrations horaires en ozone mesurées dans différentes villes sont représentées dans le tableau I (1 à 4).

Tableau I : Concentrations maximales d'ozone observées dans différents pays (1 à 4)

Lieu	Année	ppb
Tokyo (Japon)	1981	250
Passadena (USA)	1973	590
Claremont (USA)	1978	450
Upland (USA)	1980	400
Sydney (Australie)	1977	340
Fos-Berre (France)	1987	280
Mexico (Mexique)	1989	700

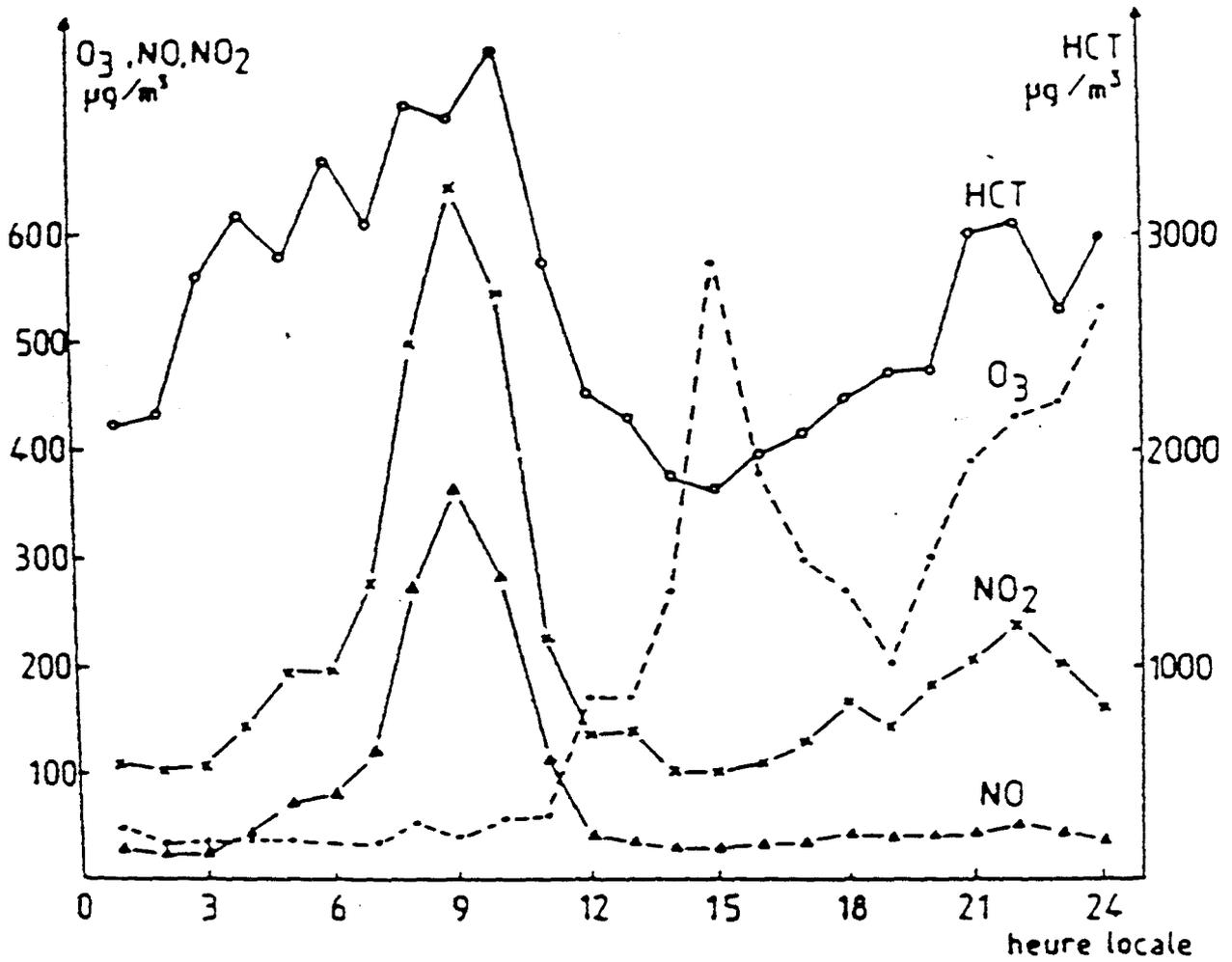


Figure 1 : Variations des concentrations horaires en ozone et en ses précurseurs le 15 Septembre 1982 à Roubaix

2 - LES OXYDANTS PHOTOCHEMISTIQUES

Parmi les oxydants photochimiques, l'ozone occupe une place particulière car, constituant naturel, indispensable dans la stratosphère, il devient indésirable à concentration élevée dans la troposphère. En l'absence de phénomène de pollution, à basse altitude, la présence d'ozone est due à un apport depuis la stratosphère ainsi qu'à une formation à partir d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote. Naturellement présents à de faibles concentrations, ces composés primaires forment à partir de réactions photochimiques de l'ozone à une concentration faible mais non négligeable puisqu'elle peut atteindre une cinquantaine de partie par billion (ppb) en moyenne en Europe. L'augmentation des teneurs de ces polluants primaires dans la troposphère peut entraîner des concentrations en ozone pouvant atteindre 500 ppb associées à la formation d'autres oxydants photochimiques.

Les principaux oxydants photochimiques formés dans la troposphère à partir des polluants primaires ou précurseurs sont :

- l'ozone ,
- les nitrates de peroxyacyle (RCO_3NO_2),
- le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2),
- les acides nitrique (HNO_3) et nitreux (HNO_2).

Le peroxyacetylnitrate (PAN) est reconnu comme étant l'un des indicateurs, car facilement mesurable, de la pollution photooxydante. La concentration en PAN dans la troposphère, en l'absence de pollution spécifique, est de l'ordre du ppb mais il a été mesuré à une teneur atteignant 53 ppb en Californie (6).

X

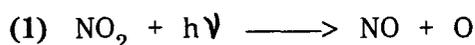
3 - MECANISMES CHIMIQUES

L'étude des réactions photochimiques engendrées par les polluants primaires a donné lieu à l'élaboration de mécanismes chimiques (7) décrits ci-après.

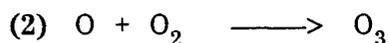
3.1 - Chimie de la troposphère en l'absence d'hydrocarbures

La lumière solaire atteignant la troposphère ne contient que des radiations de longueur d'onde supérieure à 300 nm, les radiations de longueur d'onde inférieure sont absorbées par l'ozone stratosphérique. Seules les molécules absorbant les photons de longueur d'onde supérieure à 300 nm peuvent être photolysées.

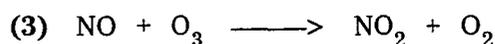
Le dioxyde d'azote NO_2 est l'une de ces molécules, il se dissocie facilement au cours de l'irradiation en monoxyde d'azote NO et en oxygène atomique O suivant la réaction (1).



L'oxygène atomique formé réagit rapidement avec l'oxygène moléculaire pour former l'ozone suivant la réaction (2).

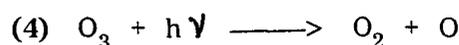


L'ozone réagissant avec le monoxyde d'azote reforme le dioxyde d'azote et l'oxygène moléculaire selon la réaction (3).



Ces réactions (1), (2) et (3) constituent le cycle photolytique du dioxyde d'azote, appelé encore cycle de CHAPMAN, représenté sur la figure 2.

L'ozone peut également se photodissocier suivant la réaction (4).



X

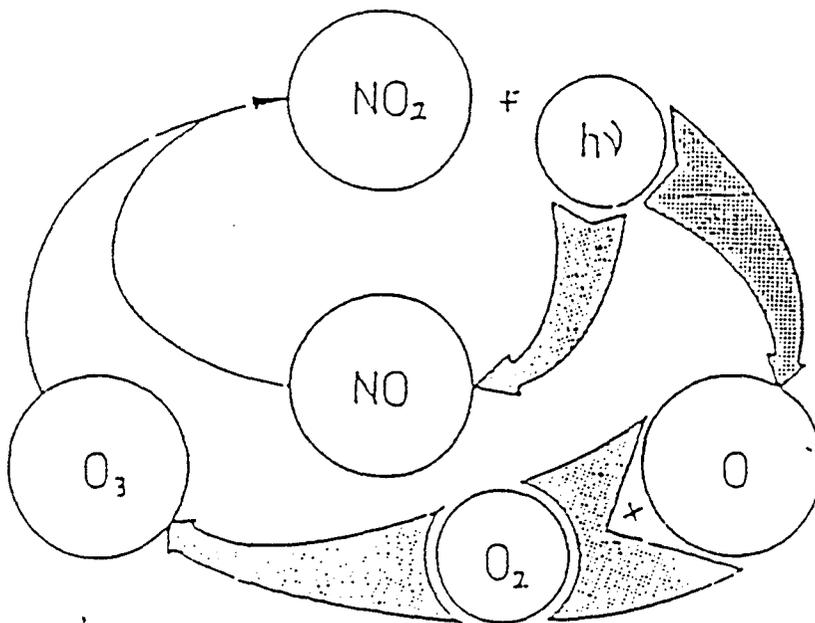


Figure 2 : Cycle photolytiques du dioxyde d'azote dans l'atmosphère en absence d'hydrocarbures

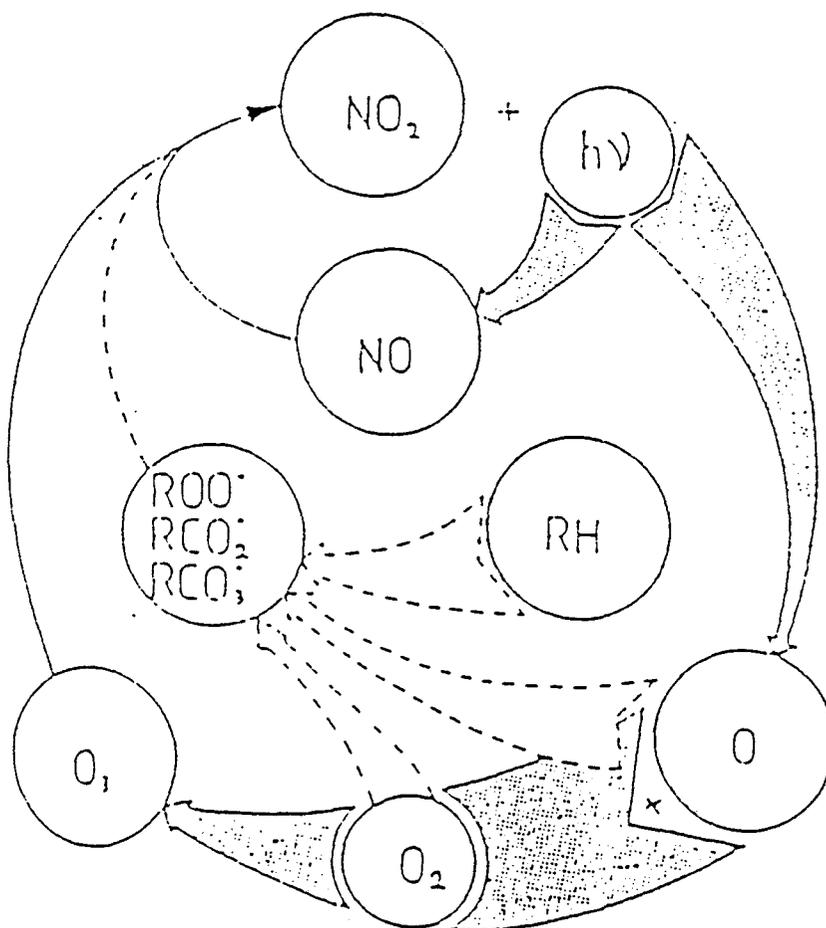


Figure 3 : Intervention des hydrocarbures dans le cycle photolytique du dioxyde d'azote

La vitesse de ces réactions est très élevée, ainsi en l'absence de pollution significative par ses précurseurs, la concentration en ozone est stationnaire. Les réactions (1) et (2) ne peuvent donc pas à elles seules expliquer la formation et l'accumulation de l'ozone. Pour que la teneur en ozone augmente il faut un processus compétitif d'oxydation de NO en NO₂ qui ne consomme pas d'ozone.

3.2 - Chimie de la troposphère polluée par les hydrocarbures

La dégradation photochimique des hydrocarbures permet la formation de radicaux très actifs tels que ROO• (radical peroxy), RCOOO• (radical peroxyacyle), et RCOO• (radical acylate). Le monoxyde d'azote peut alors être oxydé par ces radicaux, ce qui limite la destruction de l'ozone suivant la réaction (3) et entraîne des teneurs élevées en ozone.

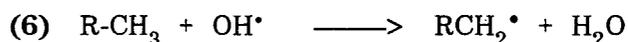
Le cycle photolytique du dioxyde d'azote en présence d'hydrocarbures est représenté sur la figure 3.

3.3 - Mécanisme d'oxydation des hydrocarbures

Les études portant sur la réactivité des hydrocarbures sont nombreuses (8 à 12). DEMERJIAN, KERR et CALVERT (13) ont montré que le radical OH• joue un rôle important dans la formation des radicaux à partir des hydrocarbures. Les principales réactions chimiques rencontrées sont décrites ci-après. Les radicaux OH• peuvent être formés selon la réaction (5).



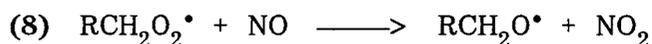
Les molécules hydrocarbonnées RCH_3 réagissent avec ces radicaux hydroxyles pour former des radicaux RCH_2^\bullet suivant la réaction (6).



Les radicaux RCH_2^\bullet , au contact de l'oxygène moléculaire, forment les radicaux peroxyde suivant la réaction (7).



L'équation (8) représente la réaction entre le radical peroxyde et le monoxyde d'azote.



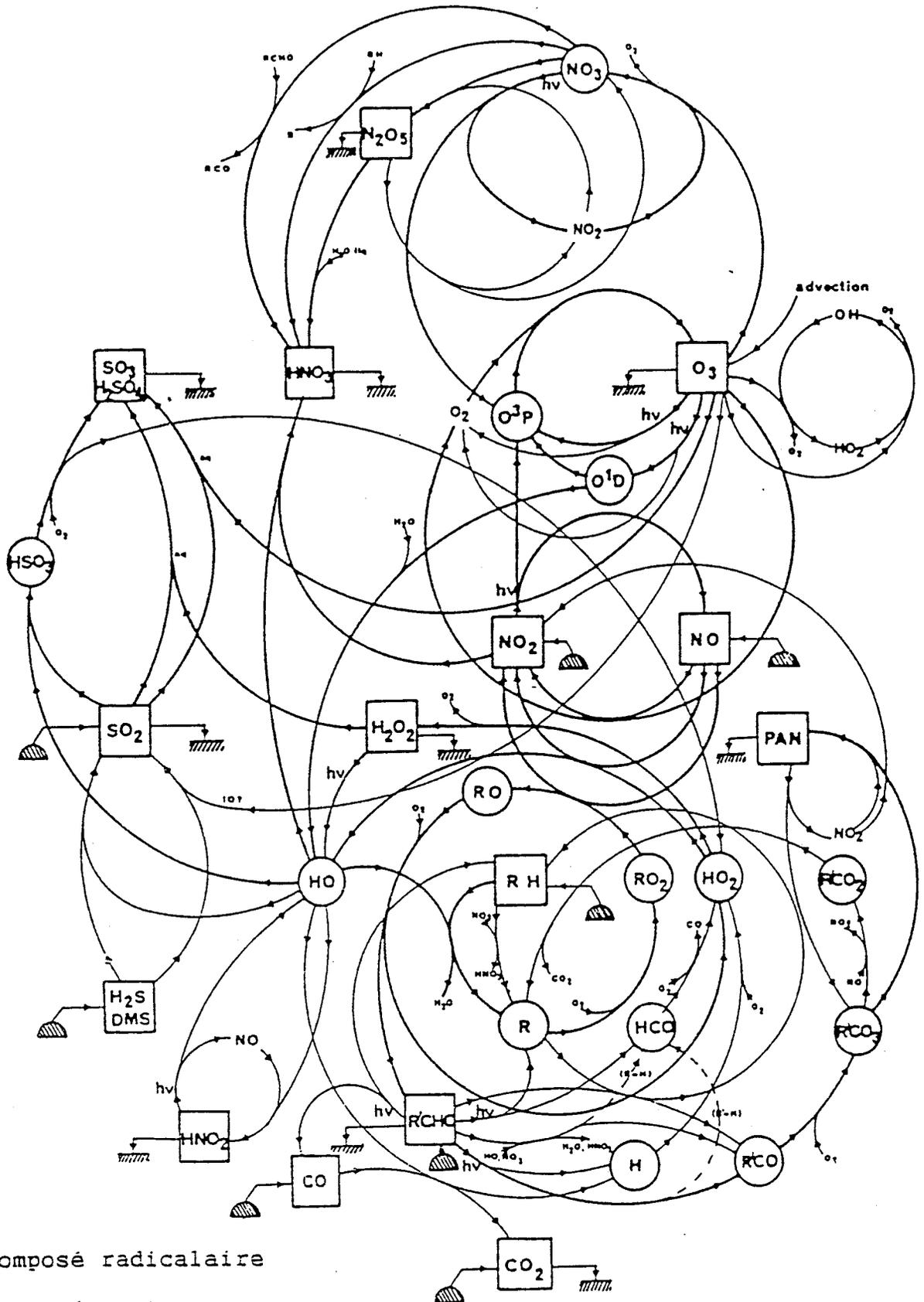
Le radical $\text{RCH}_2\text{O}^\bullet$ qui en résulte peut réagir avec l'oxygène moléculaire pour former un aldéhyde RCHO et le radical hydroperoxyde HO_2^\bullet suivant la réaction (9).



Le monoxyde d'azote peut être oxydé en dioxyde d'azote par la réaction avec le radical hydroperoxyde selon la réaction (10).



La figure 4 d'après G. TOUPANCE (14) met bien en évidence la complexité de la dégradation des hydrocarbures. A titre d'exemple, nous avons appliqué ce schéma réactif ainsi que les différentes réactions du mécanisme d'oxydation des hydrocarbures, à la dégradation d'une molécule de propane (C_3H_8) en présence du radical OH^\bullet , la chaîne de réactions correspondante est représentée sur la figure 5.



- composé radicalaire
- composé neutre
- ↑ émission
- ↓ déposition

Figure 4 : Principales voies du métabolisme atmosphérique (d'après G. TOUPANCE)

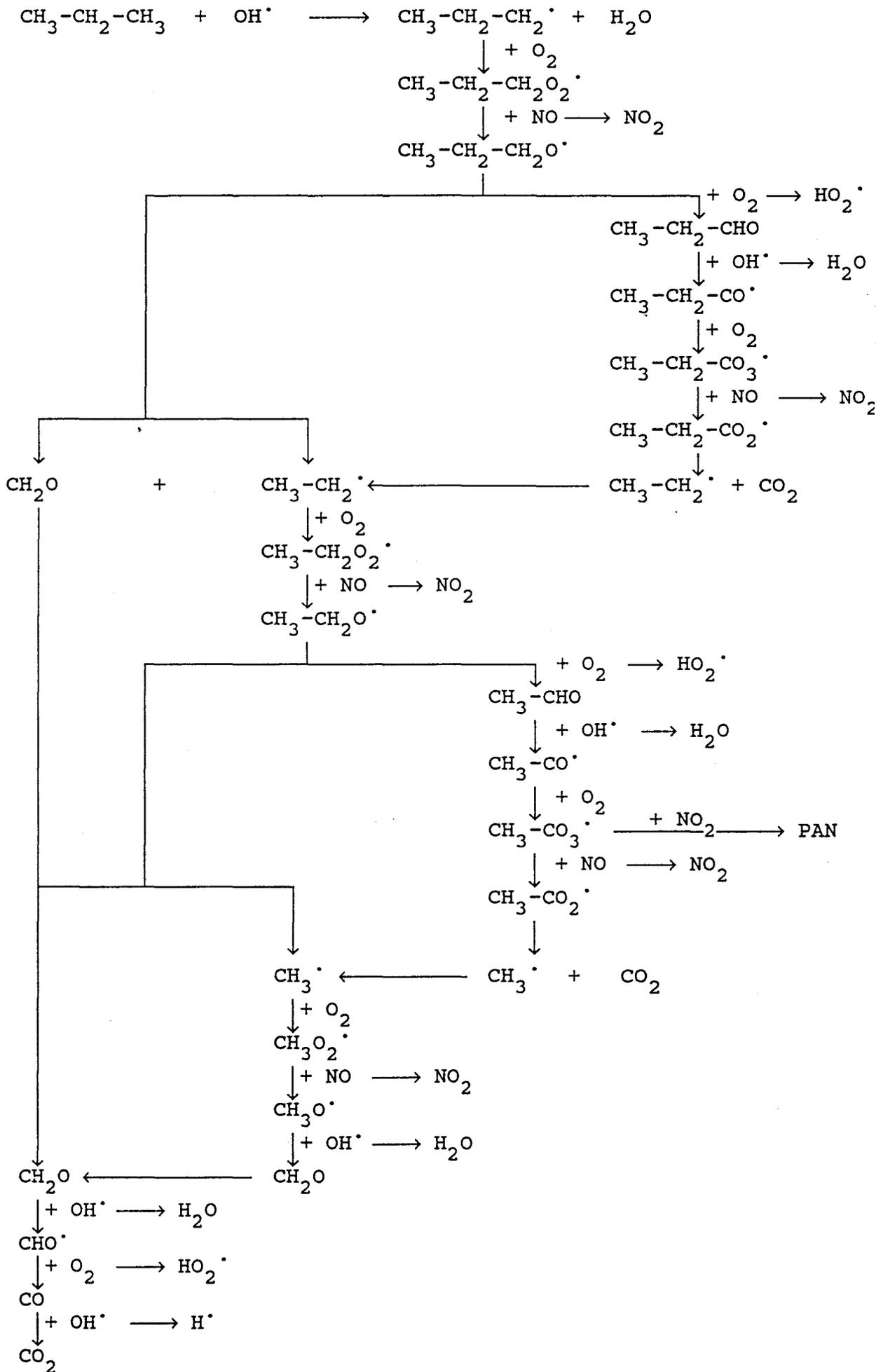


Figure 5 : Dégénération du propane dans l'atmosphère



L'état actuel des connaissances et les bilans effectués indiquent que les sources anthropiques de polluants primaires seraient à l'origine d'environ 80 % de la quantité d'ozone présent dans la troposphère, les 20 % restant correspondant aux échanges avec la stratosphère et à sa formation naturelle. De plus, les précurseurs de l'ozone ont des sources anthropiques en constante augmentation avec le développement de l'activité humaine, ce qui conduit, en plus des épisodes ponctuels de smog, à l'augmentation de la teneur en ozone dans la troposphère de l'ordre de 1 à 2 % par an. Le contrôle des émissions de ces polluants primaires est donc un atout important dans le cadre de la lutte contre la pollution photooxydante.

4 - ORIGINE DES POLLUANTS PRIMAIRES

Les polluants primaires que sont les oxydes d'azote (NO_x), les composés organiques volatils (COV), les particules..., sont émis directement dans l'air par des sources qui ont essentiellement pour origine les transports, l'industrie, l'activité domestique et le milieu naturel.

4.1 - Sources d'émission d'oxydes d'azote

Selon le Ministère Français de l'Environnement, les oxydes d'azote (NO_x) sont émis essentiellement par les transports et les installations de combustion, respectivement à raison de 76 % et 17 % en 1989. Ils proviennent principalement de la combustion à haute température des carburants pétroliers, des foyers thermiques et des moteurs à combustion interne.

La plupart des NO_x sont émis dans la troposphère sous forme de monoxyde NO qui est, ensuite, rapidement oxydé en NO_2 .

En France, les émissions d'oxydes d'azote sont de l'ordre de 1,6 millions de tonnes par an (17). L'inventaire des émissions de NO_x est porté dans le tableau II, la figure 6 représente l'évolution des émissions anthropiques d'oxydes d'azote dans plusieurs pays (16) entre 1970 et 1990.

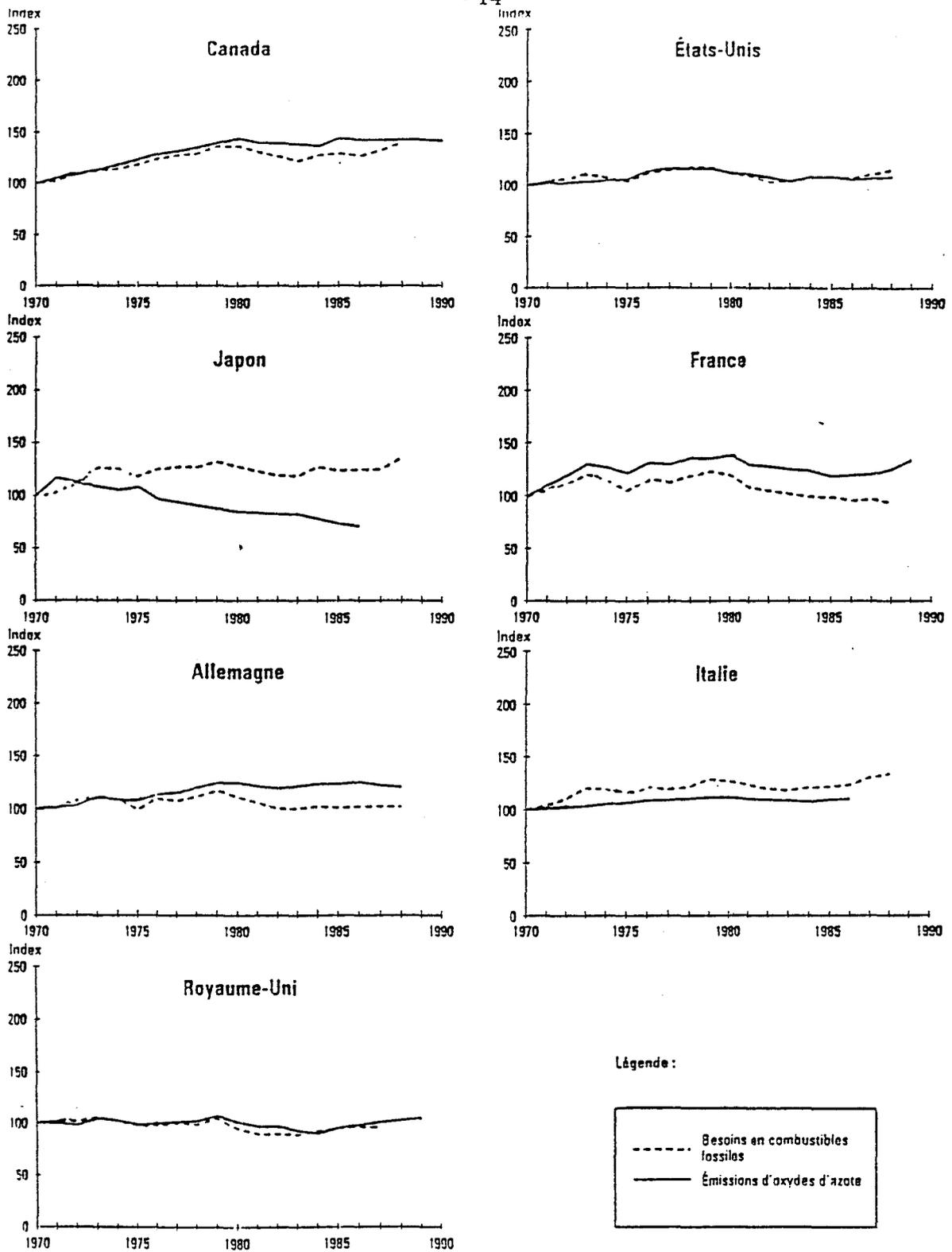


Figure 6 : Variation des émissions anthropiques des oxydes d'azote en fonction du temps dans différents pays industrialisés (16)



Tableau II : Inventaire des émissions d'oxydes d'azote en France en 1988 exprimées en kilotonnes (Kt) (17)

Secteur	Emissions de NO _x en 1988 (Kt)	Pourcentages
Résidentiel et tertiaire	63	3,9
Chauffage urbain	15	0,9
Industrie + agriculture	100	6,2
Centrales thermiques	91	5,6
Transformation d'énergie	13	0,8
Total combustions	282	17,4
Procédés industriels	106	6,6
Transports	1 227	76,0
TOTAL	1 615	100

4.2 - Sources d'émission des Composés Organiques Volatils

4.2.1 - Définition des COV

Les hydrocarbures atmosphériques font partie des Composés Organiques Volatils (COV). Une des définitions de ces composés a été donnée par l'agence américaine pour la qualité de l'environnement (EPA) (18).

"Un COV est un composé organique qui, lorsqu'il est présent dans l'atmosphère, peut y séjourner assez longtemps pour participer aux réactions photochimiques. Alors qu'il n'y a pas de limite précise entre les composés organiques volatils et non-volatils, la fraction prédominante de COV représente les composés qui s'évaporent rapidement à température ambiante. Presque tous les composés organiques qui peuvent être considérés comme des COV ont des pressions de vapeur supérieures à 0,1 millimètre de mercure dans les conditions normales".



Ainsi, on a couramment tendance à exclure le méthane (CH_4) des estimations de COV puisqu'il ne participe peu aux réactions photochimiques à faible échelle de temps.

DERWENT (19) a proposé une définition assez similaire mais pense que le terme de COV, bien que couramment utilisé, n'est pas exact car il confère l'impression que les composés gazeux sont exclus. Il définit donc les précurseurs hydrocarbonés comme l'ensemble des composés organiques, qu'ils soient solides, liquides ou gazeux capables de subir des réactions produisant des oxydants photochimiques en présence de radiations solaires et d'oxydes d'azote.

4.2.2 - Origine des COV

Les émissions de COV dans le monde sont estimées à environ un milliard de tonnes par an. Elles sont d'origines naturelles (90 % des émissions totales) (20) ou anthropiques (10 % des émissions totales). (21).

Les émissions de COV d'origine naturelle (fermentation bactérienne, fuite de gaz naturel, végétation) sont donc, sur le plan mondial, plus importantes que les émissions d'origine anthropique, mais elles sont à peu près également distribuées sur l'ensemble du globe et, de ce fait, ne constituent qu'un faible apport aux concentrations anthropiques présentes dans les zones industrielles ou urbaines. Les principaux hydrocarbures naturels émis et leurs teneurs moyennes dans l'atmosphère sont indiqués dans le tableau III (22 à 26).



Tableau III : Concentrations moyennes en hydrocarbures d'origine naturelle (22 à 26)

Hydrocarbures	Teneur moyenne (ppb)
Méthane	1500
Ethane	5
Propane	1,5
Isobutane	2,7
Pentane	2,4
Isoprène	2,2
β-pinène	0,8
α-pinène	1

En France, les rejets anthropiques d'hydrocarbures dans l'atmosphère sont de l'ordre de deux millions de tonnes par an (hors méthane). Ils proviennent, pour 31 %, des secteurs utilisant des solvants (cabines de peinture, imprimeries) ; le transport est responsable d'une part plus importante de ces rejets, soit 55 %. Le reste, 14 %, est dû aux stockages d'hydrocarbures et aux raffineries. La répartition de ces rejets par secteur d'activité est représentée dans les tableaux IV et V.

L'évaporation des solvants constitue une des premières causes de la pollution par les hydrocarbures. L'importance relative des émissions d'hydrocarbures dues à l'utilisation de solvants est représentée tableau VI (27).

Tableau IV : Inventaire des émissions d'hydrocarbures non méthaniques (HCNM) en France en 1985 exprimées en kilotonnes (Kt) (27)

	HCNM (Kt)	Pourcentages
Sources anthropiques	1 876 710	65
Transport	1 025 270	35
Utilisation de solvants	576 200	20
Autres	275 240	10
Sources naturelles	999 100	35
TOTAL	2 875 810	100

Tableau V : Emissions en tonnes de COV, en France, en 1985, par secteur d'activité (27)

Activités	Impliquant des solvants	N'impliquant pas de solvants	Total
Combustions			
Production d'électricité		6	
Combustions industrielles		9 400	
Chauffage urbain		990	
Chauffage domestique		40 600	
TOTAL		50 980	50 980
Procédés industriels			
Raffinage du pétrole, stockages et transferts de produits pétroliers		65 710	
Cokeries minières		1 050	
Sidérurgie		5 990	
Fonderie de fonte		3 490	
Chimie de base et chimie fine	73 600		
Parachimie	25 900		
Régénération des solvants	2 800		
Dégraissage des métaux	46 500		
Utilisation C.F.C. (mousse, cryogénie)		48 000	
Application de la peinture	232 500		
Imprimerie	23 200		
Utilisation des colles et adhésifs	14 300		
Façonnage de caoutchouc	24 100		
Industrie textile	4 500		
Extraction huiles	3 000		
Production boissons alcoolisées		17 650	
Production de pain		18 800	
Elimination des déchets		1 070	
Nettoyage à sec	13 600		
TOTAL	464 000	165 150	632 150
Activités domestiques			
Application de la peinture	33 000		
Utilisation de produits d'entretien	29 300		
Parfums et cosmétiques	32 000		
Lecture journaux et magazines	2 600		
Utilisation C.F.C. (propulsion)		32 000	
Tabac		10	
TOTAL	96 900	32 010	128 910
Agriculture			
Feux ouverts (écobuage)		1 100	
Utilisation de produits phytosanitaires	15 300		
Tracteurs et autres engins		23 000	
TOTAL	15 300	24 100	39 400
Transports			
Trafic véhicules particuliers (essence)		446 650	
Trafic véhicules utilitaires (essence)		138 340	
Trafic véhicules particuliers (diesel)		10 040	
Trafic véhicules utilitaires (diesel)		93 780	
Trafic deux roues		151 150	
Remplissage des réservoirs automobiles		33 750	
Evaporation de l'essence		139 170	
Navigation intérieure		1 930	
Transport aérien		5 820	
Transport ferroviaire		4 640	
TOTAL		1 025 270	1 025 270
Nature			
Forêts		982 000	
Feux de forêt		16 100	
TOTAL		998 100	998 100
TOTAL GENERAL	576 200	2 298 610	2 874 810



Tableau VI : Importance relative des émissions de COV dues à l'utilisation de solvants

Activités utilisatrices de solvants	Importance relative (%)
Dégraissage des métaux	13
Peintures (construction automobile)	5
Peintures (construction bateaux)	1
Peintures (fabrication de métaux)	10
Peintures (construction et bâtiments)	14
Peintures (finition des automobiles)	3
Peintures (usage privé)	5
Imprimerie	6
Nettoyage à sec	2
Colles et adhésifs	5
Extraction d'huiles	2
Elastomères et caoutchouc	7
Usage privé de solvants (sauf peintures)	11
Autres	11
TOTAL	100

Plus de 25 000 tonnes d'hydrocarbures, soit 45 % des évaporations de solvants, sont émises chaque année lors de l'application et du séchage de peintures et vernis par les particuliers, les industries utilitaires (automobile, mobilier...) et le secteur d'activité du bâtiment. Les solvants émis sont principalement l'acétate de butyle, les xylènes, l'acétate d'éthylglycol ou le butylglycol (28).

Les émissions de COV des véhicules ne représentent, en fait, qu'une petite partie du carburant qui, pour des raisons diverses, ne brûle pas et que l'on retrouve dans l'atmosphère, tel quel, après évaporation, ou partiellement dégradé, dans les gaz d'échappement (29). Le tableau VII indique la composition des super carburants commercialisés en France et en Allemagne en 1989 (30). Ces essences sont, pour plus de 90 %, constituées d'alcane et de composés aromatiques; le super allemand est dépourvu de composés cycliques et de dioléfinés.

Les hydrocarbures sont stockés dans des réservoirs qui ne peuvent empêcher totalement leur évaporation, compte tenu de la tension de vapeur généralement élevée des produits. A l'origine, ces réservoirs étaient de type "toit-fixe", qui engendraient des émissions très importantes par "respiration" (variation de température) et par "mouvement" (variation de niveau). Pour des raisons d'économies d'énergie, cette technique de stockage a été peu à peu remplacée par des réservoirs à toit flottant ou équipés d'écrans flottants internes. Les grands réservoirs de l'industrie pétrolière sont à l'origine de l'émission de plus de 45 000 tonnes d'hydrocarbures par an.

5 - REDUCTION DES TENEURS EN POLLUANTS PRIMAIRES

Des études sur le coût de réduction des oxydes d'azote et des hydrocarbures (15) montrent que, d'une façon générale, les scénarios de réduction des oxydes d'azote sont plus coûteux que ceux qui correspondent à la réduction des hydrocarbures. Ainsi, une réduction de 20 % de NO_x serait équivalente, en coût, à une réduction de 40 % des COV.

Un rapport (17), établi en 1989 par le Ministère Français de l'Environnement, fait apparaître que l'une des premières priorités du gouvernement en matière de lutte contre la pollution photooxydante consiste en la réduction des rejets d'hydrocarbures. Plusieurs études montrent qu'il est nécessaire de réduire parallèlement les émissions d'oxydes d'azote, responsables également de près d'un tiers de la pollution acide.

Tableau VII : Teneurs (en pourcentages massiques) des carburants français et allemand en 1989 (30)

Composants	Super Français	Super Allemand
Alcanes	44,27	43,30
C ₄	1,46	3,00
C ₅	11,54	22,30
C ₆	12,27	11,04
C ₇	11,42	4,26
C ₈	4,26	1,73
C ₉₊	0,65	0,97
Composés cycliques	2,67	
C ₅	0,18	
C ₆	1,09	
C ₇	1,41	
C ₈	0,05	
Oléfines	7,36	3,90
C ₄	0,59	0,89
C ₅	3,16	1,88
C ₆	2,09	0,57
C ₇	1,40	0,28
C ₈	0,12	0,10
C ₉₊	-	0,19
Dioléfines	0,12	-
C ₅	0,06	
C ₆	0,06	
Composés aromatiques	45,58	52,80
C ₆	2,22	8,98
C ₇	11,73	5,91
C ₈	16,70	9,16
C ₉	10,66	20,25
C ₁₀	3,08	14,14
C ₁₁	0,19	-
TOTAL	100,00	100,00

5.1 - Programme de réduction des oxydes d'azote

Les émissions d'oxydes d'azote ont d'ores et déjà diminué en France d'environ 11 % entre 1980 et 1988. La France a signé en 1988, en accord avec onze autres pays, la "déclaration de SOFIA" visant une réduction de 30 % des émissions des NO_x avant 1998.

La réduction des teneurs en polluants dans les gaz d'échappement des voitures et des poids lourds, décidée le 28 Juin 1985 par les ministres européens de l'environnement et rendue applicable par la directive 88/76/CEE du 3 Décembre 1987, porte également sur les oxydes d'azote. Ces mesures ont permis, à partir de 1990, de stabiliser les émissions dues aux transports à 1 million de tonnes par an (16).

Le développement important du programme nucléaire a déjà permis, en France, une réduction de l'ordre de 50 % des NO_x émis par les installations de combustion entre 1980 et 1988, mais les nouvelles normes limitant les émissions de NO_x pour les grandes installations de combustion ne pourront être respectées qu'avec le recours à de nouvelles technologies de combustion.

5.2 - Programme de réduction des COV

En 1985, le gouvernement a retenu comme objectif une réduction des émissions d'hydrocarbures de 30 % en quinze ans.

5.2.1 - Réduction des COV issus des transports

Un accord est intervenu entre les ministres européens pour imposer aux véhicules neufs, à partir du 31 Décembre 1992, des normes équivalentes à celles qui sont en vigueur aux Etats-Unis en matière de rejets de COV par les gaz d'échappement.

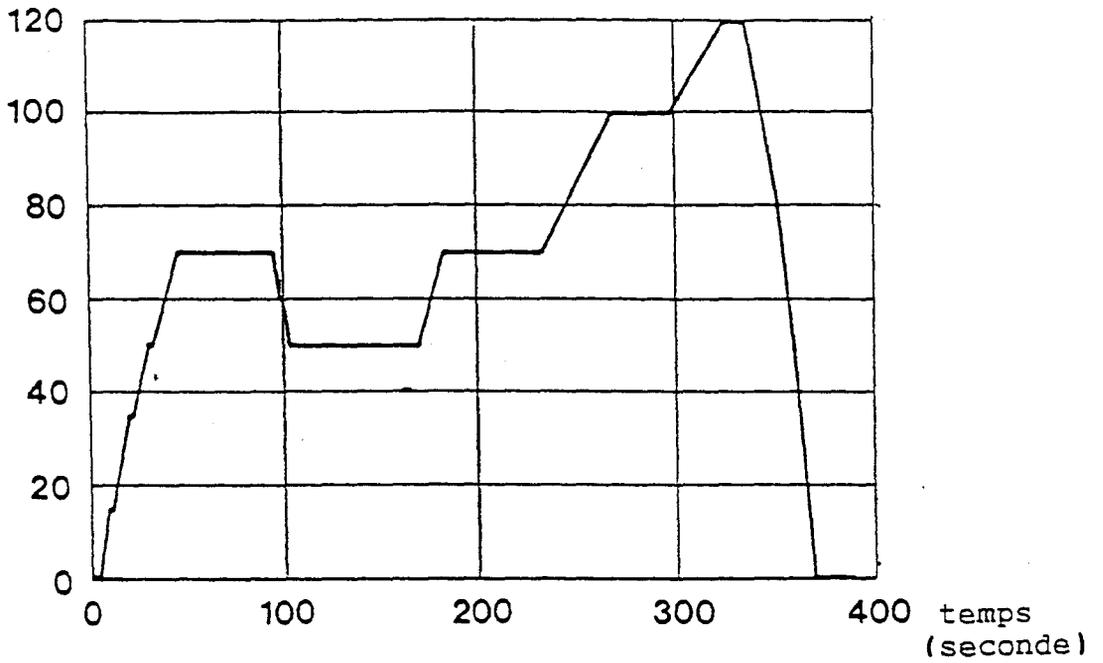
Le tableau VIII montre l'évolution des teneurs limites fixées pour l'homologation des véhicules par la CEE au cours des vingt dernières années. Ces teneurs sont exprimées en grammes par essai selon le cycle urbain européen. La figure 7 représente ce cycle, il correspond à une variation de la vitesse du véhicule pendant un temps déterminé. Il est à noter que les normes ne visaient à l'origine que les hydrocarbures alors que ce sont, à la fois, les quantités d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote émis qui sont aujourd'hui limitées.

Tableau VIII : Evolution des teneurs limites à l'homologation en oxydes d'azote (NO_x) et en hydrocarbures imbrûlés (HC) exprimées en grammes par essai selon le cycle urbain européen (39)

Directive CEE	Règlement CEE	Petites voitures (2)	Voitures moyennes (3)	Grosses voitures (4)	Date d'application
...	...	(1)	(1)	(1)	
70/220	15-00	8,4 (HC seuls)	9,4 (HC seuls)	10,1 (HC seuls)	1971/1972
74/290	15-01	7,1 (HC seuls)	8 (HC seuls)	8,6 (HC seuls)	1975/1976
77/102	15-02	7,1 (HC seuls)	8 (HC seuls)	8,6 (HC seuls)	1977/1980
		10 (NO ₂)	12 (NO ₂)	14 (NO ₂)	
78/665	15-03	6,3 (HC seuls)	7,1 (HC seuls)	7,6 (HC seuls)	1979/1981
		18,5 (NO ₂)	10,2 (NO ₂)	11,9 (NO ₂)	
83/351	15-04	19 (HC + NO _x)	20,5 (HC + NO _x)	22 (HC + NO _x)	1989/1993
88/76 (5)		15 (HC + NO _x) (dont 6 NO _x)	8 (HC + NO _x)	6,5 (HC + NO _x) (dont 3,5 NO _x)	1989/1993
89/458 (6)		5 (HC + NO _x)	5 (HC + NO _x)	5 (HC + NO _x)	1992

- (1) La valeur moyenne des émissions avant toute réglementation était comprise entre 25 et 35 g/essai.
- (2) Catégorie 750 à 850 kg : cylindrée < 1,4 l.
- (3) Catégorie 1020 à 1250 kg : cylindrée comprise entre 1,4 et 2,1.
- (4) Catégorie 1250 à 1470 kg : cylindrée > 2 l.
- (5) Accord du Luxembourg.
- (6) Dans les directives futures, les valeurs seront exprimées en g/km et le cycle d'essai sera un cycle combiné urbain - extra urbain.

vitesse
(km/h)



vitesse maximale : 120 km/h
vitesse moyenne : 66 km/h
accélération maximale : 0.83 m/s²
durée du cycle : 389 secondes
distance parcourue : 7.1 km

Figure 7 : Cycle urbain européen

Ces mesures atteindront leur plein effet lorsque l'essentiel du parc automobile correspondra aux nouvelles normes, c'est-à-dire à la fin de la décennie 1990. Les émissions du secteur des transports devraient alors diminuer d'au moins 40 % par rapport à aujourd'hui.

D'autre part, la diminution de ces émissions passe par l'utilisation de catalyseurs dans les pots d'échappement. Apparue dès 1975 aux Etats-Unis avec les premiers catalyseurs d'oxydation, cette technique a été améliorée avec l'introduction des catalyseurs à trois voies ou multifonctionnels (31 à 35).

Les pots catalytiques sont composés d'un support qui est généralement un monolithe en céramique, recouvert d'une couche d'alumine de 20 μm à 50 μm d'épaisseur, sur lequel est imprégnée la phase active composée de métaux précieux (platine, palladium) permettant l'oxydation des composés imbrûlés. Le pot catalytique est associé à une régulation du mélange air-essence (taux de richesse) disposée en amont du moteur et à une sonde à oxygène à sa sortie. Cet ensemble, représenté sur la figure 8, permet d'obtenir le fonctionnement optimal du pot.

Il est à noter que les catalyseurs sont empoisonnés par le plomb et leur emploi nécessite donc impérativement l'utilisation d'essences dépourvues de plomb. Depuis l'année 1989, les industries pétrolières françaises commercialisent ces essences, en ayant substitué le plomb tétraéthyle par des composés permettant de maintenir la valeur de l'indice d'octane nécessaire. L'indice d'octane correspond à la résistance du carburant à l'autoinflammation lors de la combustion ; l'indice d'octane 0 correspond au n-heptane, l'indice d'octane 100 est donné par l'isooctane (2,2,4-triméthylpentane). Les composés de substitution couramment employés sont des composés oxygénés (36), alcools et éthers : méthanol, éthanol, alcool t-butylque (TBA), méthyl-t-butyl-éther (MTBE), éthyl-t-butyl-éther (ETBE) qui ont des indices d'octane particulièrement élevés, supérieurs à 100.

Dans le cadre de ce travail, et en liaison avec une étude menée au laboratoire sur la composition de différentes essences, nous avons réalisé l'analyse de deux échantillons d'essence française, avec et sans plomb. Les résultats obtenus, dont les plus significatifs sont rassemblés dans le tableau IX, font apparaître des teneurs en composés aromatiques plus importantes dans les essences sans plomb.

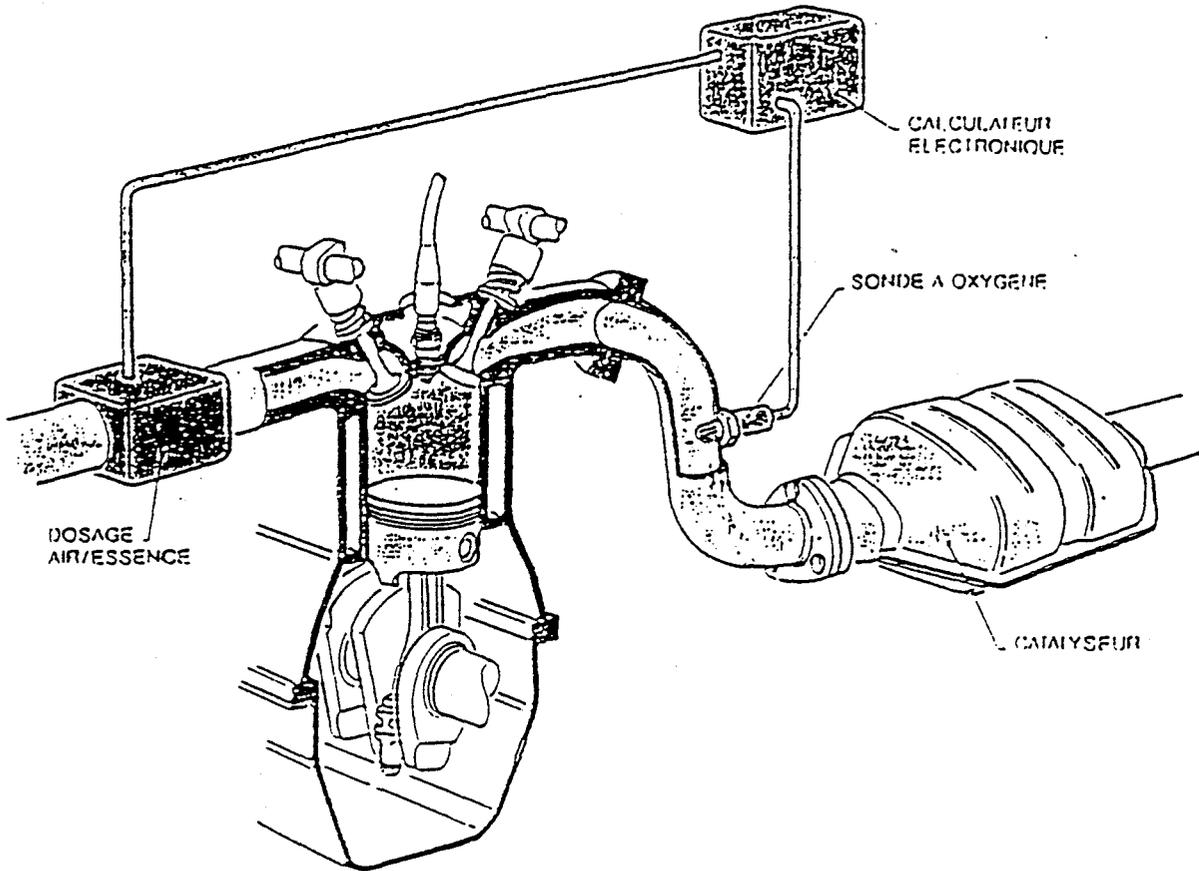


Figure 8 : Système de régulation du taux de richesse du pot catalytique

Tableau IX : Comparaison des teneurs en composés aromatiques présents dans deux essences, avec et sans plomb

	Super avec plomb (% volumique)	Super sans plomb (% volumique)	Taux d'augmentation (% volumique)
Benzène	1,93	3,85	+ 100
Toluène	1,88	9,03	+ 380
ethyl benzène	2,66	3,61	+ 35
Para xylène	4,82	5,72	+ 18
Ortho xylène	3,18	4,05	+ 27
Propyl benzène	0,95	1,52	+ 60

L'utilisation d'essence sans plomb par des voitures démunies de pots catalytiques entraîne une augmentation des émissions de composés aromatiques, composés reconnus cancérogènes, ainsi que des émissions d'aldéhydes, composés photochimiquement très réactifs, provenant des composés oxygénés. Ces émissions seront réduites par la commercialisation de véhicules munis obligatoirement de pots catalytiques.

Il faut noter que si la solution des pots catalytiques apparaît prometteuse, des problèmes subsistent néanmoins quant à leur bon fonctionnement, en particulier au démarrage lorsque le moteur est froid.

Des études approfondies ont été également réalisées pour la conception d'une voiture dont le taux d'hydrocarbures à l'émission serait proche de zéro, grâce à une réduction des pertes par évaporation (37). L'utilisation d'une cartouche contenant du charbon actif reliée à tous les événements de vapeurs d'hydrocarbures existant à bord du véhicule, permet de capter les hydrocarbures. Ainsi, les évaporations à partir du réservoir et du carburateur pendant l'arrêt du véhicule sont, dans un premier temps, adsorbées par le charbon actif et retenues à l'intérieur de la cartouche. Dans une seconde phase, le charbon actif est régénéré pendant la marche du véhicule par passage de l'air à travers la cartouche, avant d'alimenter la chambre de combustion. Un exemple d'un tel dispositif est représenté sur la figure 9. Un système équivalent est actuellement testé sur les véhicules RENAULT de haut de gamme par la Société BEREX (38).

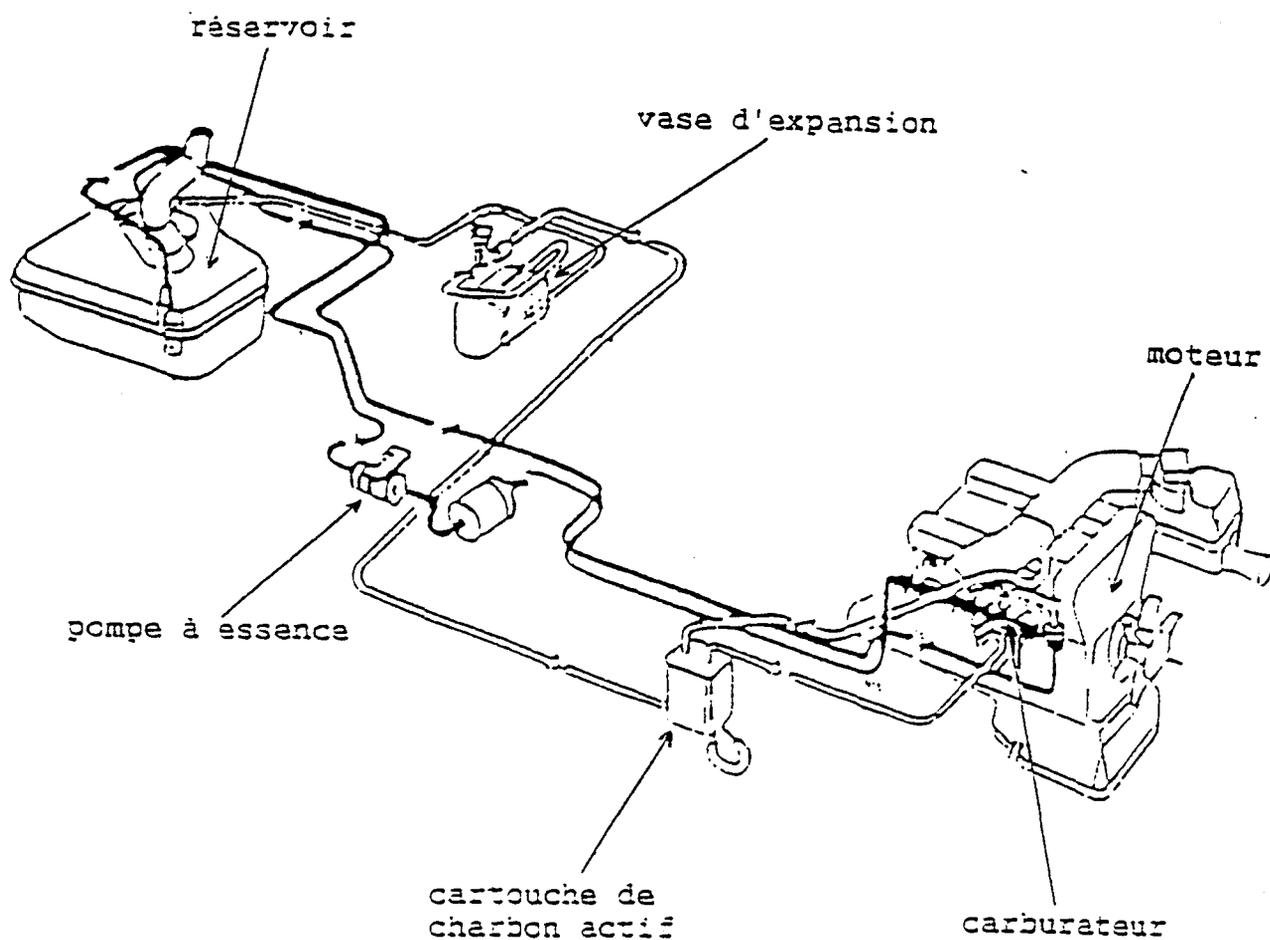


Figure 9 : Système de récupération des hydrocarbures émis par évaporation du réservoir et du carburateur d'un véhicule à moteur (37)

La solution la plus satisfaisante pour parvenir à des réductions importantes des émissions de COV consiste, sans doute, en l'utilisation de véhicules électriques. Des modèles en voie de commercialisation possèdent une autonomie d'une centaine de kilomètres, ce qui permettrait leur utilisation en zones urbaines (39). La General Motors commercialisera, vers 1995, "l'Impact" caractérisé par une autonomie de 200 km, une vitesse maximale de 160 km/h et une durée de charge de deux heures.

5.2.2 - Réduction des COV issus des activités industrielles

La France s'est fixé comme objectif de réduire ses rejets de solvants dans l'atmosphère de 25 % entre 1985 et l'an 2000. De nombreux secteurs sont concernés : la fabrication de peintures et vernis, l'industrie automobile, les imprimeries, les raffineries...

Pour diminuer les quantités de COV rejetés à l'atmosphère les procédés de fabrication ou les produits utilisés peuvent être modifiés (développement des peintures à haut extrait sec, des peintures hydrodiluables, ou des peintures en poudre), de plus des techniques d'épuration des rejets sont mises en place (rétention sur charbon actif, lavage à l'eau...).

Dans le secteur de l'industrie automobile, l'objectif à atteindre est de ne pas dépasser 10,5 kg de solvant émis par véhicule de tourisme mis en peinture. Ceci représente une diminution d'environ 25 % par rapport aux pratiques actuelles.

L'imprimerie rejette chaque année 28000 tonnes de solvant dans l'atmosphère; actuellement, la plus grande partie de ces composés est détruite par incinération thermique ou catalytique.

L'aménagement de réservoirs à toits flottants en remplacement des réservoirs à toits fixes permettrait de réduire de 17 % les émissions actuelles lors du stockage des produits pétroliers.

6 - IMPACT DE LA POLLUTION PHOTOCHIMIQUE SUR L'HOMME ET SON ENVIRONNEMENT

6.1 - Effets sur la santé humaine

Les niveaux élevés de pollution atmosphérique dans les centres urbains ou industriels sont particulièrement dangereux pour les personnes souffrant de maladies chroniques (asthme...), les enfants et les personnes âgées.

Les oxydes d'azote entraînent l'irritation des petits conduits respiratoires et des alvéoles pulmonaires.

Les COV émis dans l'atmosphère peuvent avoir des effets sur la santé humaine. Ces effets peuvent être liés aux substances elles-mêmes ou à leurs produits de transformation. Il existe peu de données sur l'exposition des populations aux substances organiques. Les alcanes, alcènes et alcynes sont des composés en général peu toxiques. Les hydrocarbures aromatiques irritent les yeux, certains sont cancérigènes. Le risque de leucémie lié au benzène est bien connu.

Les effets toxiques de l'ozone et des oxydants photochimiques se manifestent surtout à court terme par une irritation de l'appareil respiratoire et une irritation des yeux (40). Des concentrations atmosphériques supérieures à 0,5 ppm suffisent pour diminuer la capacité respiratoire. Ces polluants peuvent provoquer, à long terme, des maladies graves telles que le cancer.

Des études épidémiologiques sur des populations vivant ou travaillant dans des lieux différents permettent, par une approche statistique, d'établir des relations entre activité et mortalité ou maladies graves (41 et 42). Mais il est toujours difficile de conclure à partir de telles études en raison du nombre important de facteurs (tabac, conditions de travail...) pouvant avoir les mêmes incidences sur l'appareil respiratoire. Il apparaît néanmoins que pour une même population, fumeurs par exemple, le risque de cancer du poumon est plus élevé pour les personnes vivant en centre ville que pour celles habitant la campagne.

6.2 - Effets sur l'environnement

Depuis une dizaine d'années en France et, essentiellement, dans les Vosges, est apparu le phénomène de dépérissement des résineux. Les symptômes observés sont la défoliation, le jaunissement, le rougissement et enfin la mort totale de l'arbre. Un programme d'étude : "DEFORPA", mis en place en 1985, étudie les relations de cause à effet entre pollution et dépérissement. S'il n'est pas encore possible d'apporter des conclusions définitives, cette étude (43) fait néanmoins apparaître que les oxydants photochimiques interviennent dans ce phénomène en plus de celui dit des "pluies acides".

L'acidification des précipitations fut observée aux Etats Unis et en Europe au cours de l'année 1950 à la suite des modifications de l'activité biologique des lacs Nord américains et scandinaves. Depuis lors, ce phénomène s'est largement répandu et fait l'objet d'une surveillance attentive grâce aux réseaux européen EMEP (European Monitoring for Evaluation of Pollutants) et français MERA (MEsures des Retombés Atmosphériques). La pollution acide est essentiellement due au dioxyde de soufre, aux oxydes d'azote et aux composés chlorés. Ces composés retombent sur le sol sous forme de dépôts secs, et sont également transformés en sulfates, nitrates et chlorures que l'on retrouve dans les précipitations (44).

6.3 - Effets sur les matériaux

L'ozone, par son pouvoir oxydant très fort, accélère la détérioration des matériaux d'origine organique. Il peut couper, au niveau des doubles liaisons, les chaînes de polymères tels que le caoutchouc naturel ou le polybutadiène (45). La structure polymérisée des peintures est également altérée par l'ozone.

En ville, les oeuvres d'art et les monuments historiques subissent des dégradations qu'il faut attribuer aux pluies acides qui solubilisent les carbonates, constituants des pierres, et aux particules noircissant les parois superficielles (46), mais les oxydants photochimiques ne sont, sans doute, là encore, pas complètement neutres.

7 - MOYENS D'ETUDE DE LA POLLUTION PHOTOCHIMIQUE

De nombreux travaux portent sur l'étude physicochimique de la troposphère. L'amélioration des moyens en informatique a permis le développement de modèles sophistiqués de simulation des transformations se produisant dans l'atmosphère, ce qui permet une approche théorique des phénomènes complexes qui se produisent.

L'utilisation de réacteurs ou chambres de simulation permet d'améliorer la connaissance de la réactivité des constituants individuellement ou en synergie avec d'autres polluants et de définir des processus chimiques rendant compte des expériences.

L'utilisation de modèles mathématiques permet de tenir compte des phénomènes physiques rencontrés dans l'atmosphère, tels que les variations de champs de vent ou les variations de l'intensité du rayonnement solaire qui peuvent agir sur la transformation des composés, donc sur la formation des oxydants photochimiques.

Ces moyens d'études contribuent sans aucun doute à la compréhension des phénomènes de formation ou de dégradation de certains polluants. Le modèle idéal est celui qui permettra de prévoir, sans grand risque d'erreur, les épisodes de formation de smog à partir des résultats de la surveillance de la qualité de l'air et des conditions météorologiques.

7.1 - Les réacteurs photochimiques

7.1.1 - Utilisation des chambres de simulation

Les chambres de simulation sont utilisées pour étudier les réactions photochimiques conduisant à la formation de smog à partir de l'irradiation UV d'un mélange d'un ou de plusieurs hydrocarbures et d'oxydes d'azote introduits préalablement dans l'enceinte. L'apparition ou la disparition des constituants sont suivies au cours du temps par analyse des gaz.

Si de nombreux travaux existent dans ce domaine (47 à 50), il apparaît néanmoins que des études complémentaires sont à réaliser afin de définir parfaitement la dégradation des COV en présence de plusieurs polluants (SO₂, particules...) afin de se rapprocher des conditions de l'atmosphère réelle.

7.1.2 - Description d'une enceinte photochimique

Les réacteurs photochimiques ont, en général, des volumes de plusieurs mètres cubes. Les parois de ces réacteurs sont généralement en téflon, en midlar ou en quartz (51 à 53), matériaux relativement transparents aux ultra-violets. Un choix judicieux des dimensions du réacteur et du type de matériau limite les effets de parois : adsorption et réactions catalytiques. La qualité d'une chambre est évaluée par son rapport volume-surface et par le taux de disparition des composés en l'absence de réactions chimiques.

La réalisation d'une chambre de plusieurs mètres cubes en quartz (matériau le plus inerte) est difficile en raison de sa fragilité et de son coût. Beaucoup de chambres de simulation utilisées sont de grands sacs déformables en téflon ou encore constituées de plexiglass recouvert intérieurement d'un film de midlar (54).

Il est nécessaire de tenir compte de plusieurs paramètres pour la conception d'une chambre de simulation : l'introduction des polluants, l'agitation interne afin d'homogénéiser les polluants, les conditions de l'irradiation UV, le prélèvement des produits de réactions.

7.2 - Les modèles mathématiques

7.2.1 - Utilité des modèles mathématiques

Les polluants émis dans l'atmosphère sont soumis à un ensemble complexe de phénomènes chimiques et physiques. La prise en considération de l'ensemble de ces processus, régissant le réacteur "atmosphère", ne peut être effectuée qu'à l'aide de modèles mathématiques.

L'emploi de simulateurs numériques permet d'étudier l'influence des différents paramètres physicochimiques sur la formation de l'ozone et des autres oxydants. Les principaux paramètres intervenant sont:

- la composition qualitative et quantitative des polluants présents,
- les mécanismes chimiques considérés,
- les phénomènes météorologiques tels que les variations du champ de vent, la hauteur de la couche de mélange, la température,
- les phénomènes de dilution,
- les variations de l'intensité du rayonnement solaire.

Il existe une grande variété de modèles décrivant les relations entre les émissions de polluants primaires et la formation de polluants secondaires. Elle s'étend du modèle le plus simple basé essentiellement sur des observations statistiques des polluants de l'air ambiant (55), aux modèles plus complexes qui tiennent compte des émissions de précurseurs, de la météorologie et des mécanismes chimiques de réactions (56 à 66).

Un modèle est fiable s'il est représentatif de la réalité à l'échelle locale, régionale ou nationale (67). Le modèle permet généralement de suivre l'évolution des polluants au cours d'une journée lorsqu'on l'a initié à partir des valeurs observées avant le début de l'activité photochimique. Pour pouvoir attribuer un degré de fiabilité au calcul, le modèle devra être validé dans des conditions et des situations aussi variées que possible, en comparant les mesures réelles en atmosphère libre et les résultats de simulations. Si cette validation s'avère correcte, le modèle doit permettre d'évaluer l'incidence de chacun des paramètres sur la concentration en oxydants formés.

Aucun crédit ne pourra être accordé aux résultats obtenus par calcul si l'on ne dispose pas de données d'entrée, donc de mesures des différents paramètres, de bonne qualité. Les méthodes analytiques employées sont donc une des bases importantes de ce type d'études.

7.2.2 - Résumé des différentes étapes nécessaires à l'utilisation d'un modèle

- * Première étape : conception du modèle.
- * Seconde étape : validation du modèle, comparaison des résultats du calcul et des mesures réelles.
- * Troisième étape : application du modèle au site étudié.
- * Quatrième étape : prédiction de l'influence des réductions des précurseurs émis sur la concentration des polluants secondaires.
- * Cinquième étape : choix d'une stratégie de lutte contre la pollution atmosphérique du site, proposition de réduction des émissions en cas de conditions météorologiques pouvant engendrer un épisode de smog.

7.2.3 - Les principaux modèles existants

Les modèles utilisés peuvent être de conception très différente, les deux principaux types étant les modèles eulérien et lagrangien. De plus, pour chacun de ces types, ils peuvent différer entre eux selon le degré de complexité du mécanisme chimique qu'ils considèrent, les conditions de la prise en compte des sources d'émissions et de la météorologie ou les algorithmes de calcul utilisés.

Les modèles eulériens partagent l'espace à étudier en une grille à mailles régulières repérées dans un système de coordonnées fixe. Un élément de cette grille peut couvrir une région de deux à dix kilomètres de large sur une hauteur allant de quelques centaines de mètres à deux kilomètres environ. L'évolution de la concentration d'un polluant est calculée dans chacun des volumes élémentaires de la grille.

La complexité de ce type de modèle nécessite de nombreuses données d'entrée souvent difficiles à obtenir. En Europe, une version dénommée PHOXA, est développée conjointement par les Pays-Bas et l'Allemagne (70); ce modèle a pour objet de décrire les phénomènes de transport et de transformation des polluants à l'échelle de ces pays.

Les modèles lagrangiens, plus simples du point de vue de la représentation des phénomènes physiques et dans leur conception, sont plus adaptés à des problèmes de pollution locale ou régionale. Ils sont utilisés dans l'étude de panaches urbains ou industriels et considèrent un volume cylindrique de hauteur variable égale à la hauteur de mélange et se déplaçant suivant les champs de vent. Lors de son passage au-dessus des sources réparties sur le sol, cette parcelle se charge de polluants soumis ensuite à l'action du rayonnement solaire. La trajectoire suivie par la masse d'air ainsi considérée est déterminée, soit par des réseaux météorologiques fixes au sol, soit par des véhicules laboratoires équipés d'analyseurs et de capteurs météorologiques. De telles applications de suivi de trajectoire et de modélisation ont été réalisées par notre équipe, en France dans le Nord - Pas de Calais, les Vosges et en Provence (71 à 73).

Les mécanismes des modèles récents tiennent compte, non seulement de la teneur en hydrocarbures totaux non méthaniques, mais aussi de leur réactivité. Il est alors nécessaire de classer les hydrocarbures suivant leur réactivité (paraffines, oléfines, aromatiques...). Le tableau X regroupe les réactions du mécanisme chimique condensé "Carbon Bond MX" où les hydrocarbures sont répartis en huit familles de réactivités différentes en fonction de leur structure : oléfines (OLE), paraffines (PAR), toluène (TOL), xylène (XYL), formaldéhyde (FORM), autres aldéhydes (ALD2), éthylène (ETH) et non réactifs (NR).

Tableau X : Mécanisme chimique condensé "Carbon Bond MX"

REACTION		CONSTANTE DE VITESSE à 298K(ppm-1 min-1)		E act *K	REACTION		CONSTANTE DE VITESSE à 298K(ppm-1 min-1)		Eact/R *K		
NO2	---->	NO	+ O (3P)	1.00	*	PAN	---->	C2O3	+ NO2	0.022	14000.
O (3P)	---->	O3		4.44E+6	**	C2O3	+ NO2			9600	
O3	+ NO	NO2		26.64		MEO	+ NO	MNIT		4.44E+4	-200.
NO2	+ O3	NO3		4.74E-2	2450.	ME02	+ NO	MEO + NO2		1.10E+4	-180.
NO2	+ O(3P)	NO		13800.		MPNA		ME02 + NO2		92.	10400.
O3	+ OH	HO2		100.	940.	HO2	+ ALD2	ME02 + HCHO		5.0	
O3	+ HO2	OH		3.0	580.	ME02	+ NO2	MPNA		6000.	-735.
NO2	+ OH	HNO3		16300.	-560.	O	+ PAR	XO2 + HO2+ .7 AONE -1.7 PAR			
CO	+ OH	HO2		400.		KET		.3 ALD2		1.0E+4	
NO	+ NO	2 NO2		1.52E-4	-530.	TLA	+ OH	C2O3+ALD2+ HO2+XO2 -3 PAR		3.0E-4	*
NO3	+ NO	2 NO2		2.81E+4	-250.	XYL	+ OH	XO2 + PHO + 2 PAR		2.0E+4.	
NO3	+ NO2	NO	+ NO2	0.59	1231.			HO2 + .72 XO2 + .67 GLY			
HO2	+ NO	NO2	+ OH	12300.	-240.	.28 PHEN + 1.33MGLY + .56 PAR+ .06 TLA				3.60E+4	
2 HO2	---->	H2O2		4.144E+3	-1150.	MGLY	+ OH	XO2 + C2O3		2.6E+4	
2 HO2+ H2O	---->	H2O2		2.181E-1	-5800.	GLY	+ OH	2 CO		1.5E+4	
PAR	+ OH	.92XO2 + .067 XO2N + .13HO2 + .13 ALD2 - .13PAR + .79ROR		1150.		MGLY		C2O3 + HO2 + CO		9.64	*
OLE	+ O	.95 ALD2 + .30 HO2+ .15 XO2				PHO	+ NO2			2.0E+4	
OLE	+ OH	.35PAR + .15CO + .05MEO2 + .05 C2O3		5920	324.	PHEN	+ NO3	PHO + HNO3		1.4E+4	
OLE	+ O3	ME02 + ALD2 - PAR		42000.	-537.	OH	+ AONE	NO2 + FORM + C2O3		580.	
ETH	+ O	.5 ALD2 + .516FORM+ .3MCRG + .08 OH + .212CO + .136HO2 -PAR		1080	800.	AONE		ME02 + C2O3		4.0E-5	*
ETH	+ OH	ME02 + HO2 + CO		1080	800.	FORM	+ HO2	FROX		1.48E+1	
ETH	+ O3	ME02 + FORM		12000.	-382.	TOL	+ OH	HO2 + .64XO2 + 1.13 GLY		9.75E+3	
XO2	+ NO	FORM + .13HO2 + .37CO+ .37CRIG		2.7E-3	2840.	NO3	+ OLE	.56MGLY + .36PHEN + .36PAR + .077 BZA		11.4	
FROX	+ NO	NO2		12000.		KET	+ D	.91XO2 + .91 HO2 + .09XO2N		1.0E+4	
FROX	+ NO	NO2 + HO2		10400.		ROR	+ NO2	C2O3 - PAR		2200	
C2O3	+ NO	HO2 + FORM		900.		ROR		ALD2 + D - PAR		9.0E+4	7000.
O	+ NO	NO2 + XO2+ HO2 + FORM		1.65E+4	-250.	ROR		.38 KET + .62 AONE + .38HO2		3.9E+5	
NO2	+ O	NO2		3.12E+3	-411.	OH		- 1.24 PAR + .62 D		2.1E+1	
PB2N		NO3		2.32E+3	-600.	2 C2O3		ME02		3.7E+3	
B2O2	+ NO	B2O2 + NO2		2.2E-2	14000.	C2O3	+ NO2	2 ME02 +		9000.	-250.
B2O2	+ NO2	XO2 + PHO + CO + NO2		3700.		ALD2		PAN		1.11	*
OH	+ FORM	PB2N		2500.		ALD2	+ NO3	ME02 + HO2 + CO		3.7	
FORM		HO2 + CO		1.5E+4	*	ALD2	+ OH	C2O3 + HNO3		2.4E+4	-250.
FORM		2. HO2 + CO		1.10	*	ALD2	+ O	C2O3 + OH		6.36E+2	986.
FORM	+ O	CO		1.06	*	OH	+ H2O2	HO2		2.52E+3	187.
FORM	+ NO3	OH + HO2 + CO		2.37E+2	1550.	H2O2		2 OH		1.4E-3	*
2 XO2	---->	HO2 + CO + HNO3		0.931		OH	+ BZA	B2O2		20000.	
HO2	+ NO2			2000	-1300.	PNA		HO2 + NO2		5.115E+0	1.042E+4
OH	+ HNO3	PNA		1.63E+3	-617.	N2O5		2 HNO3		0.038	
2 HNO2	---->	NO3		1.92E+2	-778.	NO3	+ NO2	N2O5		1.78E+3	60.
HNO2	+ OH	NO + NO2		1.5E-5		NO3		.85NO2 + .85 O + .15 NO		3.06E+1	*
HNO2		NO2		9.77E+3		O3	+ HO2	OH		3.00	580.
NO	+ OH	NO	+ OH	0.18	*	O1D		2 OH		6.59E+9	
NO	+ NO2	HNO2		9.77E+3	-427.	O1D		O		4.29E+10	-100.
N2O5	---->	2 HNO2		3.2E-7		O3		O1D		1.16	*
MEO	+ NO	NO3	+ NO2	3.12	1.084E+4	O3		O		4.2E-2	*
MEO	+ NO2	FORM + HO2 + NO		1.92E+3		ME02	+ HO2			8900.	-1300.
MEO		MEN3		2.22E+4		CRIG	+ NO	FORM + NO2		1.0E+4	
MEO	+ OH	FORM + HO2		3.76E+5	1313.	CRIG	+ NO2	FORM + NO3		1.0E+3	
MNIT	+ OH	FORM + NO2		2.22E+3	360.	CRIG				120.	
2 ME02	---->	FORM + NO		2.37E+3	340.	CRIG	+ FORM			30.	
ME02	+ C2O3	MEO + NO		3.0E-1	*	CRIG	+ ALD2			30.	
GLY		0.7 MEO + .65 FORM		503.	-220.	MCRG	+ NO	ALD2 + NO2		1.0E+4	
XO2	+ HO2	MEO + ME02		4400.		MCRG	+ NO2	ALD2 + NO3		1.0E+3	
OH		1.79 CO + .21 FORM + .19 HO2		7.5E-3	*	MCRG				120.	
NR				1.0E+4		MCRG	+ FORM			30.	
		HO2		88.		MCRG	+ ALD2			30.	
		NR		1.00		BZA				4.0E-3	*

* facteur multiplicatif de la constante de vitesse déjà entrée dans le programme

Très souvent, ces modèles de dispersion sont utilisés pour estimer les réductions des précurseurs à envisager afin d'abaisser les niveaux d'ozone (68 et 69). Le développement croissant des moyens de calcul permet d'envisager la conception de modèles de simulation qui tiennent compte de la réactivité de chacun des composés hydrocarbonés présents dans l'atmosphère étudiée, ceci implique la nécessité de disposer de méthodes analytiques fines permettant d'atteindre l'ensemble des polluants et des COV en particulier.

8 - MESURE DES HYDROCARBURES ET DES OXYDES D'AZOTE DANS L'AIR

Depuis une trentaine d'années, plusieurs réseaux de surveillance de la qualité de l'air ont été mis en place dans les principales agglomérations françaises. Ces réseaux sont gérés par des associations locales regroupant les industries, les collectivités locales et l'état. Ce sont ainsi environ 1000 stations qui surveillent les niveaux de pollution, essentiellement en ville et à proximité des zones industrielles, les paramètres mesurés étant l'acidité forte, le taux de poussières en suspension, le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote, l'ozone, les hydrocarbures, le plomb, et les autres métaux lourds....

L'apparition en France, depuis 1983, du phénomène de dépérissement forestier a rendu nécessaire le développement de dispositifs de surveillance de la qualité de l'air axés sur la mesure des polluants impliqués dans ces effets (retombées acides, polluants photooxydants et leurs précurseurs).

Les stations de mesure des réseaux EMEP et MERA permettent de suivre l'acidité des pluies, grâce à des collecteurs automatisés en vue de l'analyse journalière des eaux de pluie . La pollution photooxydante est contrôlée à l'aide d'analyseurs d'ozone, associés, dans certain cas, à des analyseurs d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures totaux et non méthaniques.

Le tableau XI indique les ordres de grandeur des niveaux de pollution mesurés en ville et dans des sites ruraux (17).

Tableau XI : Taux de pollution moyens mesurés en ville et en campagne (17)

	Ville ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Campagne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Maxima horaires dans les conditions les plus défavorables (smog, embouteillages...)
Oxydes d'azote	30 à 80	15 à 30	$> 1 \text{ mg}/\text{m}^3$
Hydrocarbures non méthaniques	1200 à 5000	50 à 100	1 à 60 mg/m^3
Ozone	20 à 60	30 à 70	Plusieurs centaines de $\mu\text{g}/\text{m}^3$

9 - La directive ozone: nécessité de mesurer les COV

La Commission des Communautés Européennes travaille actuellement à l'élaboration d'une directive qui fixera des seuils de concentration en ozone à ne pas dépasser pour protéger la santé des hommes et la végétation. Ce polluant sera donc mesuré par les différents réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Compte tenu du processus de sa formation, parallèlement, des analyses seront également à effectuer pour déterminer les teneurs en polluants qui sont ses précurseurs parmi lesquels, les COV.

Qu'il s'agisse donc de surveiller la qualité de l'air, en sites ruraux, urbains ou industriels, ou bien en vue d'étudier le processus de formation de l'ozone et des oxydants photochimiques en utilisant, par exemple, les modèles mathématiques, il apparaît nécessaire de disposer d'une méthode de prélèvement et d'analyse des différents COV présents dans l'atmosphère.

CHAPITRE II

LES DIFFERENTES METHODES D'ANALYSE DES COMPOSES ORGANIQUEES VOLATILS ATMOSPHERIQUES : MISE EN EVIDENCE ET QUANTIFICATION

Dans le but de connaître parfaitement le rôle des COV dans les processus atmosphériques, en utilisant des chambres de simulation ou des modèles mathématiques, il est nécessaire de disposer d'une méthode fiable de mesure des teneurs en hydrocarbures.

Cette méthode d'analyse doit permettre de suivre l'évolution des différents composés hydrocarbonés dans une atmosphère synthétique ou réelle, afin de déterminer leur vitesse de dégradation et donc leur réactivité vis-à-vis de la formation des polluants secondaires.

1 - DETERMINATION DES TENEURS EN HYDROCARBURES TOTAUX ET NON METHANIQUEES

Quelques stations des réseaux de surveillance de la qualité de l'air sont équipées d'appareils de mesure des hydrocarbures totaux (HCT) et non méthaniques (HCNM) (75). Cet appareil détermine un indice de pollution relatif aux composés organiques en phase gazeuse. La méthode d'analyse utilisée, normalisée par l'Association Française de Normalisation (76), est basée sur l'ionisation des hydrocarbures gazeux dans la flamme d'un détecteur (détecteur à ionisation de flamme noté FID). Un échantillon de quelques millilitres d'air est envoyé dans ce détecteur, le signal obtenu correspond à l'ensemble des COV, méthane compris, présents dans ce prélèvement.

Le méthane est l'hydrocarbure gazeux le plus répandu dans l'atmosphère, sa concentration naturelle varie de 800 à 1100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (22). Les teneurs moyennes en HCT d'une atmosphère polluée sont de l'ordre de 1300 à 1800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, la concentration du méthane est donc prédominante lorsque l'on mesure les HCT. Si le méthane contribue au phénomène de l'effet de serre, sa réactivité photochimique est, en revanche, très faible.

La mesure des HCNM permet donc de différencier le méthane des autres hydrocarbures. La technique employée pour cette mesure consiste à faire passer l'échantillon sur une cartouche de charbon actif qui, placée en amont du brûleur de l'analyseur, retient les hydrocarbures autres que le méthane. L'analyseur fonctionne alors en séquences successives de deux minutes, au cours desquelles ont lieu la mesure des hydrocarbures totaux puis celle du méthane, la teneur en composés non méthaniques est obtenue par différence entre ces deux mesures (77).

Cette technique de mesures des HCT et HCNM est simple à mettre en oeuvre, automatique, le coût de l'appareillage est modéré, cependant les informations obtenues sont insuffisantes pour l'étude du rôle des différents COV sur la formation de l'ozone.

2 - ANALYSE SPECIFIQUE DES HYDROCARBURES

Pour parvenir à identifier puis à quantifier les quelque 200 à 300 composés différents constituant les COV d'une atmosphère polluée, des moyens plus importants sont indispensables. Les trois étapes importantes sont alors:

- le prélèvement d'un volume connu de l'atmosphère à étudier,
- la séparation des différents composés présents par chromatographie en phase gazeuse,
- l'identification et la quantification à l'aide des détecteurs classiques ou de couplages chromatographe/spectromètres.

2.1 - Les enceintes de prélèvement

Le prélèvement, dans une enceinte, de quelques litres d'air permet un échantillonnage rapide et facile de l'atmosphère sur le site.

Les enceintes utilisées pour les prélèvements peuvent être rigides ou déformables, dans ce dernier cas il s'agit de ballons de baudruche ou de sacs en plastique souple recouverts intérieurement d'un matériau inerte (tedlar, téflon). L'utilisation d'une pompe est dans ce cas nécessaire pour prélever l'air et le stocker dans le sac. Les enceintes non déformables en verre ou en métal (canisters) permettent d'échantillonner l'air sans utiliser de pompe sur le terrain, le vide ayant été réalisé préalablement en laboratoire.

Les canisters en aluminium, dont les surfaces internes ont subi un traitement de polissage et de désactivation électrostatique, sont actuellement employés dans le cadre de l'analyse des COV à bas point d'ébullition composés de deux à cinq atomes de carbone (78 et 79). Il est à noter que les canisters largement utilisés dans les pays d'Europe du Nord (80), au Canada et aux Etats Unis, sont encore peu employés en France.

Il est à noter que la conservation de l'échantillon dans les enceintes est incertaine du fait des effets de parois (adsorption, réactions chimiques) qui rendent le procédé inapplicable pour les produits de faible tension de vapeur ou pour les composés polaires, surtout à faibles concentrations.

Ces méthodes de prélèvement simples à mettre en oeuvre nécessitent néanmoins une concentration des hydrocarbures, généralement réalisée au laboratoire, avant d'effectuer l'analyse proprement dite.

2.2 - Les méthodes de prélèvement avec concentration

Les seuils de détection des appareils analytiques actuels n'étant pas suffisamment bas pour doser certains composés présents dans une atmosphère moyennement polluée, il est nécessaire de passer par une phase de concentration des COV avant leur analyse, étape dite de préconcentration. Cette opération est pratiquée directement sur le site ou en laboratoire lorsque le prélèvement a été effectué dans une enceinte.

Il existe trois méthodes de préconcentration des polluants atmosphériques (81) :

- l'absorption dans un liquide,
- le piégeage cryogénique,
- l'adsorption sur un solide.

Pour qu'une préconcentration puisse être exploitée, elle doit respecter plusieurs critères :

- la quantité de produit piégé doit être suffisante pour être détectée à l'aide des moyens analytiques du laboratoire,
- les produits piégés ne doivent pas subir de modifications entre l'instant de leur prélèvement et l'instant de l'analyse,
- les composés doivent être retenus puis restitués quantitativement.

2.2.1 - Absorption dans un liquide

Cette technique consiste à faire barboter l'air à analyser dans un ou plusieurs flacons en série dans lesquels est placée une solution absorbante. L'absorption des hydrocarbures peut être physique, par solvatation, ou chimique, par réaction entre, par exemple, les aldéhydes et le 2,4 DNPH (dinitrophénylhydrazine) (110).

Les solvants les plus utilisés pour piéger les hydrocarbures sont le disulfure de carbone (CS_2) et le tétrachlorure de carbone (CCl_4). Leur capacité absorbante est importante, cependant leur évaporation lors du barbotage entraîne une dégradation du système de prélèvement, pompe essentiellement. Un autre inconvénient majeur de ce type de préconcentration réside dans le fait que les hydrocarbures piégés sont dilués dans le solvant, ce qui entraîne une augmentation de leur limite de détection (105).

2.2.2 - Piégeage cryogénique

Cette technique utilise le piégeage des COV par simple condensation à basse température. Dans ce cas, l'échantillon passe à travers un tube vide refroidi par de l'azote liquide ou tout autre réfrigérant permettant d'obtenir une température inférieure à $- 50^{\circ}\text{C}$. Les hydrocarbures piégés par condensation sont ensuite vaporisés par chauffage et entraînés vers le chromatographe.

L'inconvénient de cette méthode réside dans le fait que l'eau, constamment présente dans l'atmosphère, est également piégée sous forme de glace qui peut obstruer le système de prélèvement. La présence d'eau peut être également gênante pour certains appareils analytiques utilisant un piégeage cryogénique des composés en tête de colonne chromatographique.

Enfin, sur le plan pratique, l'emploi d'un réfrigérant lors d'un prélèvement sur le terrain entraîne des contraintes de stockage, d'approvisionnement et d'encombrement non négligeables.

2.2.3 - Prélèvement statique sur badges

Les échantillonneurs passifs, dont le principe est basé sur la diffusion naturelle de l'air à analyser sur un support sont essentiellement utilisés pour apprécier les concentrations des polluants dans l'air des lieux de travail. Ils offrent, en effet, les avantages d'être légers et de ne pas nécessiter de pompe de prélèvement, ils peuvent donc être portés sans gêne par un employé à son poste de travail.

Les systèmes proposés utilisent soit l'adsorption sur un support solide (en général le charbon actif), soit l'absorption par une solution. La concentration des polluants dans l'air est déterminée en tenant compte des caractéristiques géométriques du badge et des valeurs des coefficients de diffusion propres à chaque composé (82 et 83). La durée de prélèvement doit être de plusieurs heures afin d'atteindre des concentrations mesurables. Cette technique ne peut donc être employée pour effectuer un prélèvement ponctuel. Les autres inconvénients de cette méthode sont, évidemment, sa non sélectivité et son seuil de détection élevé.

2.2.4 - Adsorption sur supports solides

C'est sans doute une des méthodes les plus employées pour atteindre un maximum de composés organiques volatils présents dans l'atmosphère même à l'état de trace. Un tube en inox ou en verre est rempli d'un adsorbant solide dont le but est de retenir à température ambiante ou subambiante (84 et 85), les composés hydrocarbonés présents dans l'air échantillonné. Les adsorbants sont répartis en trois classes (86) :

- classe 1 : les polymères poreux (porapack, chromosorb, XAD, tenax),
- classe 2 : les adsorbants carbonés (charbon actif, carbotrap, carbosieve),
- classe 3 : les tamis moléculaires ou assimilés (silicagel, alumine, carbosieve).

Un des avantages de cette technique est sa facilité d'emploi, la ligne de prélèvement est simplement constituée d'un tube contenant le support solide (appelé cartouche de prélèvement), d'une pompe et d'un compteur volumétrique.

Parmi les adsorbants solides, trois ont été ou sont principalement employés : le gel de silice, le tenax et le charbon actif.

Le gel de silice retient préférentiellement les composés polaires : alcools, esters, cétones, amines (87 et 88).

Le tenax, largement employé dans les années 1980 (89 à 92), est un polymère poreux à base d'oxyde de phényl, la structure du tenax est représentée sur la figure 10. Il présente une bonne affinité pour les hydrocarbures comportant plus de cinq atomes de carbone, le piégeage des composés plus légers ne peut être effectué que par refroidissement de l'adsorbant à l'azote liquide. De plus, le tenax présente l'inconvénient de se dégrader lors de son chauffage, nécessaire à la désorption des composés retenus, en donnant des dérivés benzéniques (93).

Le charbon actif peut avoir différentes origines et donc des structures physico-chimiques variables, il est largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des composés organiques. Le plus employé est obtenu par calcination de noix de coco. Le charbon actif est surtout utilisé pour piéger des composés ayant plus de cinq atomes de carbone. Cet adsorbant convient bien au piégeage des hydrocarbures à l'émission, où les concentrations sont supérieures à la partie par million (ppm).

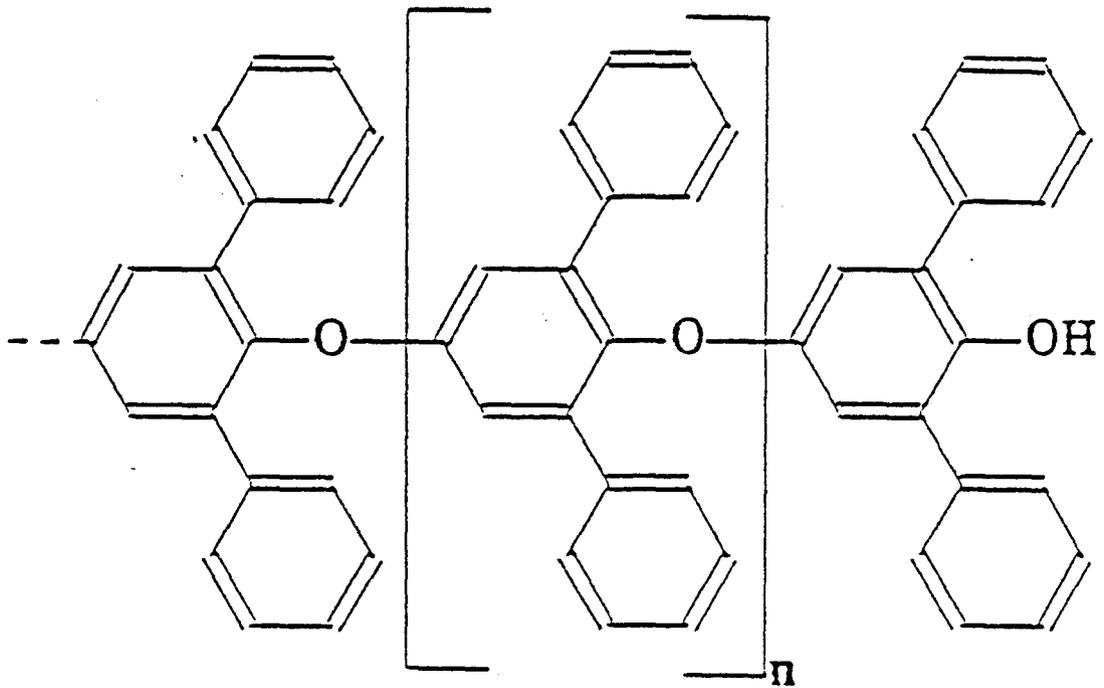


Figure 10 : Structure du Tenax (2,6-diphényl p-phénylène oxyde)

Des dérivés du charbon actif, à structures plus complexes, tels que le carbotrap et le carbosieve, sur lesquels nous reviendrons, sont employés pour l'analyse des traces d'hydrocarbures dans l'environnement (94 à 97).

2.3 - Volume de prélèvement

La masse d'hydrocarbures adsorbés sur un support solide doit être supérieure aux seuils de détection analytique mais le volume d'air prélevé doit être inférieur au "volume de perçage" du composé le moins retenu (102).

En effet, une cartouche de prélèvement remplie d'un adsorbant se comporte comme une colonne de chromatographie de très faible résolution. Pendant la durée du prélèvement, les hydrocarbures vont migrer à travers la cartouche en étant retenus plus ou moins longtemps. Le volume de perçage (V_p) d'un composé donné correspond au volume d'air ou de gaz nécessaire pour faire migrer ce produit d'une extrémité à l'autre de la cartouche de prélèvement. Il peut être défini par la relation suivante :

$$V_p = Q \times T_p$$

Q est le débit de balayage du mélange gazeux à travers le lit d'adsorbant; T_p est le temps nécessaire à l'apparition, sur le chromatogramme, d'une fraction (1 à 15 %) du signal maximum obtenu pour le composé étudié (81, 98 à 101). Il est important de ne pas confondre T_p avec le temps de rétention T_r du composé.

Il est possible de déterminer expérimentalement le volume de perçage d'un composé A à travers un adsorbant donné (91 et 103) en connectant une cartouche de prélèvement au détecteur à ionisation de flamme d'un chromatographe en phase gazeuse. L'injection du composé A peut être ponctuelle comme en chromatographie classique, ou continue ; dans ce cas, le gaz vecteur est un gaz étalon contenant le composé A à une teneur connue. La figure 11 représente les profils d'élution d'un composé injecté ponctuellement ou en continu (104), l'intensité du signal délivré par le détecteur passe par un maximum lorsque le composé est injecté brièvement (chromatographie classique) alors qu'elle croît puis demeure constante pour une injection en continu (chromatographie frontale).

Le débit de balayage de la cartouche est de l'ordre de grandeur des débits généralement utilisés pour effectuer des prélèvements atmosphériques (quelques centaines de millilitres par minute). La variation de débit n'a pas d'influence sur la capacité de piégeage jusqu'à une valeur déterminée (87 et 101). Pour un adsorbant donné, le volume de perçage est fonction de la nature du composé A, de la quantité d'adsorbant et de la température. Il est important de connaître les volumes de perçage des composés à analyser pour choisir le volume de prélèvement à retenir lors d'un échantillonnage sur le terrain, ce volume devant impérativement être inférieur au volume de perçage du composé le moins retenu.

2.4 - Désorption des hydrocarbures piégés sur un adsorbant solide

Après leur concentration sur un support solide, les composés doivent être désorbés pour l'analyse. Les techniques employées pour récupérer l'ensemble des produits piégés sont la solubilisation ou la désorption thermique. On peut en effet mettre en contact le support solide avec un solvant, les hydrocarbures passent alors en solution. On peut aussi chauffer la cartouche, les composés sont alors désorbés par agitation thermique et entraînés par un gaz vecteur.

intensité du signal

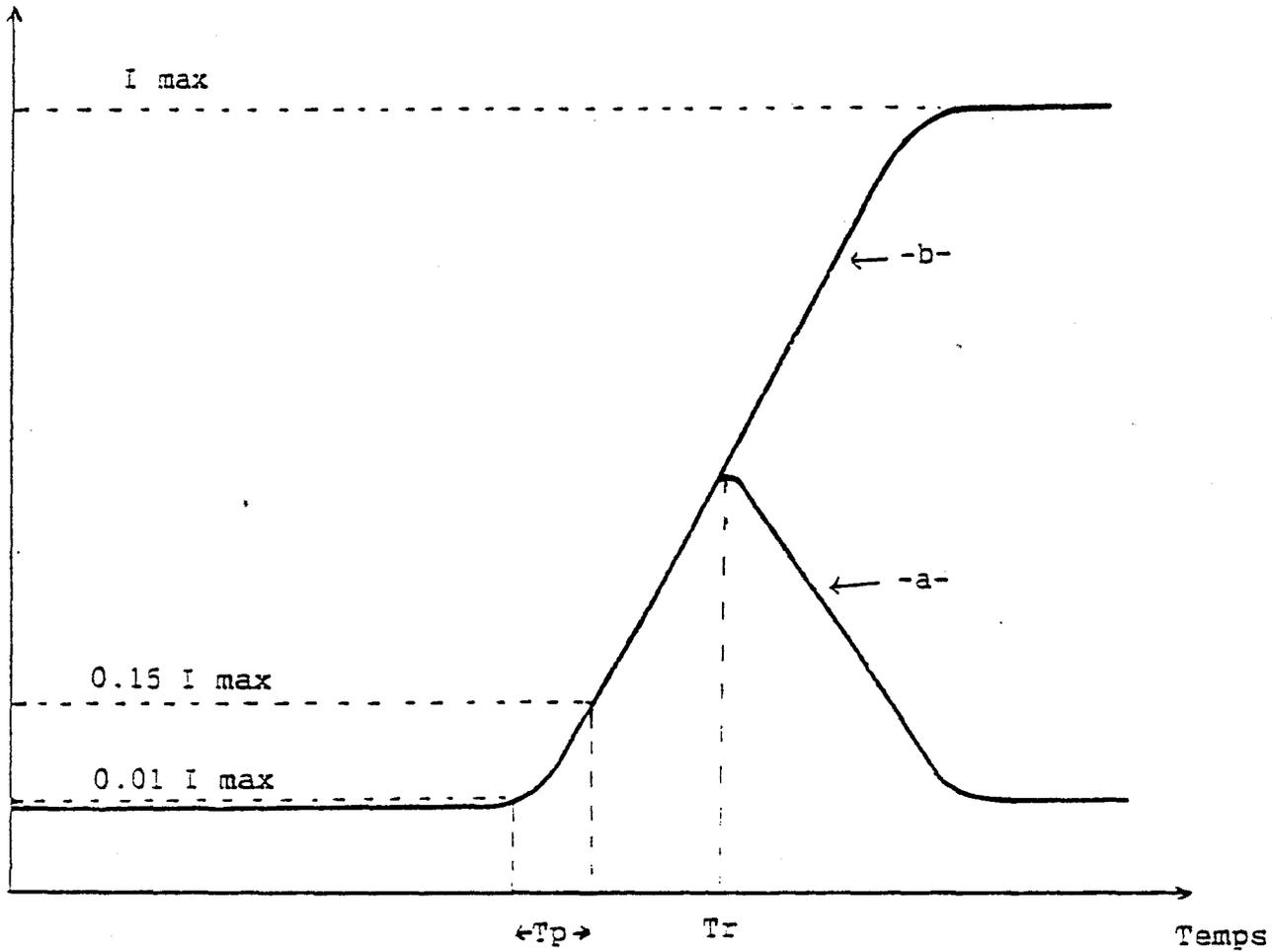


Figure 11 : Profil d'élution d'un composé hydrocarboné sur un support solide
- a - composé injecté ponctuellement (chromatographie classique)
- b - composé injecté en continu (chromatographie frontale)

Les solvants utilisés pour désorber les COV sont le disulfure de carbone, le méthanol ou encore l'acétone. La désorption des hydrocarbures piégés sur du charbon actif par CS₂ est très utilisée (105) ; un mélange eau-méthanol peut désorber les composés polaires retenus sur gel de silice (87). Cette technique de solubilisation permet l'obtention de plusieurs millilitres d'échantillon, ce qui offre la possibilité de renouveler l'injection chromatographique. Les inconvénients de cette méthode sont :

- la dilution de l'échantillon dans le solvant qui diminue la concentration des produits et relève ainsi la limite de détection,
- la présence du solvant qui peut masquer certains composés lors de l'analyse chromatographique,
- la nécessité de traiter l'adsorbant pour une éventuelle réutilisation.

La seconde méthode consiste à chauffer le piège à haute température afin de désorber les molécules par agitation thermique. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir injecter en totalité l'échantillon prélevé, ce qui permet l'analyse de composés présents dans l'atmosphère à faible concentration. A titre d'exemple, la quantité injectée dans le chromatographe, après désorption thermique d'une cartouche sur laquelle a été prélevé un litre d'air contenant du pentane à une concentration de 1 µg/m³, est de 1 ng. Le même échantillon, désorbé dans 10 ml de CS₂ a alors une concentration de 0,1 picogramme par microlitre (pg/µl), le volume injecté dans le chromatographe étant de l'ordre du microlitre, la masse de pentane, 0,1 pg, est trop faible pour être détectée avec les moyens analytiques actuels.

La désorption thermique étant effectuée, il est impossible de répéter l'injection en cas de problème lors de l'analyse chromatographique, inconvénient non négligeable pour l'analyste.

Les adsorbants utilisés doivent avoir une bonne stabilité thermique, leur dégradation polluerait le désorbat donc perturberait l'analyse, d'autre part, leur stabilité permet leur réutilisation.

Les désorbeurs thermiques sont classés en deux catégories suivant la vitesse de chauffage utilisée :

- les composés hydrocarbonés peuvent être libérés progressivement par une montée en température programmée. Dans ce cas, les hydrocarbures doivent ensuite être condensés à basse température dans un petit volume puis vaporisés par un chauffage très rapide qui permet une injection flash dans la colonne chromatographique (106 et 107). Le piège cryogénique, utilisé lors de la phase de condensation, nécessite l'emploi d'azote liquide. Rappelons que cette étape de condensation peut entraîner une difficulté majeure sur le plan pratique car l'eau éventuellement présente dans l'échantillon se transforme alors en glace qui peut obstruer le système d'injection de l'échantillon dans la colonne chromatographique.

- un chauffage très rapide à haute température de l'adsorbant assure la désorption des COV (108 et 109). Ce système ne condense pas les hydrocarbures avant l'injection, ceux-ci sont introduits dans la colonne chromatographique dès leur désorption. Ce type d'injection, s'il est bien adapté à l'emploi de colonnes remplies, nécessite un refroidissement en tête de colonne lors de l'utilisation de colonnes capillaires.

2.5 - Séparation des hydrocarbures

Les composés hydrocarbonés atmosphériques, issus de la désorption, doivent être séparés afin de les caractériser un à un. La chromatographie en phase gazeuse est la technique la plus adaptée à la séparation des composés organiques volatils. Les composés à plus haut point d'ébullition tels que les hydrocarbures polyaromatiques sont généralement séparés par chromatographie liquide à haute performance (110). Cette dernière technique est également utilisée pour l'analyse des aldéhydes (111).

Les colonnes permettant la séparation des COV sont de deux types : remplies ou capillaires.

Les colonnes remplies, largement utilisées, supportent des injections directes de quelques microlitres, cependant leur pouvoir de résolution est limité. De ce fait, elles sont essentiellement employées pour l'analyse des hydrocarbures à bas point d'ébullition (78 et 115), ainsi les composés comportant jusqu'à trois atomes de carbone peuvent être séparés sur une colonne de 1/8 de pouce remplie de porapak (114).

L'utilisation de colonnes capillaires s'avère nécessaire pour réaliser une bonne séparation des hydrocarbures possédant plus de quatre atomes de carbone. Le tableau XII reprend les principales appellations commerciales des phases stationnaires utilisées en CPG capillaire (116). Le diméthyl-siloxane et le diphényl-diméthyl-siloxane sont les phases les plus utilisées pour la séparation des COV. Les longueurs de colonne sont généralement d'environ 50 mètres (145, 150, 154 et 157). Une colonne de type DB-1 de 60 m x 0,32 mm, permet la séparation de 140 composés hydrocarbonés (97).

Des colonnes capillaires de type $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ permettent la séparation des différents isomères hydrocarbonés jusqu'aux composés à cinq atomes de carbone, avec des temps de rétention de l'ordre de trente minutes (161). L'analyse sur ce type de colonne des hydrocarbures plus lourds ne peut être réalisée en même temps que les composés précédents car les temps de rétention seraient alors trop importants et les pics seraient déformés.

Le diamètre de ces colonnes capillaires étant faible, le volume injecté doit être petit. L'injection d'échantillon liquide ne peut être réalisée qu'à l'aide d'un injecteur diviseur (split) (117) dont le rôle est d'introduire dans la colonne un petit volume d'échantillon, de l'ordre de $0,01 \mu\text{l}$. La nécessité de l'utilisation de si petits volumes relève la limite de détection lors de l'injection d'un échantillon obtenu suite à une désorption des hydrocarbures par solvataion. L'utilisation de la désorption thermique permet l'introduction sans division de l'échantillon dans la colonne.

Les gaz vecteurs le plus couramment employés sont l'hélium et l'azote. L'utilisation de la programmation de température est généralisée, il n'est d'ailleurs pas rare d'avoir une température de début de programmation subambiante (76, 106, 114 et 154).

2.6 - Détection des hydrocarbures

Le FID est, du fait de sa bonne sensibilité vis-à-vis des hydrocarbures, le détecteur le plus employé pour l'analyse des COV (114, 155 et 156). Sa faible réponse au CS_2 est un atout lors de la désorption des hydrocarbures par ce solvant.

Tableau XII : Appellations commerciales des principales phases stationnaires des colonnes capillaires en CPG

Phase stationnaire	FOURNISSEURS								
	SGE	Alltech	Chrompack	HP	J et W	Quatrex	Restok	Supelco	Autres
Diméthyl siloxane	BP 1	RSL 150	CP sil 5 CB	HP 1	DB 1	007-1	RT 1	SPB 1	SE 30 OV 1 OV 101
Diphényl diméthyl siloxane	BP 5	RSL 200	CP sil 8 CB	HP 2	DB 5	007-2	RT 5	SPB 3	SE 52 SE 5-1 OV 73
Cyanopropyl phényl méthyl siloxane (a)	BP 10	RSL 701	CP sil 19 CB	-	DB 1701	007-1701	RT 1701	-	OV 1701
Cyanopropyl phényl méthyl siloxane (b)	BP 225	RSL 500	CP sil 43 CB	HP 225	DB 225	007-OV 225	RT 225	-	OV 225
Polyéthylène glycol	BP 20	Superox	CP wax 52 CB	HP 20 M	DB wax	007-20 M	Stabilwax	Supelcowax	Carbowax 20 M CW 20 MS

(a) 5 % cyanopropyl ; 7 % phényl ; 88 % méthyl polysiloxane

(b) 25 % cyanopropyl ; 50 % phényl ; 25 % méthyl polysiloxane

Le détecteur à capture d'électrons permet l'analyse des composés chlorés, il est utilisé, par exemple, pour l'analyse des chlorofluorocarbures (CFC) (112).

L'identification des composés détectés par ces détecteurs ne peut être réalisée que par comparaison de leur temps de rétention à ceux de composés soupçonnés d'être présents et injectés dans les mêmes conditions. Dans le cas d'une analyse d'échantillons totalement inconnus, ce qui est évidemment le cas des prélèvements d'atmosphères polluées à étudier, un tel travail est fastidieux et, de plus, l'information basée sur le seul temps de rétention n'est pas toujours suffisante compte tenu de la toujours possible interférence entre les composés. L'emploi de détecteurs plus performants, donnant plus d'informations que le simple temps de rétention du corps détecté, est alors nécessaire.

Les scientifiques ont cherché à associer le grand pouvoir séparateur de la chromatographie en phase gazeuse au pouvoir d'identification des différentes méthodes spectrométriques, soit en piégeant les produits élués du chromatographe avant de les introduire de façon classique dans le spectromètre, soit en couplant directement colonnes et spectromètres, ceux-ci fonctionnant alors en continu à la manière de véritables détecteurs. Les principales méthodes spectroscopiques couplées à la chromatographie sont l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectrométrie de masse (SM) (118). Ces méthodes apportent des informations supplémentaires qui permettent une identification plus sûre du composé. Leur coût élevé ainsi que leur utilisation généralement délicate font que ces couplages sont encore relativement peu répandus.

- La spectrométrie IRTF et son couplage à la chromatographie en phase gazeuse

La spectrométrie IRTF est apparue dans les années soixante dix à partir de l'application de la transformée de Fourier aux interférogrammes (119 et 120). Si le principe de l'interféromètre est connu depuis le début du siècle par les travaux de MICHELSON, l'utilisation de cette technique est restée longtemps limitée à des domaines spectraux très restreints en raison de la mauvaise qualité des détecteurs et surtout de la complexité des calculs. Le développement de matériels spécifiques, détecteurs plus performants, et le perfectionnement des logiciels de traitement ont fait de l'IRTF une méthode analytique de choix des systèmes chimiques complexes (121).

L'IRTF a été rapidement couplée à la chromatographie en phase gazeuse (122), la figure 12 donne un schéma simplifié d'un dispositif de couplage CPG/IRTF (125). Un faisceau infrarouge modulé par l'interféromètre de MICHELSON d'un spectromètre IRTF traverse, au niveau d'une interface, une cuve à gaz (ou "light-pipe") avant d'atteindre le détecteur. Parallèlement, la sortie de la colonne d'un CPG est raccordée au light-pipe, ce qui permet aux composés de traverser cette cellule successivement, au fur et à mesure de leur élution.

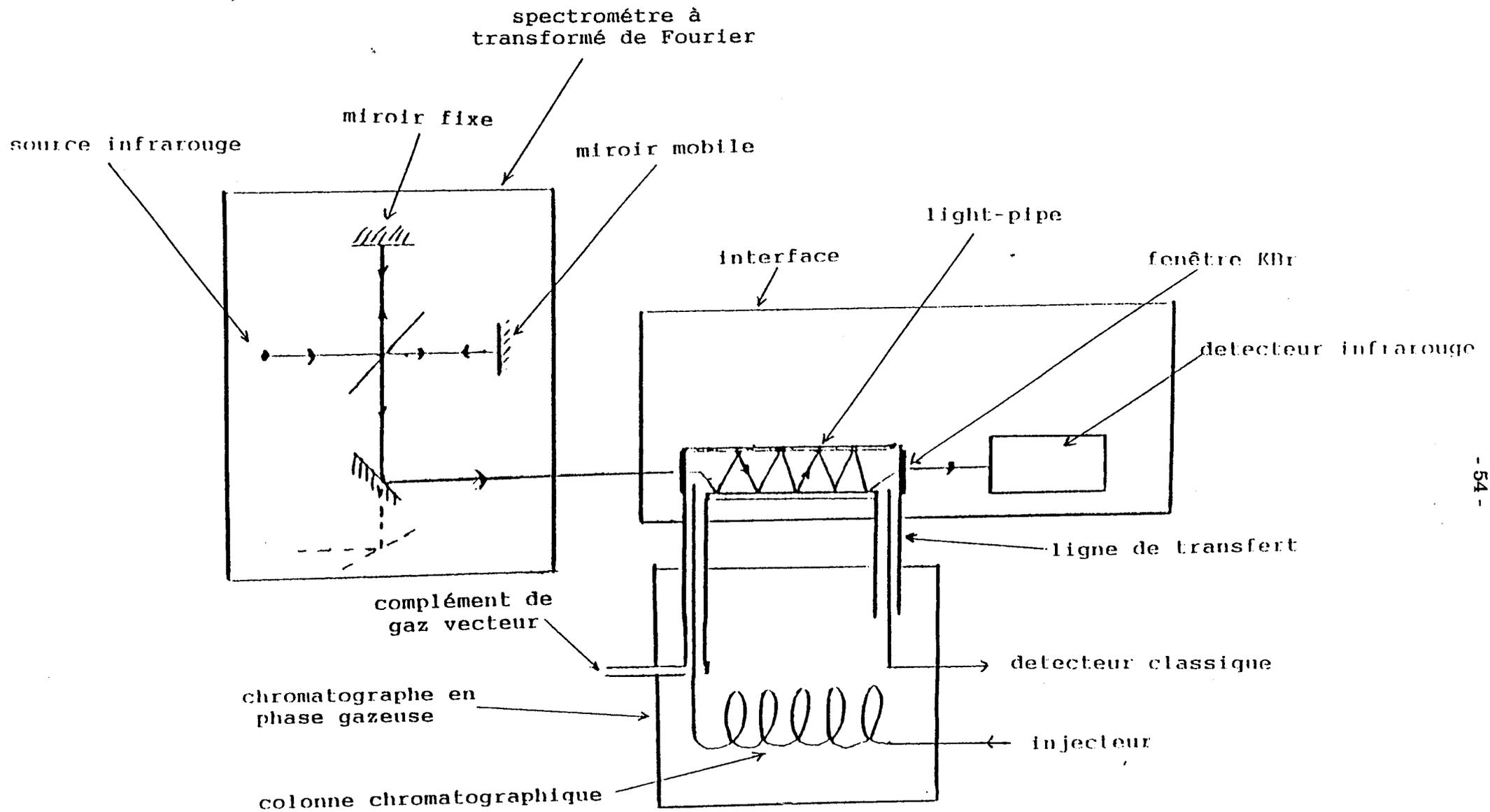


Figure 12 : Schéma simplifié d'un dispositif de couplage CPG/IRTF

L'intérêt principal du couplage CPG/IRTF est la possibilité de différencier les isomères de structure d'une substance (113), par exemple des hydrocarbures chlorés (123 et 124), ainsi que des fonctions chimiques bien définies : alcool, éther, amine... De plus, la spectrométrie infrarouge étant une méthode analytique non destructive, les éluants sont récupérés à la sortie du light-pipe et peuvent alors atteindre éventuellement un autre détecteur chromatographique. Une difficulté apparaît dans ce couplage CPG/IRTF du fait de la présence du light-pipe, en effet les composés correctement séparés par la colonne vont se regrouper dans le volume du light-pipe constituant un volume mort, la résolution des composés est alors affectée et devient souvent insuffisante. Les appareils récemment commercialisés possèdent des "light-pipe" de dimensions réduites tout en assurant une aussi bonne sensibilité mais qui reste tout de même inférieure à celle d'un FID.

- La spectrométrie de masse et son couplage à la chromatographie en phase gazeuse

La conception d'un spectromètre de masse peut être de deux types : quadrupolaire (126) ou à piégeage d'ions, "ion trap" (127). Dans le premier cas, les chambres d'ionisation et de séparation sont distinctes. Pour la spectrométrie de masse à piège d'ions, les ions formés et leur séparation s'effectuent dans le même espace : la trappe ionique. Le spectromètre de masse quadrupolaire permet d'atteindre une grande précision sur la détermination des masses atomiques (10^{-4} unité de masse atomique), le spectromètre à piégeage d'ions enregistre la masse des ions avec une précision de l'ordre de l'unité de masse atomique.

Le premier couplage CPG/SM fut réalisé en 1957 par HOLMES, en Suède, cette technique est aujourd'hui largement utilisée pour l'analyse des polluants hydrocarbonés (136), CICCIONI présente une identification de 142 composés allant du propane au tétradécane (97). La principale difficulté de ce couplage fut de réduire la pression de 1 bar en sortie de la colonne chromatographique jusqu'à la pression de fonctionnement d'un spectromètre de masse qui est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-6} bars (128).

Ces méthodes analytiques que sont l'IRTF et la SM permettent une identification rapide des constituants d'un mélange. L'analyse qualitative peut être effectuée par interprétation des bandes d'absorption en infrarouge ou des masses des ions en spectrométrie de masse. Des moyens informatisés permettent aujourd'hui une comparaison du spectre obtenu avec ceux d'une bibliothèque de plusieurs milliers de spectres en quelques minutes, plusieurs propositions sont faites quand à la nature du composé, l'analyste ayant encore un rôle important.

La puissance d'identification peut encore être augmentée grâce au couplage d'un chromatographe à deux spectromètres de masse en série (CPG/SM/SM) (129), ou encore par un double couplage CPG/IRTF/SM (133 et 131).

2.7 - Méthodes d'étalonnage

La détermination des teneurs de l'atmosphère en hydrocarbures nécessite, après prélèvement, séparation chromatographique et détection, un étalonnage de la chaîne analytique. Les techniques d'étalonnage sont nécessaires à la mesure proprement dite mais aussi à l'étude du comportement des adsorbants vis-à-vis des hydrocarbures.

Dans la mesure du possible, l'étalon et l'échantillon doivent être traités dans les mêmes conditions. La difficulté, dans le cas d'utilisation de supports solides, consiste à introduire, avec précision, sur les adsorbants, une quantité connue du produit à quantifier.

Il existe plusieurs techniques d'introduction des composés sur les adsorbants, la plus simple consiste à déposer les composés en phase liquide sur l'adsorbant à l'aide d'une seringue (132 et 133). La quantité introduite est trop importante si le composé est pur, celui-ci doit être dilué dans un solvant. La réponse de ce solvant lors de l'analyse chromatographique ne doit pas interférer avec la réponse du composé étudié. Cette procédure n'étant pas représentative d'un prélèvement de composés atmosphériques gazeux, l'étalon liquide peut être préalablement vaporisé avant d'être prélevé et mis au contact des adsorbants (84, 94, 134 à 136). L'introduction de ces composés gazeux au sein de l'adsorbant nécessite l'utilisation de méthodes dynamiques ; un courant d'air propre contenant les vapeurs des composés à analyser balaye la cartouche contenant le ou les adsorbants.

Pour que la teneur en vapeur d'hydrocarbures reste constante pendant le temps de préparation de l'étalon, Mc KELVEY (99) a conçu les tubes de diffusion : le composé recherché est introduit en phase liquide dans un flacon fermé par un bouchon lui-même traversé par un tube de diffusion. A la sortie du tube, le débit de vapeur se mélange avec un débit d'air de dilution pour atteindre la concentration désirée (figure 13). Utilisant également le phénomène de diffusion, le tube à perméation (137) est constitué d'un tube scellé en matière plastique inerte rempli de gaz liquéfié qui diffuse à travers une membrane balayée par un gaz diluant.

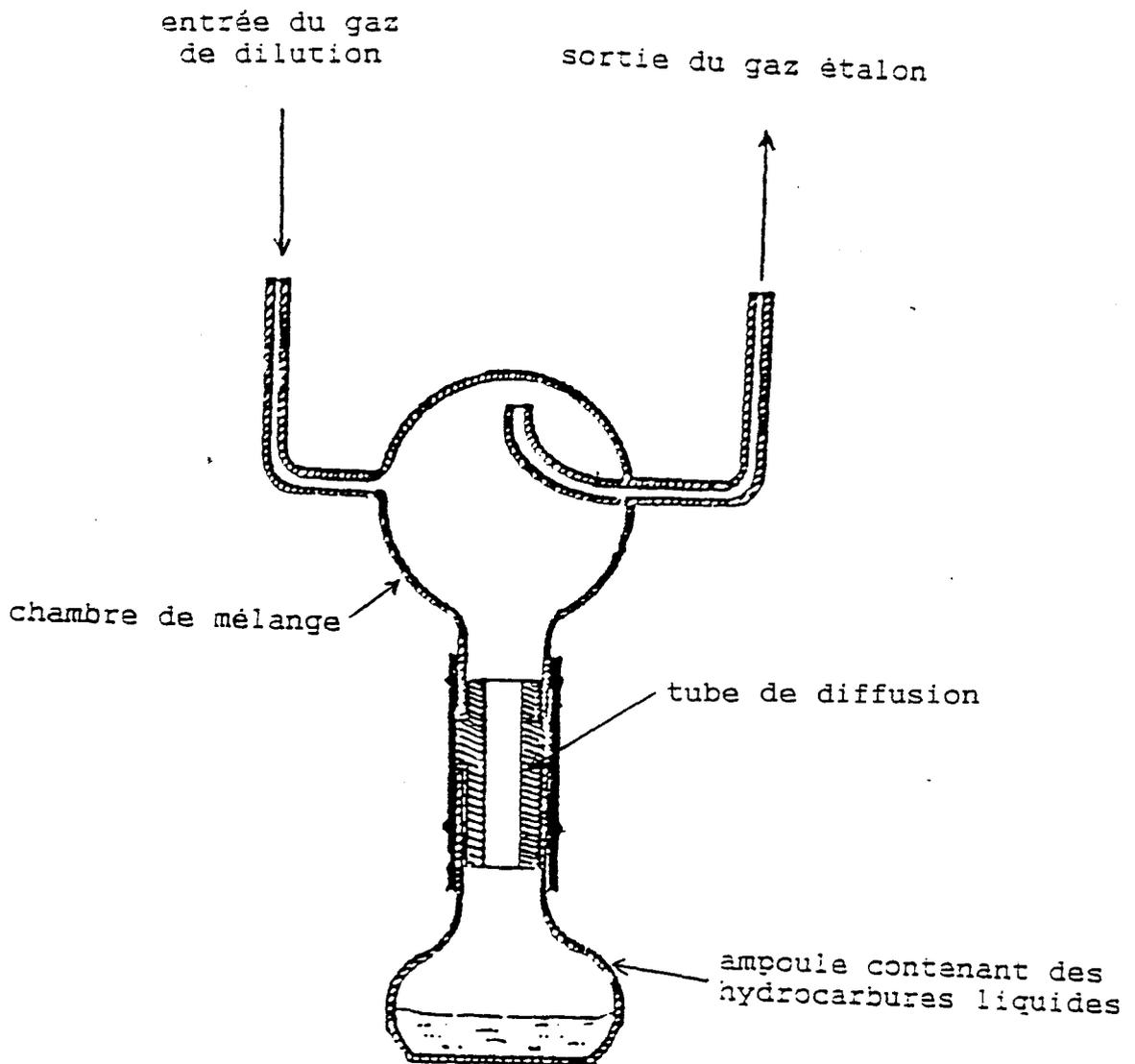


Figure 13 : Système de préparation d'étalon gazeux à l'aide d'un tube de diffusion

Le temps de stabilisation nécessaire à l'obtention d'une concentration constante est assez long. La quantité de produit qui diffuse est faible, de l'ordre du $\mu\text{g/s}$, ce qui représente, pour un débit de balayage de 100 l/h par exemple, une concentration de 36 mg/m^3 . La masse de produit diffusé étant déterminée par gravimétrie, celle-ci ne peut être généralement effectuée avec précision qu'une fois par jour.

Un moyen plus simple consiste à vaporiser une petite quantité de liquide dans un flacon puis à balayer avec de l'air l'atmosphère ainsi obtenue (138 et 139). Il est également possible d'injecter directement le liquide dans un courant d'air qui entraîne les hydrocarbures par évaporation (140).

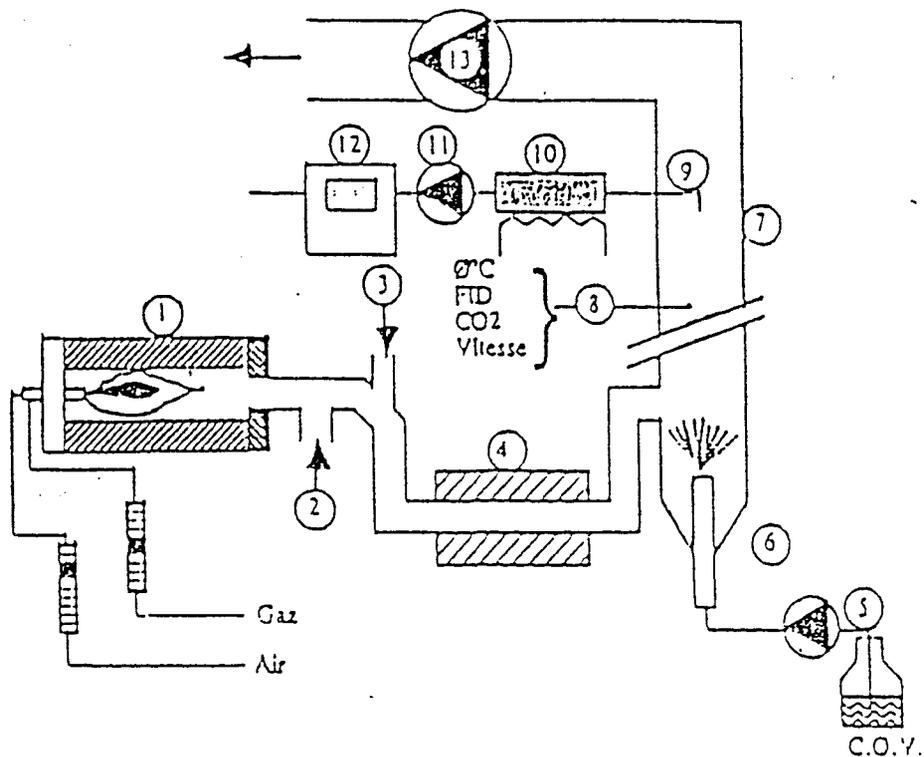
L'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques a mis au point un générateur d'atmosphère polluée capable de simuler l'émission des hydrocarbures dans des conditions expérimentales variées et aussi proches que possible des conditions réelles. Ce générateur, représenté figure 14 (141), est actuellement plutôt adapté aux fortes teneurs rencontrées à l'émission.

La préparation d'étalons peut également être réalisée à partir de bouteilles sous pression contenant des mélanges de vapeurs d'hydrocarbures dans de l'air (103 et 142). La concentration des hydrocarbures des bouteilles étalons vendues dans le commerce (Air Liquide, Prodair, Supelco, Altech) est supérieure à 1 ppm, ce qui nécessite une dilution pour atteindre les concentrations rencontrées dans l'environnement.

Les fabricants d'étalons ne peuvent pas, en raison de la méthode de préparation par gravimétrie, certifier la concentration en hydrocarbures de leur bouteille pour des teneurs inférieures à la ppm. De plus, certains fabricants comme Air Liquide, refusent de préparer des bouteilles étalons contenant des hydrocarbures liquides à température ambiante pour des raisons de stabilité de ces composés dans le temps.

2.8. - Déshumidification de l'air de prélèvement

La présence d'eau dans l'air de prélèvement pose un problème, lors de la concentration des COV sur supports solides par cryogénie ou au cours de la désorption thermique suivie d'une condensation au froid (106). Dans les deux cas, il y a formation de glace qui obstrue le système. De plus, la présence d'eau diminue la capacité d'adsorption de certains adsorbants hydrophiles (143). Pour supprimer ces inconvénients, il est indispensable d'abaisser au maximum le taux d'humidité dans l'échantillon au moment du prélèvement.



- 1 : Générateur d'air chaud
- 2 : Entrée d'air de dilution
- 3 : Entrée d'eau pulvérisée
- 4 : Échangeur thermique
- 5 : Pompe des COV
- 6 : Pulvérisation assistée des COV
- 7 : Valve contaminée
- 8 : Contrôle des paramètres de fonctionnement
- 9 : Sonde de prélèvement
- 10 : Cartouche d'adsorbant
- 11 : Pompe de prélèvement
- 12 : Compteur de volume
- 13 : Ventilation d'extraction

Figure 14 : Générateur d'atmosphère polluée contrôlée (141)

La première méthode consiste à faire passer l'air échantillonné sur un piège contenant un desséchant solide : perchlorate de magnésium, silicagel, carbonate de potassium (144 à 146). La seconde façon consiste à dessécher l'air par diffusion de l'eau à travers une membrane perméable en Nafion (147 et 148).

Ces moyens déshydratants ne doivent pas modifier les teneurs de l'échantillon en hydrocarbures par adsorption sur les desséchants et ne doivent pas polluer les adsorbants des cartouches.

2.9 - Schéma général de l'analyse des composés hydrocarbonés atmosphériques

Les méthodes analytiques des composés atmosphériques sont différentes suivant les moyens utilisés pour effectuer le prélèvement et l'étalonnage. En général, les composés légers sont piégés dans des sacs puis/ou concentrés sur des adsorbants refroidis (78, 84, 115, 149 à 151), le tenax étant le plus souvent utilisé. L'utilisation de carbosieve permet de concentrer ces hydrocarbures à température ambiante (95, 96 et 152). Les composés lourds sont concentrés sur supports solides constitués, de plus en plus, de dérivés carbonés (carbotrap) (150, 94 et 153). Les hydrocarbures piégés sur les adsorbants sont désorbés thermiquement.

A l'heure actuelle, la technique la plus adaptée à l'analyse spécifique de la plupart des hydrocarbures de l'air est celle du couplage CPG/SM.

En raison des difficultés de séparation en chromatographie en phase gazeuse, il n'existe pas actuellement de colonne pouvant séparer, de façon satisfaisante, en une seule injection l'ensemble des composés atmosphériques, l'analyse des COV est donc effectuée en deux parties. Sur une première colonne sont séparés les composés comportant deux à quatre atomes de carbone, une autre colonne séparant les composés possédant cinq ou plus de cinq atomes de carbone. La séparation des composés constitués d'au moins cinq atomes de carbone est réalisée sur des colonnes capillaires de plusieurs dizaines de mètres, le nombre de ces composés étant supérieur à la centaine.

Peu d'analyses qualitatives et quantitatives ont été réalisées sur l'ensemble des hydrocarbures présents dans l'atmosphère. En général les composés sont simplement identifiés (154 à 158), l'analyse quantitative est effectuée sur un nombre restreint de composés déterminés par avance (115, 150). A titre indicatif, le tableau XIII rassemble les teneurs de certains hydrocarbures mesurées en sites urbain d'une part et rural d'autre part (152).

Tableau XIII : Concentrations en hydrocarbures en zones urbaine et rurale dans la région de Vienne (Autriche) (152)

	Site urbain (ppb)	Site rural (ppb)
2-Méthylpentane	73,8	5,4
3-Méthylpentane	48,0	3,6
n-Hexane	54,6	5,4
Méthylcyclopentane	25,2	-
Benzène	112,2	9,6
Cyclohexane	15,6	-
2-Méthylhexane	30,8	-
3-Méthylhexane	25,9	-
n-Heptane	54,6	6,3
Méthylcyclohexane	15,4	-
Toluène	280,0	20,0
2,3-Diméthylhexane	14,4	-
3-Méthylheptane	12,8	-
n-Octane	24,0	2,4
Ethylbenzène	60,0	-
m-et p-Xylène	143,2	10,4
o-Xylène	76,8	6,4
n-Nonane	11,7	1,8
n-Propylbenzène	15,3	-
3-et 4-Ethyltoluène	54,9	-
1,3,5-Triméthylbenzène	18,0	-
2-Ethyltoluène	18,0	-
1,2,4-Triméthylbenzène	59,4	7,2
n-Décane	28,0	2,0

De plus, les différents paramètres concernant le prélèvement, les quantités d'adsorbants, les débits et les durées de prélèvement..., mais aussi les conditions d'utilisation de l'ensemble d'introduction des échantillons et des étalons dans le chromatographe n'ont pas fait l'objet d'études systématiques en vue d'être appliquées au prélèvement et à l'analyse des nombreux COV présents dans l'atmosphère.

Récemment, certains fabricants de matériel ont lancé la commercialisation d'appareils automatiques de prélèvement et d'analyse (159 à 162), leurs performances sont à tester par comparaison, par exemple, avec des techniques de laboratoire telles que celles que nous avons mises au point et que nous décrivons dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III

DU PRELEVEMENT A LA QUANTIFICATION DES COV ATMOSPHERIQUES : MISE AU POINT DES MEILLEURES CONDITIONS

1 - OBJECTIFS

Dans le cadre des recherches menées par notre équipe sur la formation des oxydants photochimiques à partir des polluants précurseurs, parmi lesquels figurent les Composés Organiques Volatils, il apparaît primordial de disposer d'une technique de prélèvement et d'analyse de ces composés qui réponde aux critères qu'impose la réalisation de campagnes de mesures sur le terrain.

Pour suivre l'évolution des polluants dans une colonne d'air au cours d'une journée, il est en effet nécessaire d'effectuer de nombreux prélèvements de courte durée mais qui permettent de retenir tous les COV présents dans l'atmosphère.

L'analyse de ces échantillons, au laboratoire, doit ensuite fournir des données sur la nature et la concentration d'un maximum de composés parmi les quelque 200 qui sont présents dans une atmosphère polluée.

Notre objectif était donc de parvenir à mettre au point une chaîne analytique fiable, relativement facile à mettre en oeuvre et compatible avec les conditions de réalisation d'une campagne de mesures.

2 - LA CHAINE ANALYTIQUE RETENUE

Compte tenu des avantages et des inconvénients des différents dispositifs existants, il nous est apparu que celui qui pourrait répondre le mieux à nos exigences pour parvenir à notre but était :

- le prélèvement d'échantillons de l'atmosphère étudiée sur supports solides,
- l'analyse des échantillons en laboratoire par désorption thermique, séparation par chromatographie en phase gazeuse et détection par spectrométrie de masse ou par ionisation de flamme.

2.1 - Les différents types de Composés Organiques Volatils atmosphériques

Les composés organiques volatils présents dans l'atmosphère sont en grande partie des composés hydrocarbonés, donc des molécules formées uniquement de carbone et d'hydrogène. Ils se répartissent en trois grandes familles moléculaires :

- les hydrocarbures saturés : les alcanes linéaires, ramifiés et cycliques,
- les hydrocarbures insaturés : les alcènes et les alcynes,
- les hydrocarbures aromatiques : principalement les dérivés benzéniques.

Compte tenu du nombre important d'hydrocarbures existant dans l'environnement, la présence d'isomères de structure est fréquente.

D'autres composés possédant des hétéroatomes sont également présents dans l'atmosphère, mais leur nombre est moins important. Ce sont essentiellement les composés oxygénés (alcools, cétones, aldéhydes), ou/et azotés, par exemple le peroxyacétylnitrate (PAN). Ces composés comportant d'autres atomes que le carbone et l'hydrogène sont souvent dosés par des techniques analytiques particulières comme l'indique le tableau XIV, bien que le couplage CPG/SM permette l'analyse de certains d'entre eux. D'autres chercheurs de notre laboratoire travaillent actuellement à l'analyse de ces composés par des techniques spécifiques.



Tableau XIV : Techniques analytiques particulièrement adaptées aux composés organiques oxygénés

Famille de composés	Techniques de séparation	Détecteur
Cétones et aldéhydes	Chromatographie liquide à haute performance	Ultraviolet
Alcools	Chromatographie en phase gazeuse	Infrarouge à Transformée de Fourier
PAN	Chromatographie en phase gazeuse	Capture d'électrons

Les hydrocarbures atmosphériques comprennent les composés gazeux à température ambiante, ce sont les hydrocarbures possédant moins de cinq atomes de carbone (C_5) et les composés liquides à température ambiante. Parmi ces derniers composés, les hydrocarbures à cinq et six atomes de carbone (C_5 et C_6) sont très volatils, leur température d'ébullition est comprise entre 27°C et 70°C . Tout au long de cette étude, on distinguera les composés "légers" dont la température d'ébullition est inférieure à celle des composés en C_5 et les composés "lourds" qui ont une température d'ébullition supérieure ou égale à ceux des composés en C_5 .

Cette distinction entre hydrocarbures légers et hydrocarbures lourds joue un rôle important lors du prélèvement, de l'analyse par CPG et de la préparation des étalons.

2.2 - Le piège

Les hydrocarbures présents dans l'air à analyser sont piégés sur un ou plusieurs adsorbants solides contenus dans une cartouche en verre représentée sur la figure 15. Le volume occupé par les adsorbants est d'environ $0,7 \text{ cm}^3$. Un étranglement du tube de verre et des tampons de laine de quartz permettent de maintenir l'adsorbant en place.

Des cartouches vides, de dimensions adaptées au désorbeur thermique utilisé, sont disponibles dans le commerce. Elles sont remplies au laboratoire de différents supports solides susceptibles d'adsorber les hydrocarbures.

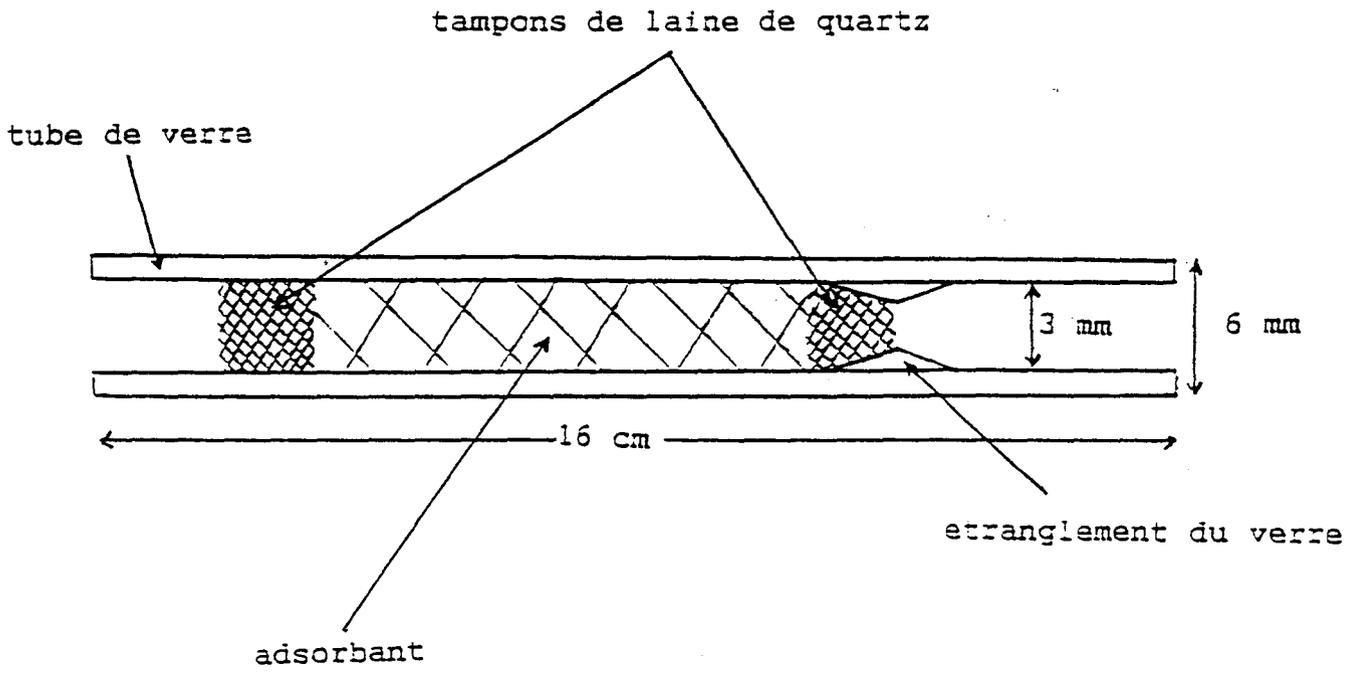


Figure 15 : Description d'une cartouche de prélèvement

2.3 - Les adsorbants

L'adsorbant doit piéger quantitativement les hydrocarbures lors d'un prélèvement et les restituer quantitativement par désorption thermique.

Les caractéristiques des adsorbants les plus utilisés sont regroupées dans le tableau XV. Les pertes de charge et les masses volumiques ont été mesurées au laboratoire dans les conditions habituelles d'utilisation des cartouches de prélèvement.

Tableau XV : Caractéristiques des adsorbants utilisables en désorption thermique

Nom	Tenax-TA	Carbotrap-B	Carbotrap-C	Carbosieve-SIII	Carboxen-569
Nature	Polymère poreux	Noir de carbone graphité	Noir de carbone graphité	Tamis moléculaire graphité	Tamis moléculaire graphité
Granulométrie Mesh (μm)	60-80 250-180	20-40 850-425	20-40 850-425	60-80 250-180	20-40 850-425
Surface spécifique (m^2/g)	20	100	12	800	480
Masse volumique (mg/cm^3)	285	400	625	650	450
Perte de charge (mm Hg)	554	551	548	563	552
Hydrocarbures retenus	$\text{C}_5 - \text{C}_{15}$	$\text{C}_5 - \text{C}_8$	$\text{C}_8 - \text{C}_{15}$	$\text{C}_2 - \text{C}_5$	$\text{C}_4 - \text{C}_5$
Hydrophile	non	non	non	oui	oui
Fournisseur	Chrompack	Supelco	Supelco	Supelco	Supelco

Le Tenax-TA, longtemps utilisé, présente l'inconvénient de se dégrader lors de la désorption thermique. Le Carboxen, commercialisé comme adsorbant hydrophobe en remplacement du Carbosieve, est moins efficace que ce dernier vis-à-vis de la rétention des composés en C_2 et C_3 tout en restant légèrement hydrophile à l'usage.

Compte tenu de ces caractéristiques, les adsorbants que nous avons retenu pour l'analyse des hydrocarbures sont : le Carbotrap C, le Carbotrap B et le Carbosieve SIII. Tous les trois sont des dérivés carbonés, les Carbotrap B et C sont des noirs de carbone graphitisés, le Carbosieve SIII est un tamis moléculaire graphitisé.

- Les Carbotrap

Le noir de carbone graphitisé est obtenu par chauffage, à 3000°C en atmosphère inerte, de noir de carbone thermique. Les particules élémentaires ainsi formées, ont des dimensions généralement comprises entre 2400 Å et 3800 Å, des forces électrostatiques les agglomèrent entre elles pour former des grains de moins d'un millimètre de diamètre. Les structures des particules et des grains de Carbotrap C apparaissent sur les images que nous avons obtenues par microscopie électronique à balayage et qui sont représentées sur les figures 16 et 17.

Les principales propriétés du noir de carbone graphitisé résultent directement de sa structure et de son mode de préparation ; ayant été traité à 3000°C, il a une très bonne stabilité thermique. De plus, il est pratiquement inerte en l'absence d'oxygène à la température de désorption (plusieurs centaines de degrés) et ne réagit pas avec les produits piégés. Sa structure est bien connue et ne change pas d'un échantillon à l'autre. (163 et 164)

Le noir de carbone graphitisé est un adsorbant apolaire qui ne retient ni la vapeur d'eau, ni certains gaz légers comme CO, CO₂ ou CH₄ présents dans l'atmosphère.

La structure particulaire fine du Carbotrap B, décrite sur la figure 18, lui permet de piéger les composés de C₅ à C₈ tandis que le Carbotrap C capte les composés de masse molaire plus élevée.

- Le Carbosieve SIII

Le Carbosieve SIII, tamis moléculaire carboné, est composé d'un squelette en carbone obtenu après pyrolyse de particules d'un polymère synthétique. L'observation de cet adsorbant au microscope électronique, représentée sur la figure 19, met en évidence des grains sphériques d'un diamètre moyen de 0,2 mm.

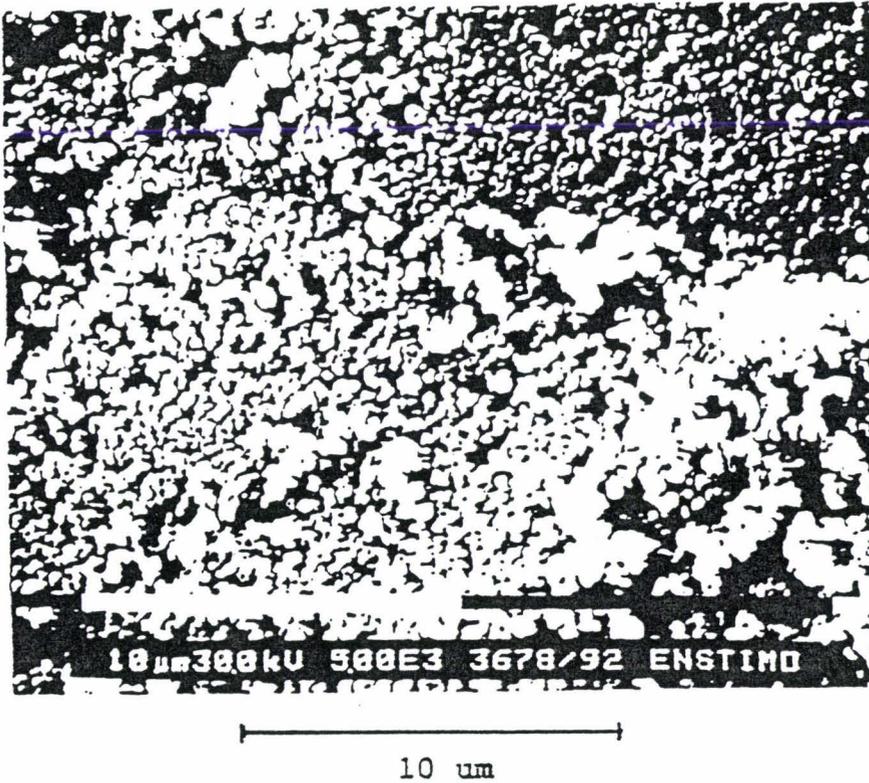


Figure 16 : Particules de Carbotrap C observées au microscope électronique (grossissement : x 5000)

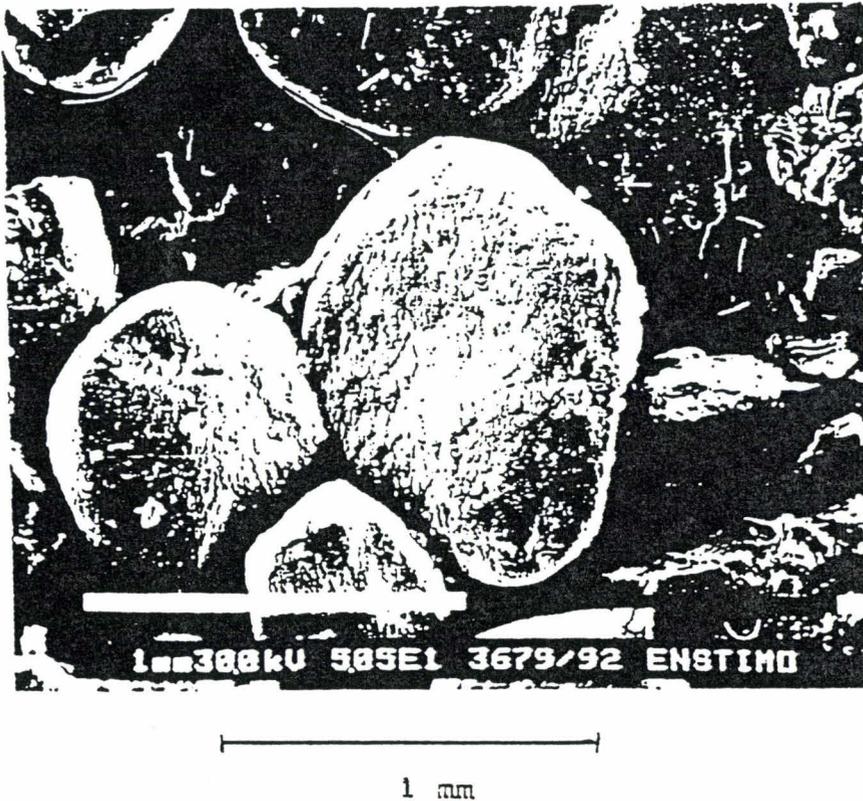


Figure 17 : Grains de Carbotrap C observés au microscope électronique (grossissement : x 50)

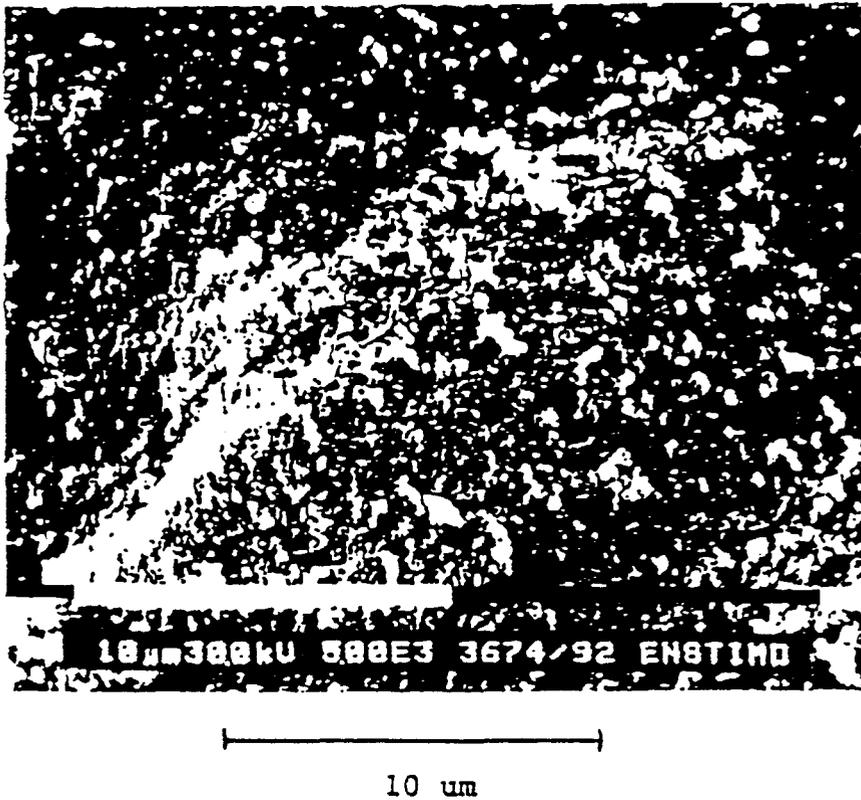


Figure 18 : Particules de Carbotrap B observées au microscope électronique (grossissement : x 5000)

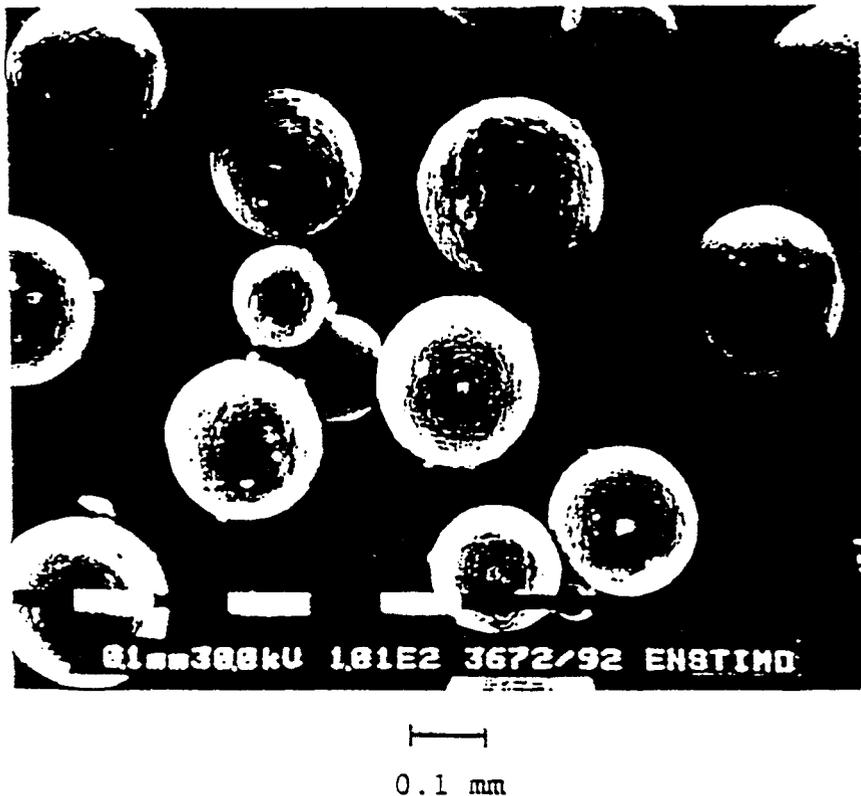


Figure 19 : Grains de Carbosieve SIII observés au microscope électronique (grossissement : x 100)

Ces sphères carbonées ont une structure solide, elles ne sont pas friables, contrairement aux Carbotrap. Le Carbosieve SIII présente des caractéristiques de stabilité thermique et de non réactivité avec les composés adsorbés comparables à celles du carbotrap.

La surface spécifique élevée du Carbosieve SIII lui confère un bon pouvoir adsorbant vis-à-vis des hydrocarbures de faible masse molaire. Parmi les adsorbants commercialisés, il semble être actuellement le mieux adapté pour piéger les hydrocarbures légers à température ambiante, mais il présente l'inconvénient important d'être hydrophile.

2.4 - Le désorbeur thermique

Les hydrocarbures piégés sur les supports solides sont désorbés par chauffage de la cartouche. L'appareil permettant d'effectuer la désorption thermique utilisé au cours de cette étude est l'injecteur à thermo-désorption et piège froid ou TCT (thermo-désorption and cold trap) commercialisé par la Société Chrompack.

Le TCT est constitué de trois éléments :

- un four dont la température maximale est de 400°C,
- un piège à azote liquide,
- un système de vannes qui définit le cheminement du gaz vecteur.

Il permet de condenser les produits issus de la désorption thermique dans un faible volume, inférieur au microlitre, en vue de l'injection ponctuelle nécessaire à l'analyse chromatographique. Cette étape est appelée cryofocalisation.

Le fonctionnement du TCT comprend les opérations suivantes :

- la cartouche de prélèvement est placée dans le four, le piège cryogénique étant préalablement refroidi,
- les hydrocarbures désorbés par agitation thermique sont emportés par l'intermédiaire du gaz vecteur et sont cryofocalisés,
- l'étape de désorption terminée, c'est-à-dire lorsque tous les composés sont élués de la cartouche, la température du piège froid monte très rapidement, ce qui permet d'injecter ponctuellement l'ensemble des hydrocarbures prélevés dans la colonne chromatographique.

La variation des températures du four et du piège froid pendant ces différentes étapes est reproduite sur la figure 20. Il est à noter que la montée en température du four est progressive, à raison d'environ 30°C/mn, alors les variations de la température lors des étapes de prérefroidissement et de chauffage du piège sont très rapides. Pendant l'étape de désorption, le débit de gaz vecteur peut être augmenté afin de faciliter la désorption, une partie du flux gazeux est alors évacuée par une fuite située entre le piège froid et la colonne.

2.5 - La chromatographie en phase gazeuse

Le chromatographe utilisé est le modèle 3300 commercialisé par la Société Varian. Le gaz vecteur employé est, soit de l'hélium dans le cas du couplage avec le spectromètre de masse, soit de l'azote lors de l'utilisation du détecteur à ionisation de flamme. Ces gaz vecteurs, avant de parvenir à l'injecteur, traversent différents filtres qui retiennent les traces résiduelles d'eau, d'oxygène et d'hydrocarbures.

Compte tenu des colonnes existant sur le marché, et des essais préliminaires réalisés par des chercheurs de notre équipe (73), celles qui semblaient les plus adaptées à notre étude sont des colonnes capillaires dont les caractéristiques sont indiquées dans le tableau XVI.

La colonne GS-Q sépare correctement les composés en C₂ et C₃ mais elle ne sépare qu'en partie les isomères à quatre atomes de carbone. Son utilisation pour l'analyse des hydrocarbures légers a été abandonnée assez rapidement.

Tableau XVI : Caractéristiques des colonnes capillaires utilisées lors de la séparation des hydrocarbures

Colonne	Séparation des composés légers (C ₂ à C ₅)		Séparation des composés lourds (C ₅ et plus)	
	Mégabore	PLOT	WCOT	WCOT
Type	Mégabore	PLOT	WCOT	WCOT
Matériau	Silice fondue	Silice fondue	Silice fondue	Silice fondue
Phase stationnaire	GS-Q copolymère du styrène	AL ₂ O ₃ /KCl	SE-54	CP Sil 8 CB
Longueur (m)	30	50	50	50
Diamètre int (mm)	0,53	0,32	0,32	0,32
Température maximale (°C)	250	200	250	300
Fournisseur	JW	Chrompack	Delsi	Chrompack

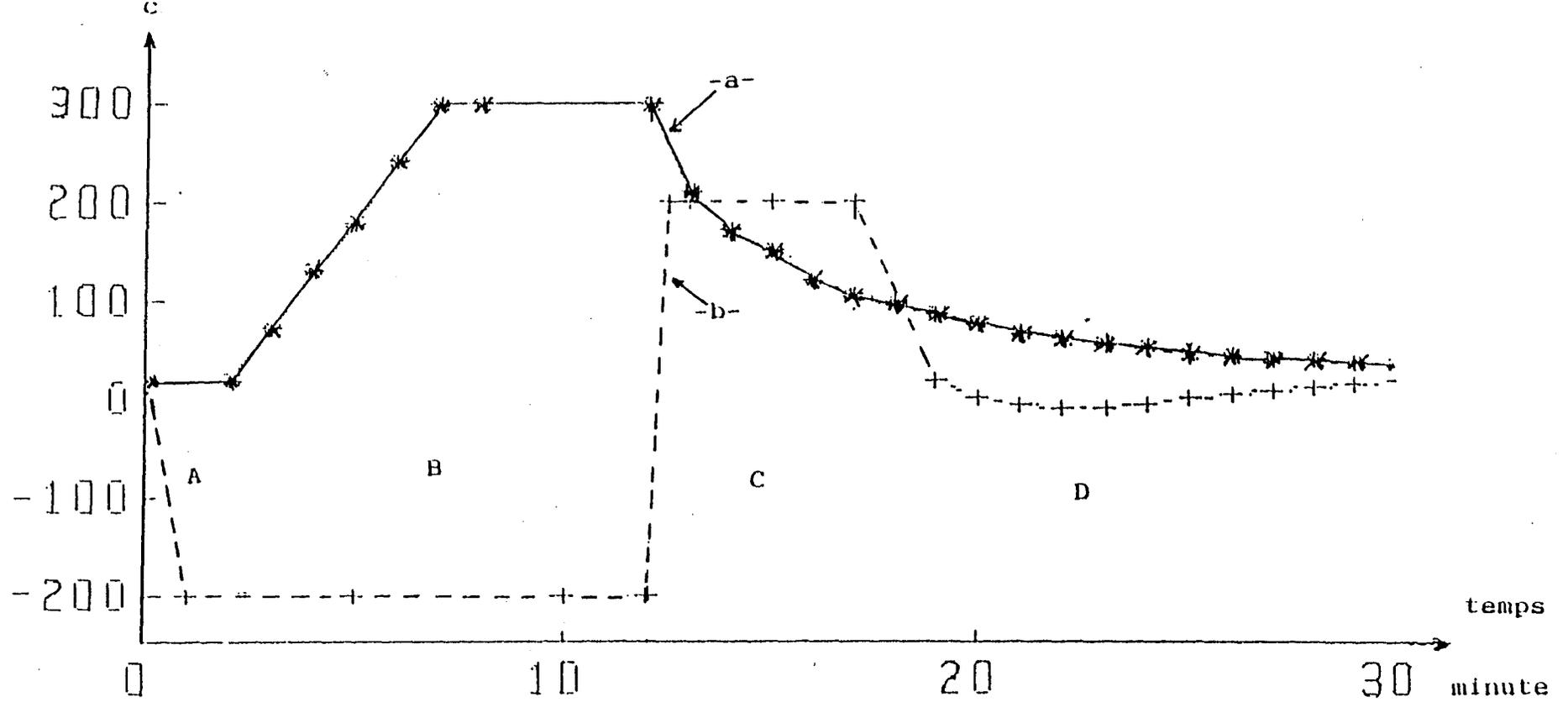


Figure 20 : Variation de la température du four (-a-) et du piège cryogénique (-b-) du TCT pendant les phases :

- A - prérefroidissement du piège
- B - désorption thermique
- C - Injection
- D - retour aux températures initiales

2.6 - La spectrométrie de masse

Le spectromètre de masse utilisé est l'ITD (Ion Trap Detector) commercialisé par la Société Finnigan, il est représenté schématiquement sur la figure 21.

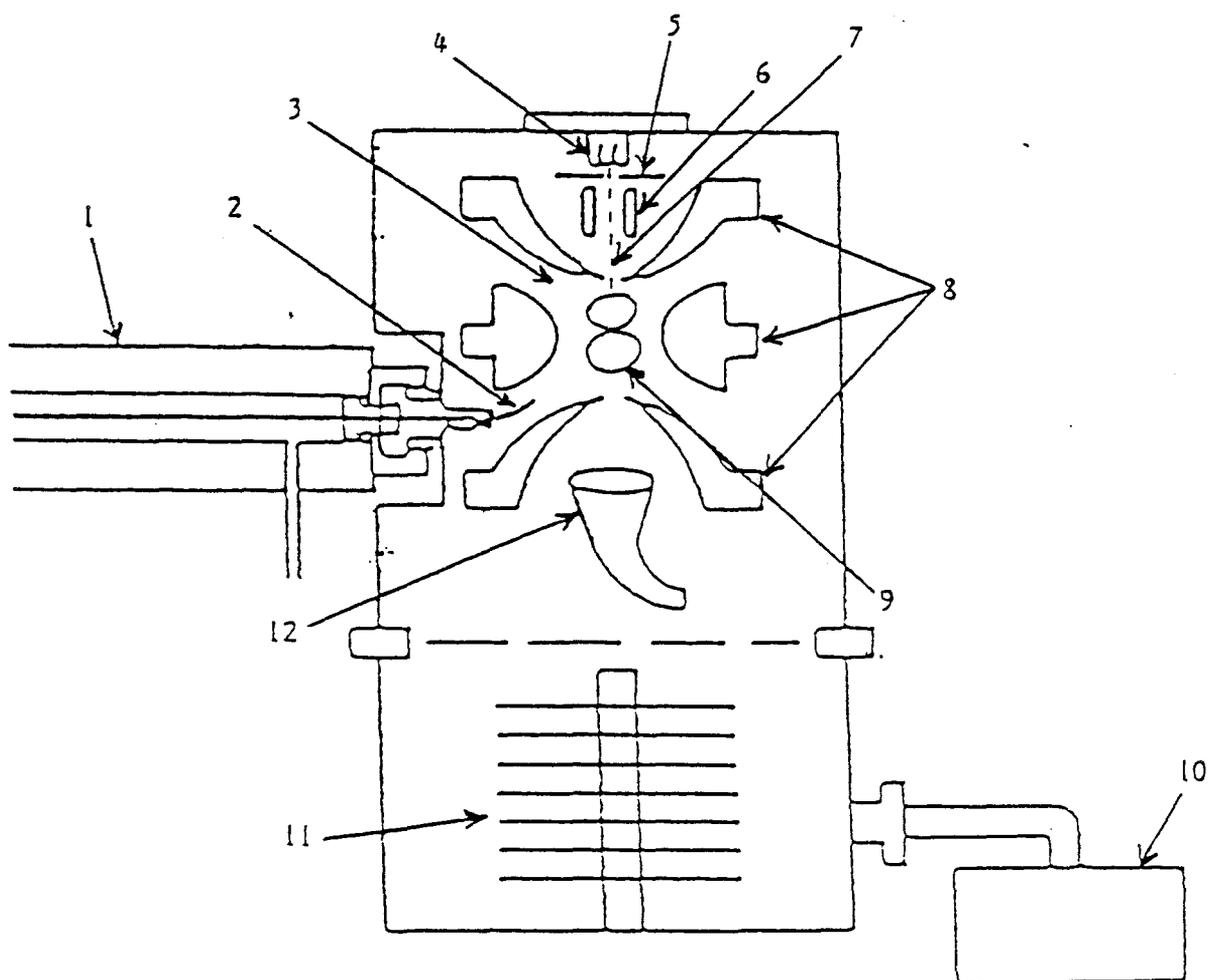
L'ITD a été conçu comme un détecteur de chromatographie en phase gazeuse. Les composés provenant de la colonne pénètrent dans la trappe et sont ionisés par collision avec un flux d'électrons issus d'un filament.

Les ions positifs formés sont soumis à un champ électrique qui les stabilisent sous la forme d'un huit dans la trappe. Les ions sont ensuite séparés suivant le rapport de leur masse à leur charge (m/Z), et détectés par un multiplicateur d'électrons. Les signaux électriques obtenus pour chaque sorte d'ions sont traités par un logiciel pour aboutir au spectre de masse de la molécule analysée. Une comparaison du spectre de masse obtenu à ceux d'une banque de données comportant 42000 spectres permet d'identifier le composé analysé, avec un certain degré de confiance.

3 - RECHERCHE ET MISE AU POINT DES MEILLEURES CONDITIONS POUR L'ANALYSE DES COV ATMOSPHERIQUES

3.1 - Détermination des conditions de prélèvement

Nous ne développerons pas ici l'ensemble de la méthodologie du déroulement d'une campagne de mesure mais notons tout de même que le choix du lieu de prélèvement est primordial, l'air échantillonné devant être représentatif de l'atmosphère étudiée. Ainsi, lors de l'étude des hydrocarbures d'origine automobile dans l'atmosphère d'une rue à grande circulation, il faudra éviter d'effectuer le prélèvement aux abords d'une station service, d'un feu rouge ou d'un arrêt de bus, car les teneurs seraient surévaluées. La hauteur du point de prélèvement est également déterminante, l'échantillonnage peut être réalisé au niveau des pots d'échappement des voitures ou à plusieurs mètres de hauteur.



- 1 - Ligne de transfert
- 2 - Molécules
- 3 - Trappe
- 4 - Filament
- 5 - Diaphragme
- 6 - Porte électronique

- 7 - Electrons
- 8 - Electrodes
- 9 - Ions
- 10 - Pompe primaire
- 11 - Pompe turbomoléculaire
- 12 - Multiplicateur d'électrons

Figure 21 : Schéma descriptif de l'ITD

Le choix du site de prélèvement étant réalisé, nous nous intéresserons aux différentes parties de la chaîne analytique elle-même.

3.1.1 - Le dispositif du prélèvement

Les teneurs en hydrocarbures d'une atmosphère polluée sont généralement très faibles, de l'ordre de quelques microgrammes par mètrecube ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Les limites de détection des détecteurs à ionisation de flamme ou des spectromètres de masse sont de l'ordre du dixième de nanogramme.

Compte tenu de ces paramètres, le volume minimum d'air à prélever, pour détecter un hydrocarbure présent à une concentration de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ou environ 1 ppb), doit être de 0,1 litre. Le prélèvement doit donc permettre de préconcentrer les hydrocarbures, ceci est réalisé sur des cartouches contenant un ou plusieurs adsorbants spécifiques.

Le volume d'air prélevé doit être connu avec précision, un débitmètre massique permet d'obtenir un débit constant.

Le dispositif de prélèvement, représenté sur la figure 22, comprend la cartouche de prélèvement, un débitmètre massique permettant de réguler le débit de prélèvement déterminé dans les conditions normales de pression et de température, et une pompe à membrane qui fonctionne en aspiration.

3.1.2 - Méthodes de préparation des étalons

Dans le but d'étudier les points suivants :

- détermination des volumes de perçage de plusieurs types d'hydrocarbures sur différents adsorbants,
- quantité d'adsorbant nécessaire au piégeage d'une famille de composés hydrocarbonés,
- débit de prélèvement à ne pas dépasser pour que le phénomène d'adsorption entre la molécule et le support solide s'effectue correctement,

il est nécessaire de créer une source d'hydrocarbures gazeux ayant des teneurs en COV de l'ordre de grandeurs de celles qui sont rencontrées dans l'atmosphère (quelques ppb).

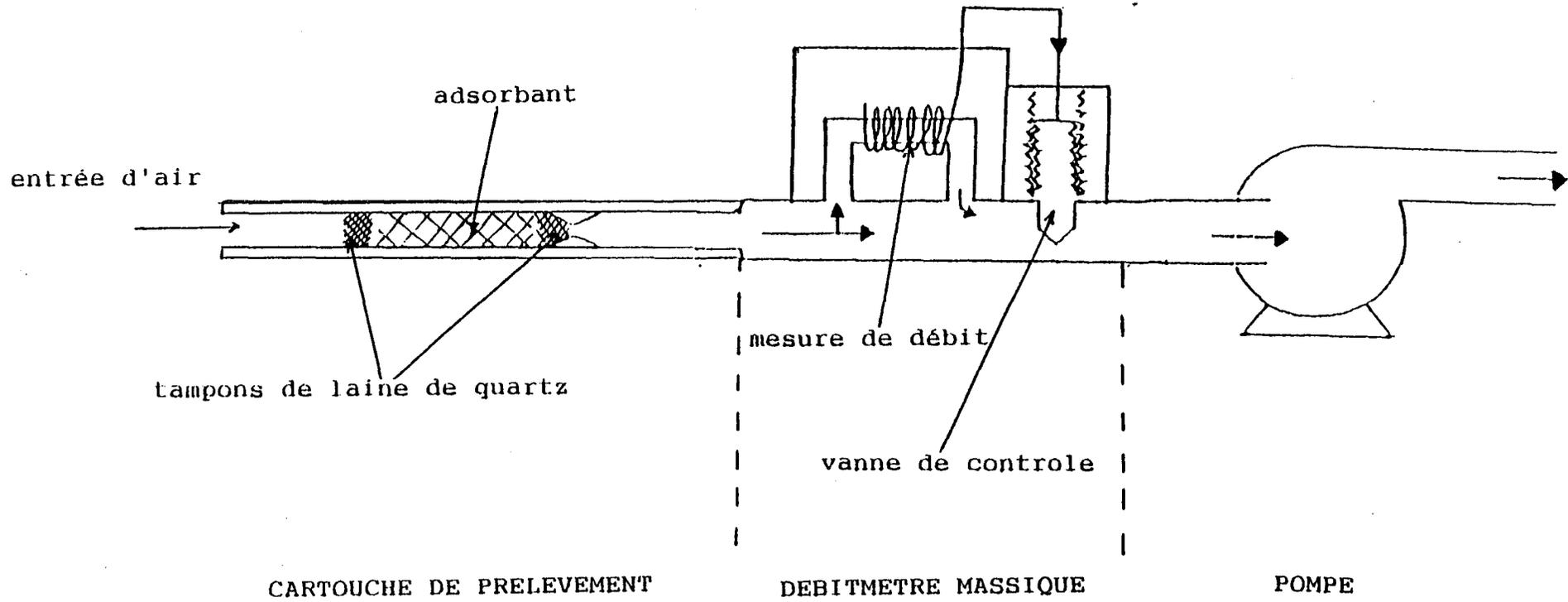


Figure 22 : Dispositif de prélèvement des composés organiques volatils

3.1.2.1 - Préparation des étalons à partir d'hydrocarbures initialement gazeux

Des fournisseurs de matériel chromatographique ou de gaz comprimés commercialisent des bouteilles étalons contenant des hydrocarbures à des concentrations de quelques ppm dilués dans de l'azote ou de l'air.

Nous disposons pour cette étude de deux bouteilles étalon préparées par la Société Air Liquide, l'une à 1 ppm d'éthane et l'autre comportant onze composés dont les teneurs sont regroupées dans le tableau XVII, le gaz de dilution étant l'azote.

Tableau XVII : Caractéristiques des composés présents dans la bouteille de gaz étalons (les concentrations en ng/ml sont déterminée dans les conditions normales de pression et de température)

Nom	Formule	Masse molaire (g/mol)	Température d'ébullition (°C)	Concentration (ppm)	Concentration (ng/ml)
Méthane	CH ₄	16	- 164	40,0	28,6
Ethane	C ₂ H ₆	30	- 88,6	20,7	27,7
Ethylène	C ₂ H ₄	28	- 103,7	20,0	25,0
Propane	C ₃ H ₈	44	- 42	14,9	29,3
Propène	C ₃ H ₆	42	- 23,2	13,7	25,7
Acétylène	C ₂ H ₂	26	- 84	19,5	22,6
Isobutane	C ₄ H ₁₀	58	- 11,7	9,7	25,1
Butane	C ₄ H ₁₀	58	- 0,5	9,4	24,3
T-2 butène	C ₄ H ₈	56	- 6,3	9,1	22,7
1 butène	C ₄ H ₈	56	3,7	12,4	31,0
C-2 butène	C ₄ H ₈	56	- 4,4	10,0	25,0

Les concentrations respectives de ces composés étant trop importantes par rapport aux concentrations rencontrées dans l'atmosphère, nous avons conçu un système de dilution permettant de réduire les teneurs.

Ce dispositif que nous appelons "système de préparation des étalons par dilution dynamique" est représenté sur la figure 23. Il est constitué de la bouteille étalon, d'une bouteille de dilution (air reconstitué), de deux débitmètres massiques qui permettent de régler le facteur de dilution et d'une chambre de mélange qui permet le prélèvement à la pression atmosphérique. Les hydrocarbures dilués sont aspirés, à travers une cartouche de prélèvement, à l'aide d'une pompe; un troisième débitmètre massique assure la régulation du débit de prélèvement.

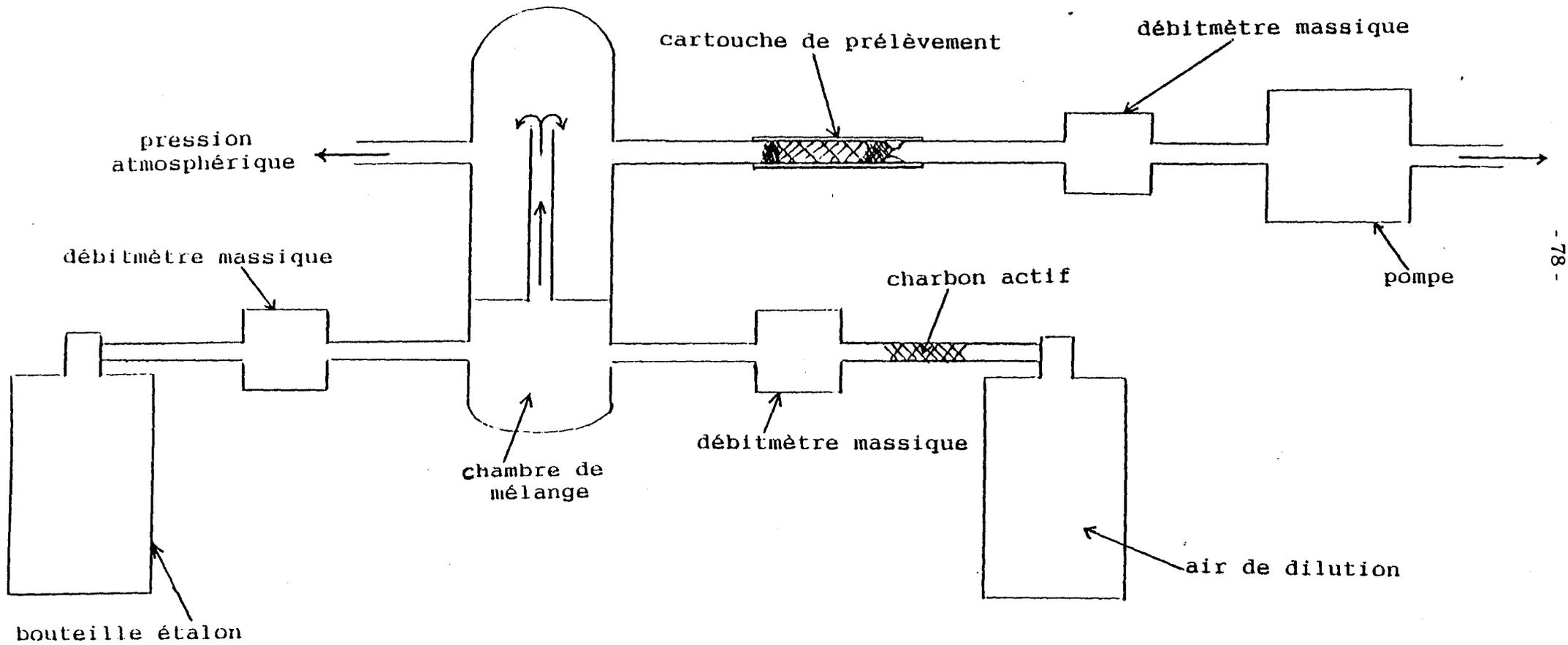


Figure 23 : Système de dilution dynamique des hydrocarbures gazeux

3.1.2.2 - Préparation d'étalons à partir d'hydrocarbures liquides

Les hydrocarbures liquides à température ambiante sont commercialisés avec une pureté proche de 100 %. Afin d'obtenir les concentrations nécessaires à nos expériences, la méthode suivante a été retenue :

- préparation, par pesée, d'une solution initiale constituée d'un mélange de plusieurs hydrocarbures,
- vaporisation d'un certain volume (quelques μl) de cette solution dans un ballon en verre de 10 litres préalablement nettoyé et purgé.

Les hydrocarbures ainsi dilués sont prélevés à l'aide d'une seringue à gaz, puis introduits dans le dispositif représenté sur la figure 24. Le gaz de dilution est de l'air filtré sur du charbon actif afin de supprimer toute trace d'hydrocarbures, un septum permet d'introduire l'aiguille de la seringue dans le flux gazeux. La qualité du gaz de dilution a été testée en effectuant des "blancs" (prélèvement uniquement d'un volume de gaz de dilution), les chromatogrammes obtenus sont alors totalement dépourvus de pics.

3.1.3 - Efficacité d'adsorption des différents adsorbants

L'adsorption des hydrocarbures atmosphériques, c'est à dire ayant des concentrations de l'ordre de la ppb, sur une cartouche de prélèvement dépend principalement des paramètres suivants: nature et quantité d'adsorbant, débit de prélèvement, volume de gaz prélevé et température.

En effet, rappelons qu'une cartouche de prélèvement se comporte, vis-à-vis des composés adsorbés, comme une colonne chromatographique. L'adsorbant présente donc une affinité déterminée et limitée pour une substance donnée. La quantité de gaz nécessaire pour qu'un composé présent dans l'atmosphère traverse la cartouche permet de définir le volume de perçage, volume au-delà duquel le composé est élué.

Le volume de perçage est indépendant de la quantité de produit présent dans la cartouche, à condition bien sûr, qu'elle ne soit pas saturée par l'occupation de tous les sites actifs de l'adsorbant.

Le volume de perçage d'un composé considéré permet de déterminer le volume maximal d'air à prélever afin que le composé soit retenu quantitativement.

L'efficacité de l'adsorption est testée en déterminant, à température ambiante dans un premier temps, puis à différentes températures, le volume de perçage de certains hydrocarbures sur différents adsorbants. Celui-ci correspond au volume de gaz vecteur nécessaire pour faire migrer une quantité connue de produit du début à la fin du lit d'adsorbant d'une cartouche de prélèvement.

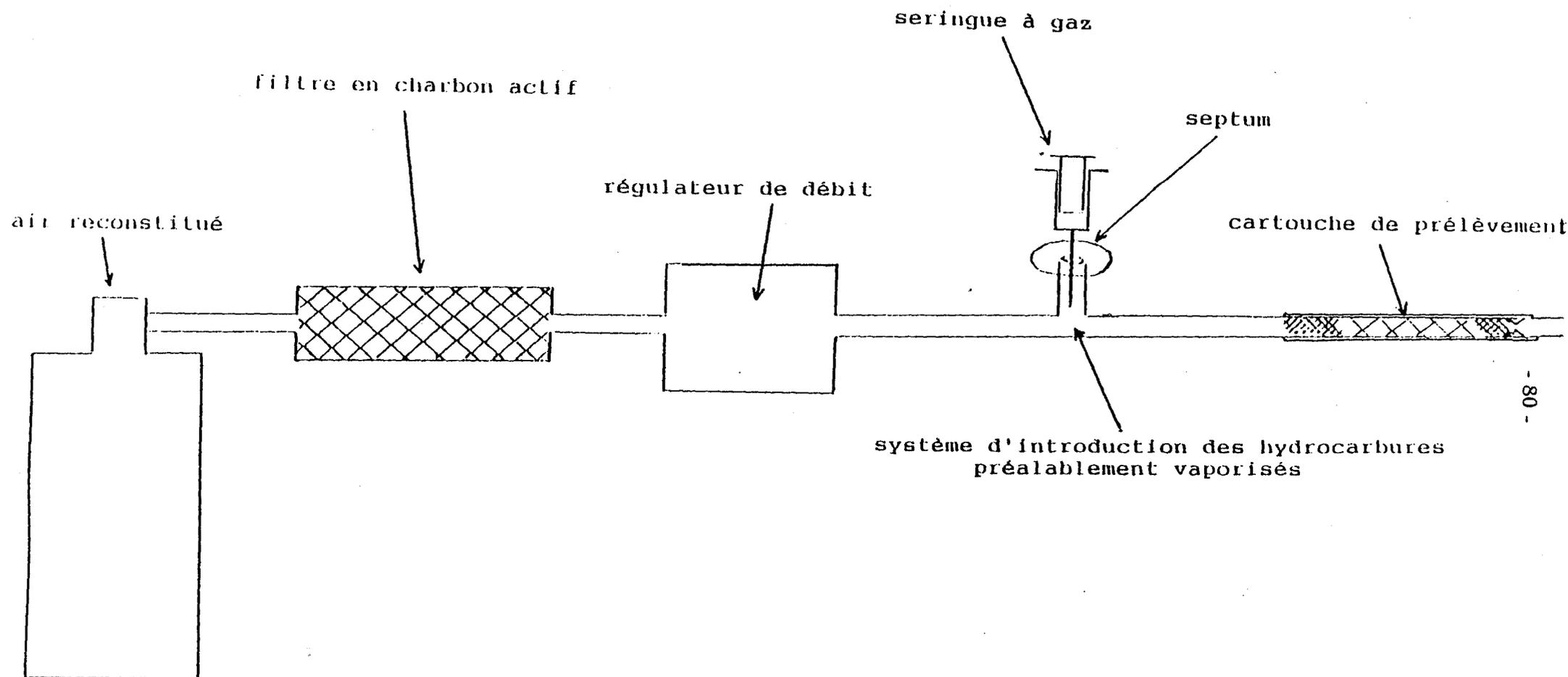


Figure 24 : Dispositif de préparation des étalons à partir d'hydrocarbures liquides préalablement vaporisés

3.1.3.1 - Premier dispositif d'étude

L'efficacité de l'adsorption est testée à l'aide du montage représenté figure 25, il permet l'introduction d'une quantité connue d'un composé dans un flux continu d'air pur. Ce composé étalon est injecté dans le flux gazeux à l'aide d'une seringue à gaz; dans le cas de composés liquides, ils sont préalablement vaporisés dans une enceinte. L'air traverse successivement deux cartouches identiques contenant le même adsorbant, l'essai étant effectué successivement avec le Tenax TA, le Carbotrap B puis le Carbosieve SIII. L'analyse de la cartouche 2, appelée cartouche de garde, permet de mettre en évidence un éventuel perçage de la première et de le quantifier.

Les rétentions d'un composé lourd, le benzène, et d'un composé léger, l'isopentane, ont été testées à l'aide de ce montage. Les masses injectées sont de l'ordre de 50 ng, le débit de balayage étant de 15 litres/heure, les masses des différents adsorbants sont de 200 mg. Le pourcentage de produit présent dans la cartouche de garde par rapport à la masse de produit initialement injecté dans le dispositif a été déterminé pour différents volumes de gaz de balayage. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XVIII.

Tableau XVIII : Pourcentage de produit retenu sur la cartouche de garde (cartouche 2) en fonction du volume de balayage

Volume de gaz de balayage (l)	Tenax TA		Carbotrap B		Carbosieve SIII	
	Isopentane (%)	Benzène (%)	Isopentane (%)	Benzène (%)	Isopentane (%)	Benzène (%)
1,5	60	0,5	0	0	0	0
2	70	3	1	0	0	0
5			7	0	0	0
10					0	0

A partir de ces résultats, il faut remarquer que, dans les conditions opératoires retenues :

- le Carbosieve SIII retient quantitativement l'isopentane qui est l'un des composés légers ayant la température d'ébullition la plus élevée (27,8°C), quel que soit le volume de balayage,

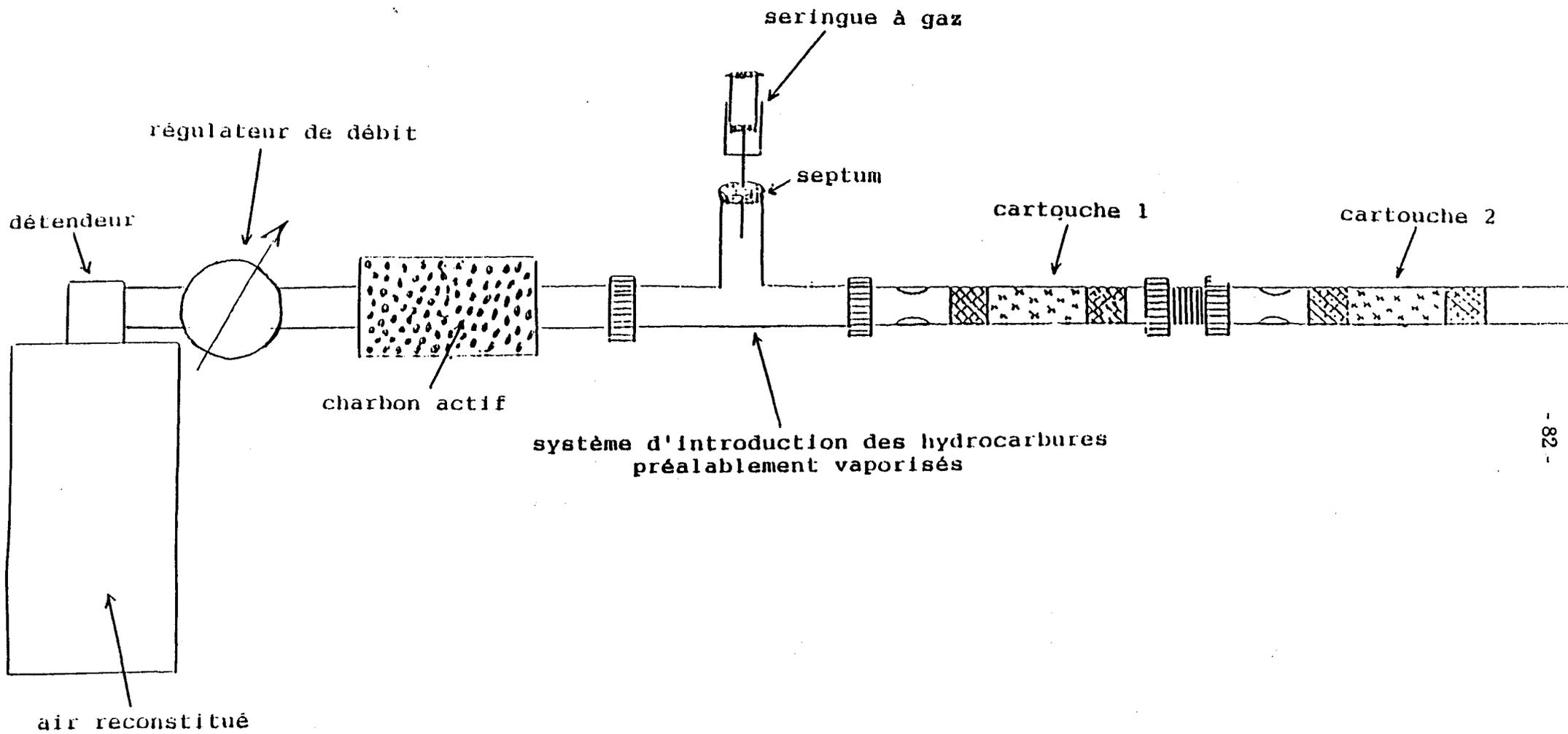


Figure 25 : Dispositif d'étude du perçage des hydrocarbures

- le Tenax-TA ne retient pas en totalité l'isopentane et certainement encore moins les composés légers de température d'ébullition inférieure. Il piège difficilement le benzène pour un volume de balayage supérieur à 1,5 litre.

- le Carbotrap B adsorbe en totalité le benzène et donc les composés lourds mais plus difficilement l'isopentane pour un volume de balayage supérieur à 5 litres.

Si ce moyen d'étude permet d'estimer s'il y a rétention ou non d'un composé sur un adsorbant, il ne permet pas de définir précisément le volume de perçage, à moins d'effectuer pas à pas une analyse pour différents volumes de balayage, ce qui nécessiterait des manipulations laborieuses. Ceci nous a mené à définir d'autres méthodes et à mettre au point d'autres dispositifs pour parvenir à une détermination efficace et précise des volumes de perçage.

3.1.3.2 - Deuxième dispositif d'étude

Le montage, représenté sur la figure 26, permet de déterminer les volumes de perçage des composés liquides ou gazeux, il consiste à relier directement la cartouche de prélèvement au détecteur à ionisation de flamme d'un chromatographe. Il est nécessaire de diviser le courant gazeux entre la cartouche et le détecteur car ce dernier n'admet pas un débit de gaz vecteur supérieur à 30 ml/mn.

Le volume de perçage V_p est calculé à partir du temps de perçage T_p correspondant à 10 % de la réponse maximale du FID ; selon : $V_p = Q \times T_p$, Q étant le débit de balayage.

La figure 27 représente la réponse du FID en fonction du temps lors de l'injection en continu de 1 ppm d'éthane dans une cartouche de Carbosieve SIII. Le volume de perçage est atteint en 7,5 minutes, le débit de balayage du gaz étalon est de 50 ml/minute, ce qui correspond à un volume de perçage de 400 ml.

Le volume de perçage d'un composé liquide, à température ambiante, est calculé à partir du chromatogramme de la figure 28 qui correspond à l'injection ponctuelle, à l'aide d'une seringue à gaz, de 0,1 μg de pentane; l'adsorbant employé étant le Carbotrap C. Le volume de perçage obtenu, pour un débit de 100 ml/minute, est de 80 ml.

Le dispositif décrit ci-dessus nous a également permis de déterminer l'influence du débit de prélèvement et de la quantité d'adsorbant sur la valeur du volume de perçage.

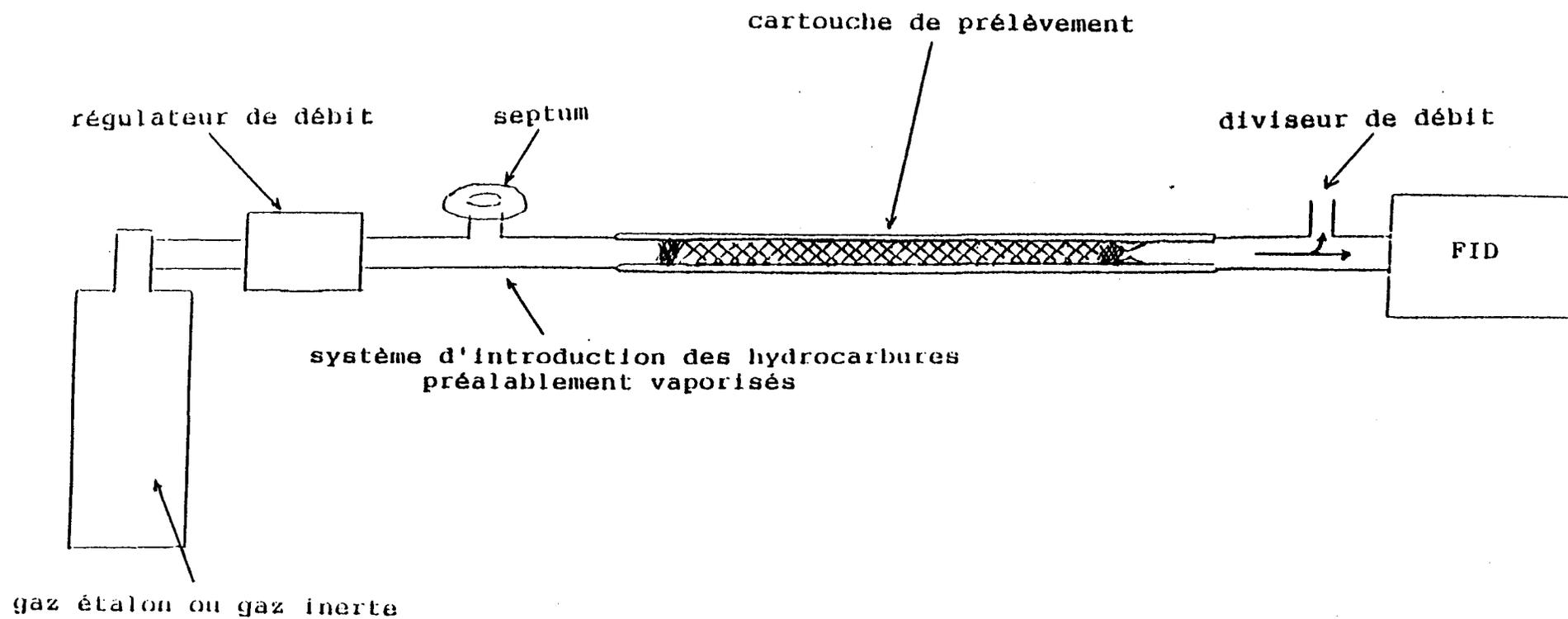


Figure 26 : Dispositif de détermination des volumes de perçage

intensité du signal
du FID

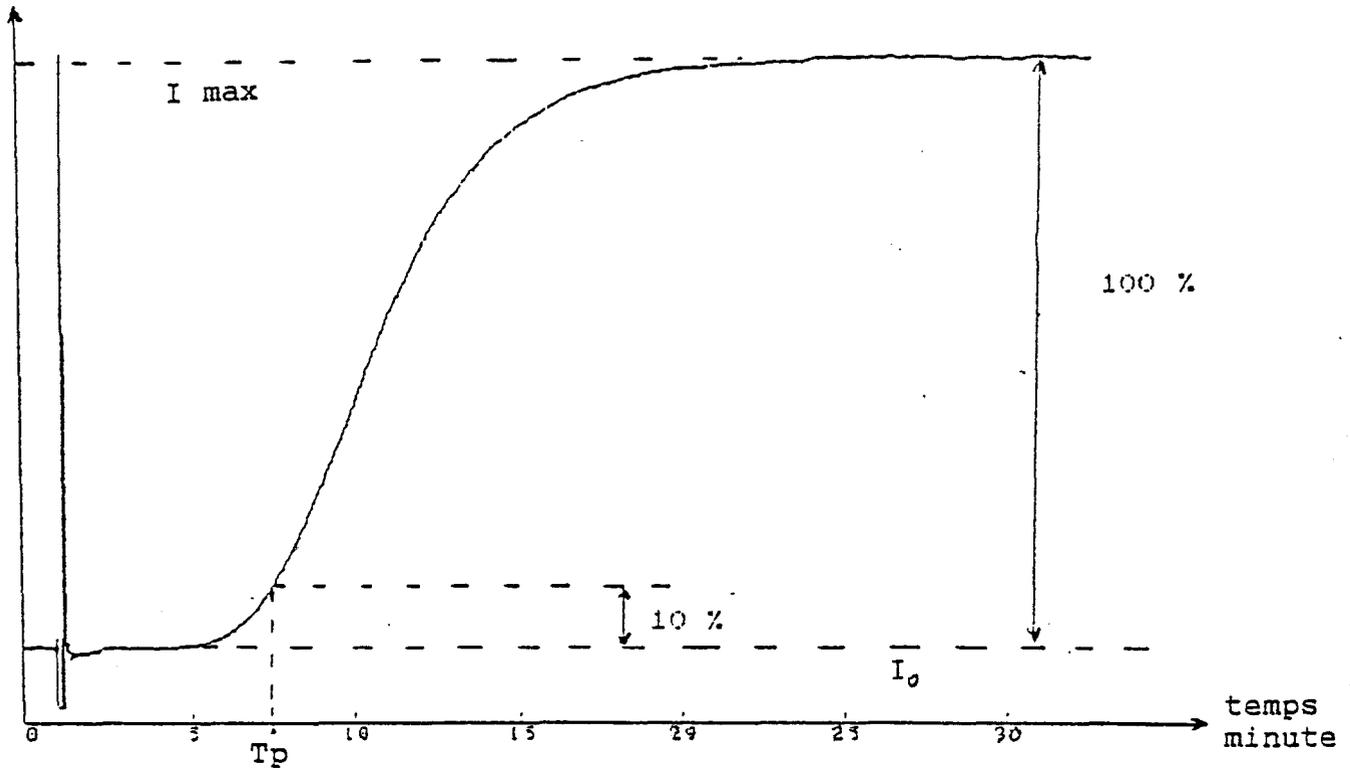


Figure 27 : Détermination du volume V_p de l'éthane à travers une cartouche contenant du Carbosieve SIII (chromatographie frontale)

intensité du signal
du FID

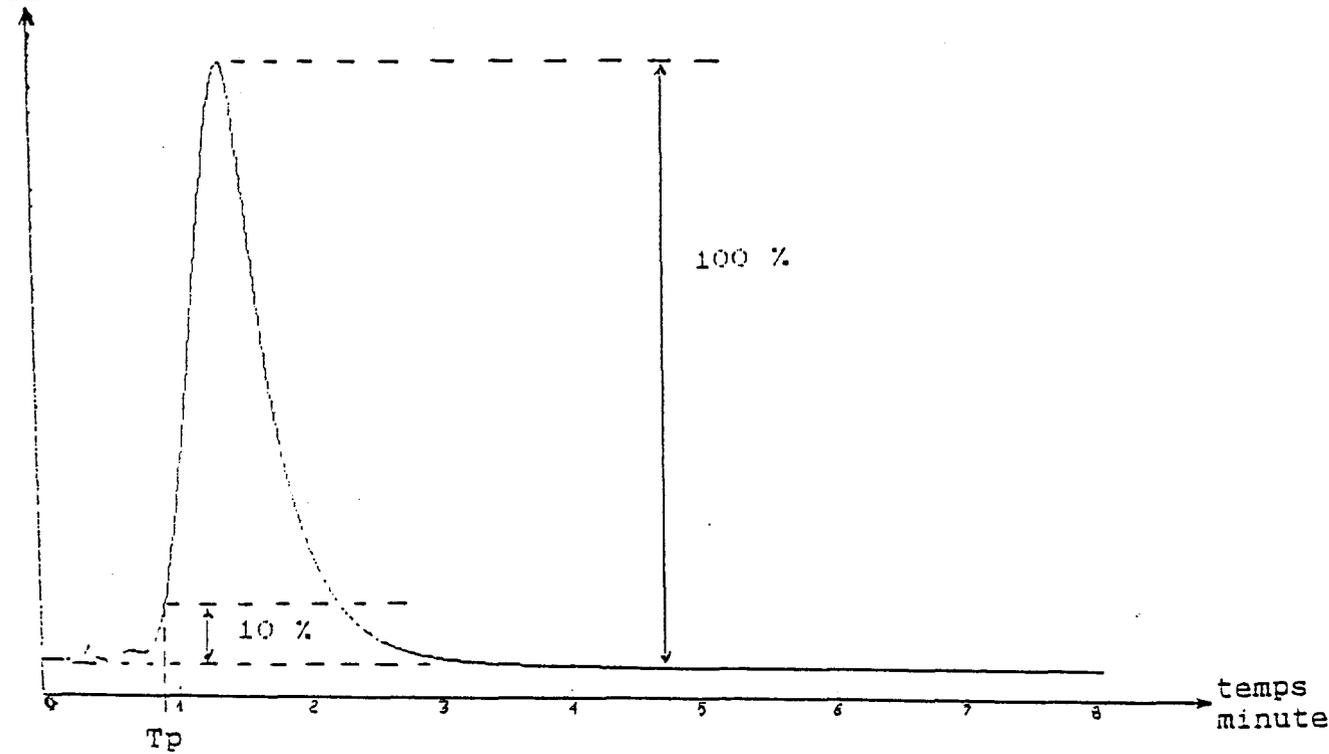


Figure 28 : Détermination du volume V_p du pentane à travers une cartouche contenant du Carbotrap C (chromatographie classique)

3.1.3.2.1 - Influence du débit sur le volume de perçage de l'éthane

L'étude est réalisée sur l'éthane qui est l'un des composés légers les plus difficiles à retenir. Sa température d'ébullition ($- 88,6^{\circ}\text{C}$) est l'une des plus basses de tous les hydrocarbures présents dans l'atmosphère, méthane excepté.

L'adsorbant utilisé pour piéger l'éthane est le carbosieve SIII. La variation du volume de perçage de l'éthane à travers une cartouche contenant 220 mg de carbosieve, en fonction du débit de prélèvement, est représentée sur la figure 29. L'allure de la courbe permet de conclure que le volume de perçage reste constant pour un débit inférieur à environ 100 ml/mn et qu'il décroît pour des débits supérieurs.

Le phénomène d'adsorption entre le support solide et les molécules gazeuses est purement physique, un débit trop important semble perturber la fixation des atomes dans les cavités de l'adsorbant. Il est donc nécessaire de déterminer le débit maximal de prélèvement afin de minimiser le perçage.

La rétention du pentane a été également testée sur une cartouche contenant 150 mg de Carbotrap B. Les résultats obtenus, représentés sur la figure 30, montrent que le volume de perçage n'est pas influencé par des débits inférieurs à 250 ml/mn. Ce débit de 250 ml/mn est supérieur au débit utilisé lors d'un prélèvement de composés légers tels que l'éthane et de composés plus lourds tels que le pentane, sur une même cartouche contenant à la fois du Carbosieve SIII et du Carbotrap B.

3.1.3.2.2 - Influence de la quantité d'adsorbant

Le temps nécessaire pour qu'une molécule gazeuse traverse une cartouche dépend de la nature de l'adsorbant mais aussi de sa quantité. Comme pour une colonne chromatographique classique, le temps de rétention est fonction de la longueur du lit d'adsorbant.

Le montage, représenté sur la figure 26, permet de tester la rétention de certains hydrocarbures suivant la quantité d'adsorbant contenu dans une cartouche et ceci pour les trois types d'adsorbants : Carbotrap B et C et Carbosieve SIII.

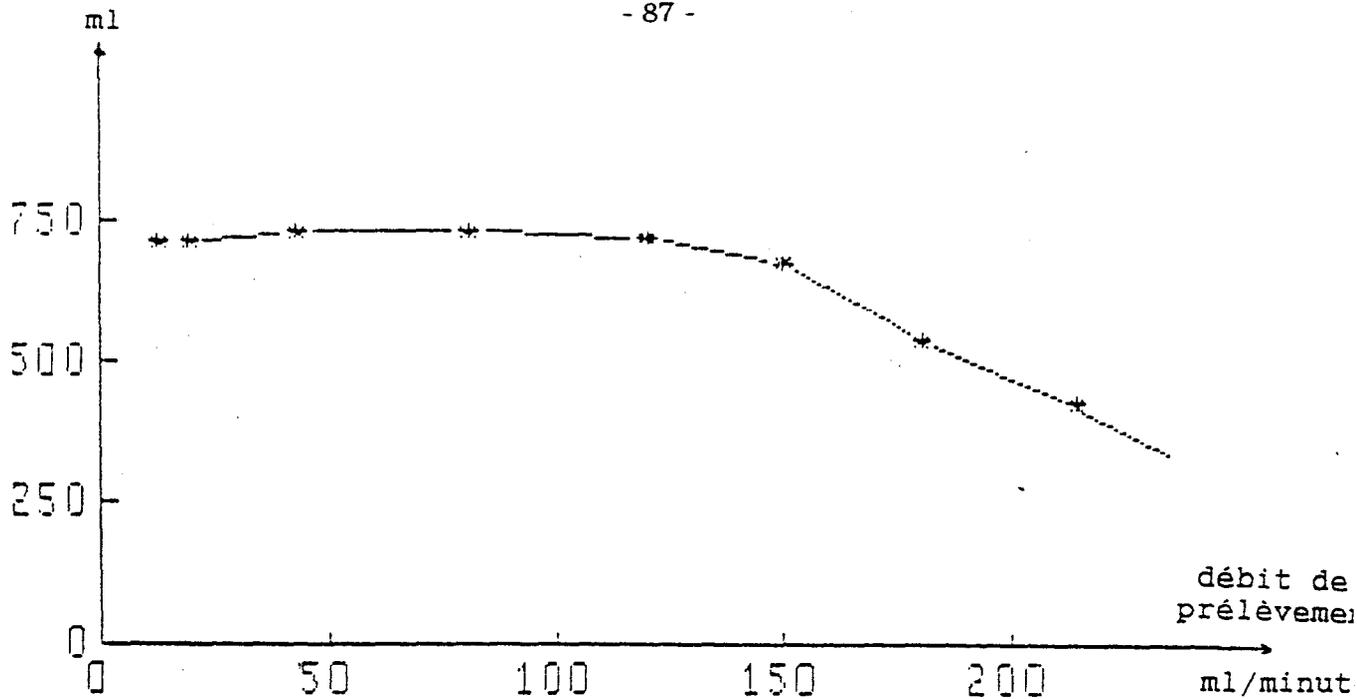


Figure 29 : Variation du volume de perçage de l'éthane adsorbé sur 220 mg de Carbosieve SIII en fonction du débit de prélèvement à 20 °C

volume de perçage

litre

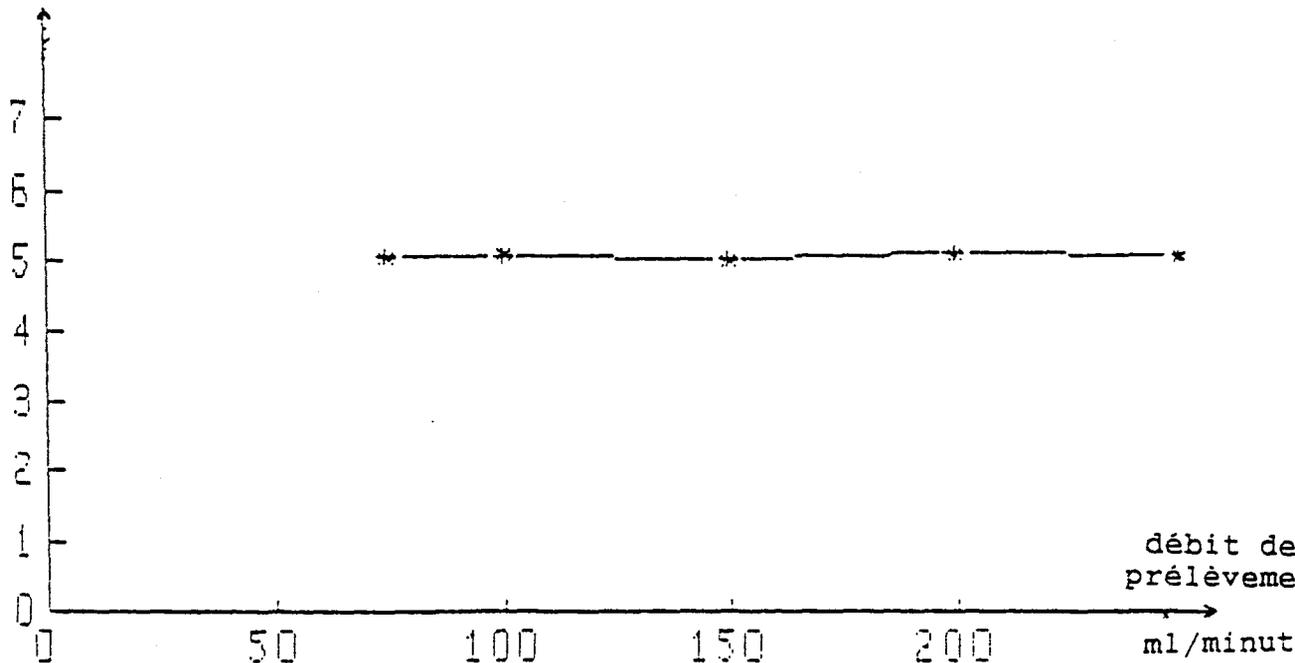


Figure 30 : Variation du volume de perçage du pentane adsorbé sur 150 mg de Carbotrap B en fonction du débit de prélèvement à 20 °C

La figure 31 représente l'évolution du volume de perçage de l'éthane en fonction de la masse de Carbosieve SIII, le débit de balayage étant fixé à 50 ml/mn. Le volume de perçage varie de 350 ml pour 100 mg de Carbosieve à 1,5 litre pour 300 mg d'adsorbant.

Les figures 32 et 33 montrent l'affinité assez importante du pentane pour le Carbotrap B et de l'octane pour le Carbotrap C, les volumes de perçage pour ces composés sont de plusieurs litres.

Comme l'indique la figure 34, le Carbotrap C retient peu le pentane, son volume de perçage est de 150 ml pour une masse de 280 mg d'adsorbant.

3.1.3.3. - Troisième dispositif d'étude

Le second dispositif d'étude ne peut être appliqué qu'à un seul composé à la fois; il ne peut être utilisé pour la détermination du volume de perçage des composés d'un mélange d'hydrocarbures, surtout si ces composés possèdent des temps d'élution voisins. L'étude systématique pour chaque hydrocarbure nécessiterait l'achat d'une bouteille étalon pour chacun d'entre eux, ce qui représenterait un gros investissement.

Ceci nous a amené à étudier la rétention d'un mélange de plusieurs hydrocarbures à l'aide du dispositif de préparation des étalons par dilution dynamique décrit dans le paragraphe 3.1.2.1 et représenté sur la figure 23. Ce dispositif permet la détermination, pas à pas, des volumes de perçage de plusieurs hydrocarbures à partir d'une seule bouteille étalon, contenant un mélange d'hydrocarbures.

Cette étude est réalisée sur les composés gazeux à température ambiante car ce sont ces hydrocarbures, difficiles à piéger, qui vont limiter le volume de prélèvement.

Les expériences sont réalisées à l'aide de la bouteille étalon dont la composition est détaillée dans le tableau XVII. Pour une dilution donnée, différents volumes sont aspirés à travers une cartouche contenant 200 mg de Carbosieve SIII, ce qui permet de fixer des masses différentes d'hydrocarbures sur l'adsorbant. Les cartouches ainsi obtenues sont analysées, les intensités du signal délivré par le FID pour quelques composés sont reportées sur les figures 35 à 38, en fonction du volume prélevé.

volume de perçage

- 89 -

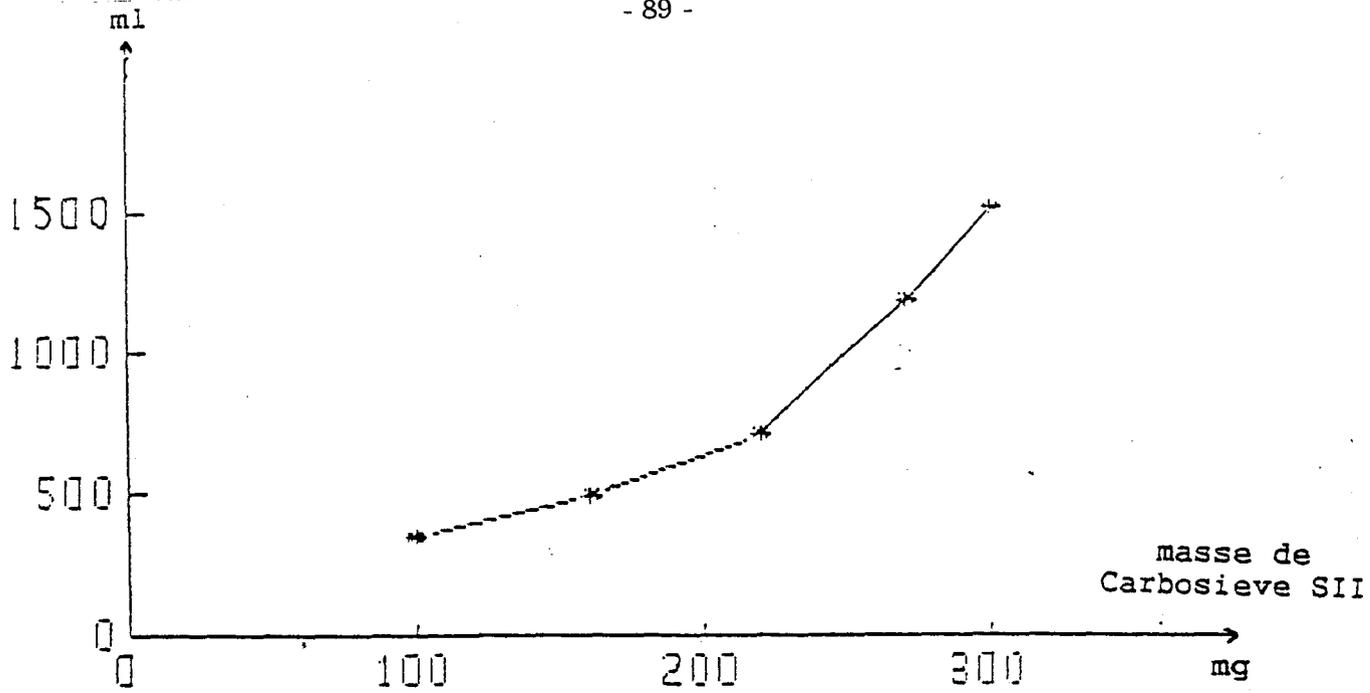


Figure 31 : Variation du volume de perçage de l'éthane en fonction de la masse de Carbosieve SIII à 20 °C (débit de balayage 50 ml/minute)

volume de perçage

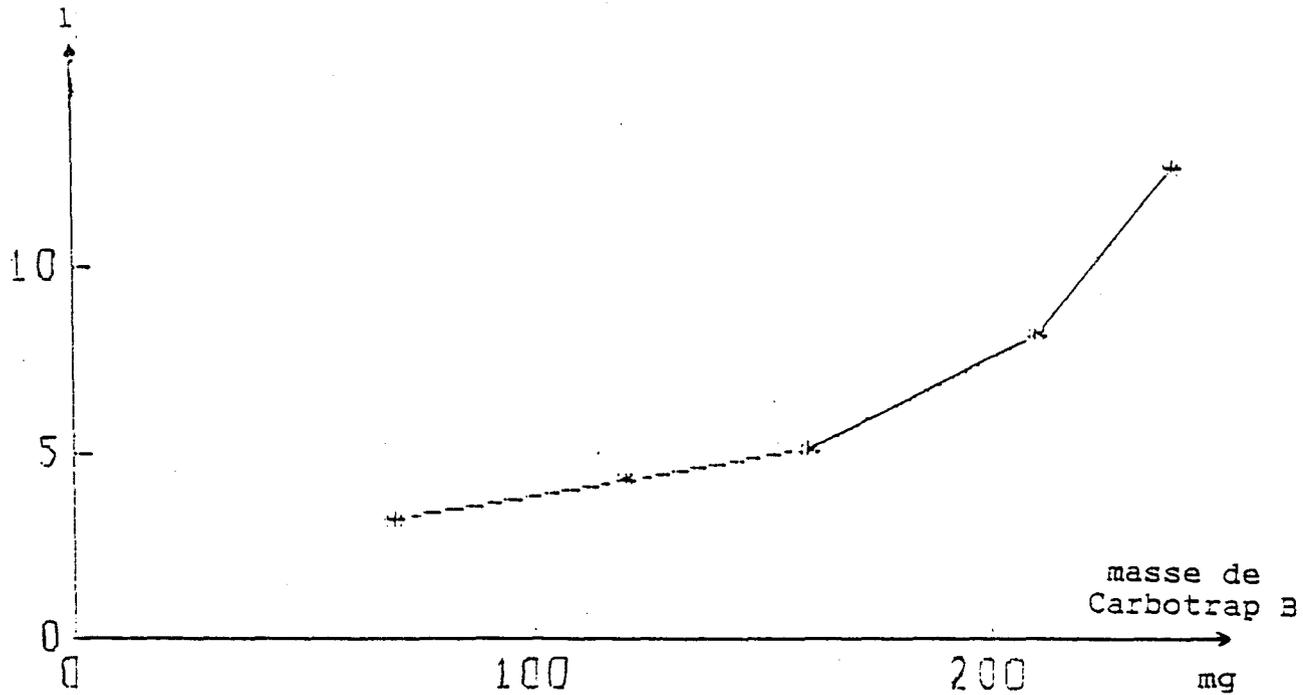


Figure 32 : Variation du volume de perçage du pentane en fonction de la masse de Carbotrap B à 20 °C (débit de balayage 100 ml/minute)

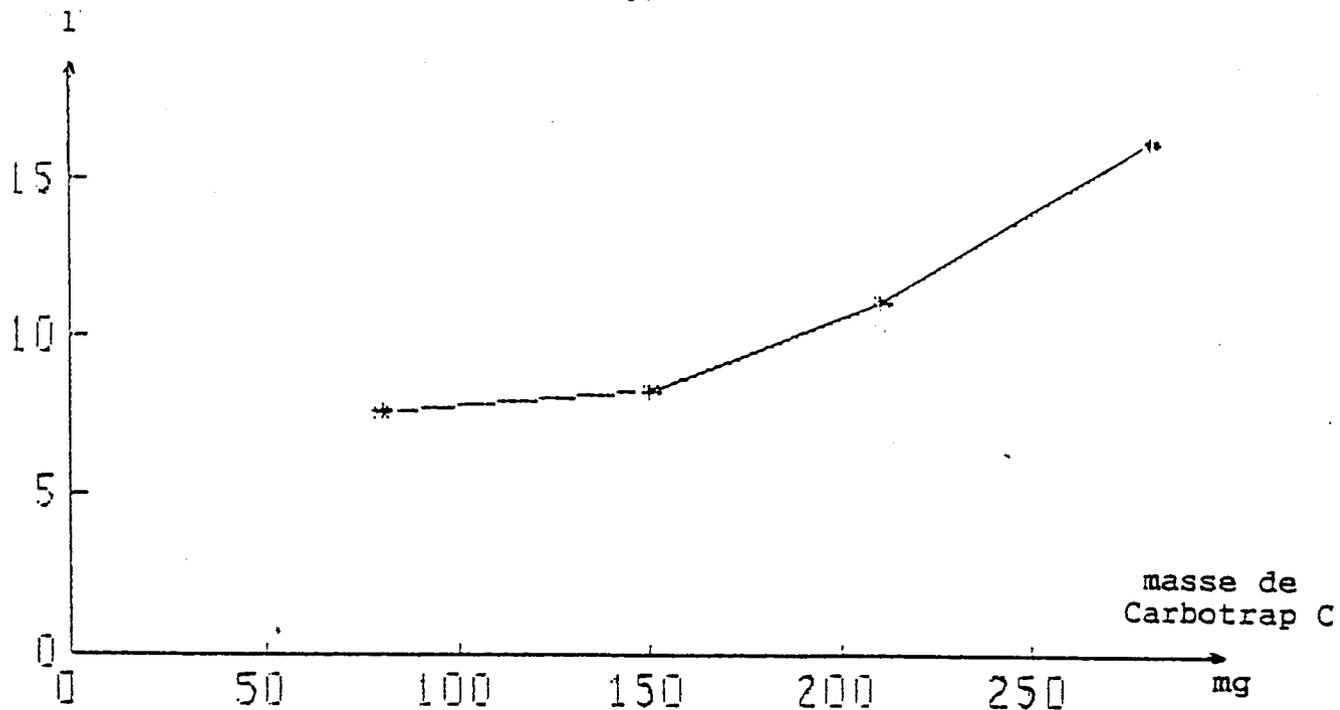


Figure 33 : Variation du volumé de perçage de l'octane en fonction de la masse de Carbotrap C à 20 °C (débit de balayage 100 ml/minute)

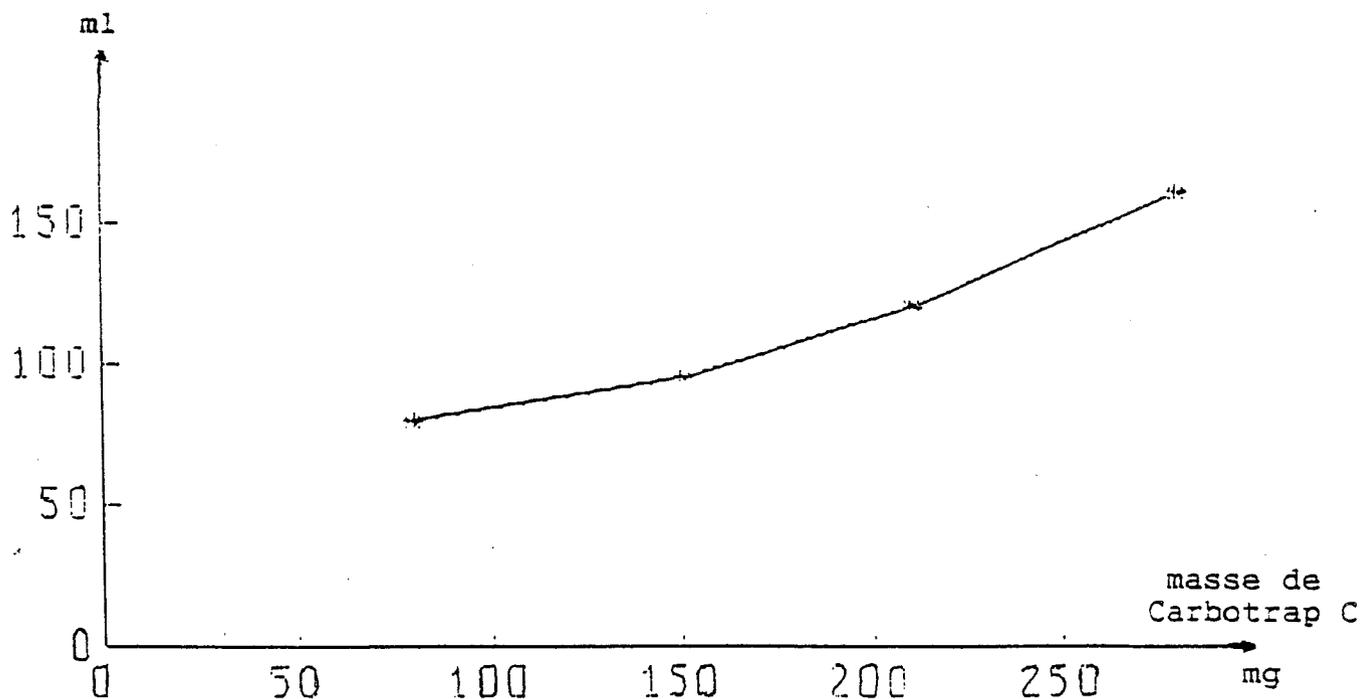


Figure 34 : Variation du volumé de perçage du pentane en fonction de la masse de Carbotrap C à 20 °C (débit de balayage 100 ml/minute)

Sur la figure 35, on remarque une cassure de la droite d'étalonnage pour un volume de gaz prélevé égal à 720 ml. Au-delà de ce volume, la réponse du FID est constante, le flux d'hydrocarbures entrant dans la cartouche est équivalent au flux sortant, la teneur globale dans la cartouche ne varie plus. Le volume de rétention de l'éthane peut être évalué à 700 ml pour 200 mg de Carbosieve SIII, ce qui confirme les résultats obtenus au paragraphe 3.1.3.2.2.

D'après les figures 36 et 37, l'éthylène et l'acétylène présentent des volumes de perçage respectivement de l'ordre de 400 et 300 ml, donc inférieurs à celui de l'éthane. On peut en conclure que le volume de perçage n'est pas uniquement lié à la température d'ébullition du composé, mais qu'il est également fonction de sa masse molaire et de son encombrement stérique.

Le perçage de la cartouche pour les autres composés en C_3 et C_4 n'a pas été mis en évidence pour un volume prélevé d'un litre. La figure 38 montre la réponse du propène en fonction du volume de gaz prélevé.

3.1.3.4 - Influence de la température lors du prélèvement

La détermination des volumes de perçage décrite dans les pages précédentes a été effectuée à la température ambiante du laboratoire soit environ 20°C. Les prélèvements sur le terrain pouvant se dérouler dans des conditions de température très variables, il était nécessaire d'étudier l'influence de ce paramètre sur la valeur du volume de perçage. Cette étude a été réalisée à l'aide du troisième dispositif décrit dans le paragraphe précédent. Afin de faire varier la température de prélèvement, la cartouche contenant les adsorbants est placée dans le four d'un chromatographe.

Des cartouches contenant des quantités connues d'hydrocarbures sont analysées, le tracé des courbes représentant l'aire du pic d'un composé en fonction du volume prélevé permet de déterminer les volumes de perçage de ce composé pour différentes températures de prélèvement.

Le tableau XIX représente la variation du volume de perçage de l'acétylène (composé pour lequel le volume de perçage à 20°C est le plus faible) sur une cartouche contenant 200 mg de Carbosieve SIII en fonction de la température de prélèvement.

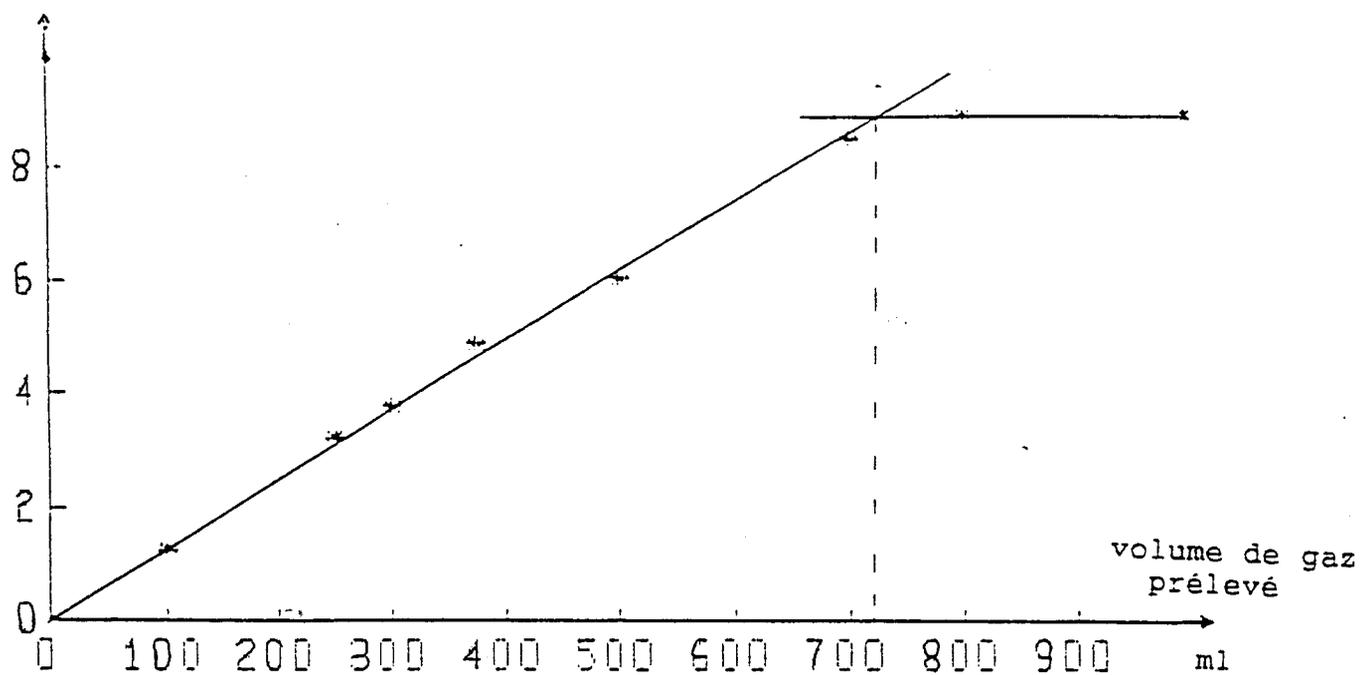


Figure 35 : Rétention de l'éthane sur 200 mg de Carbosieve SIII en fonction du volume de prélèvement à 20 °C

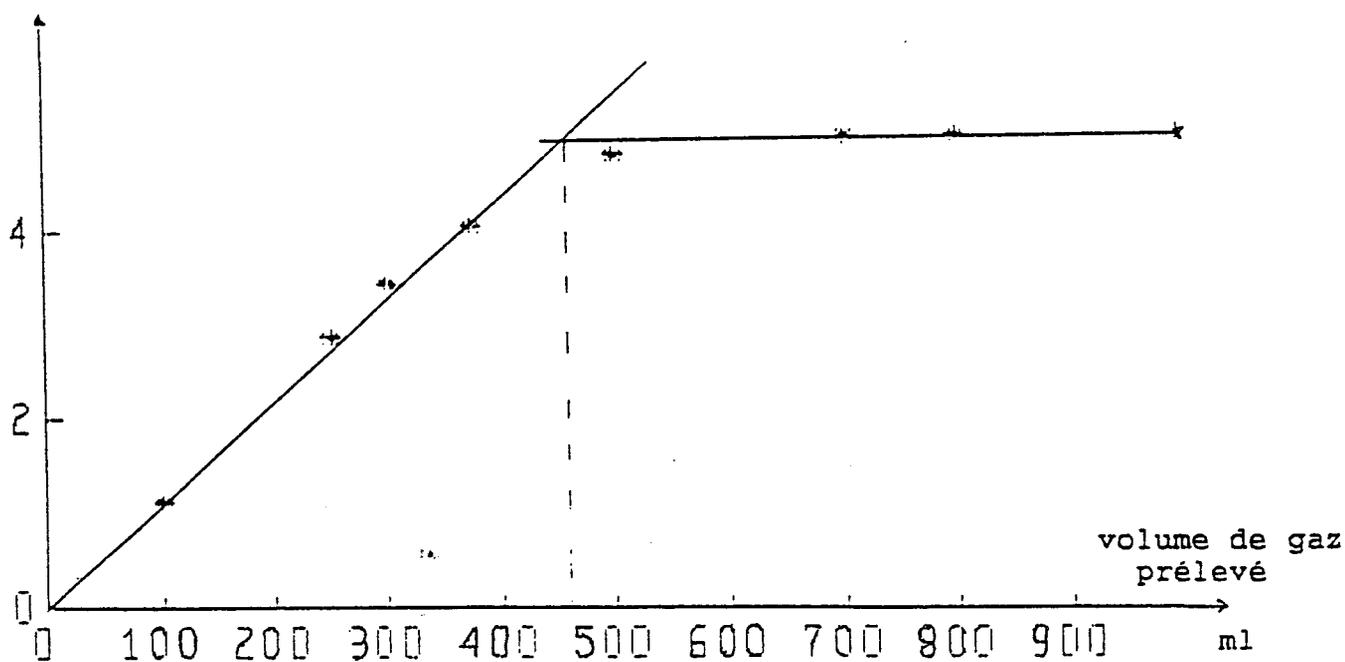


Figure 36 : Rétention de l'éthylène sur 200 mg de Carbosieve SIII en fonction du volume de prélèvement à 20 °C

aire du pic
mV.min

- 93 -

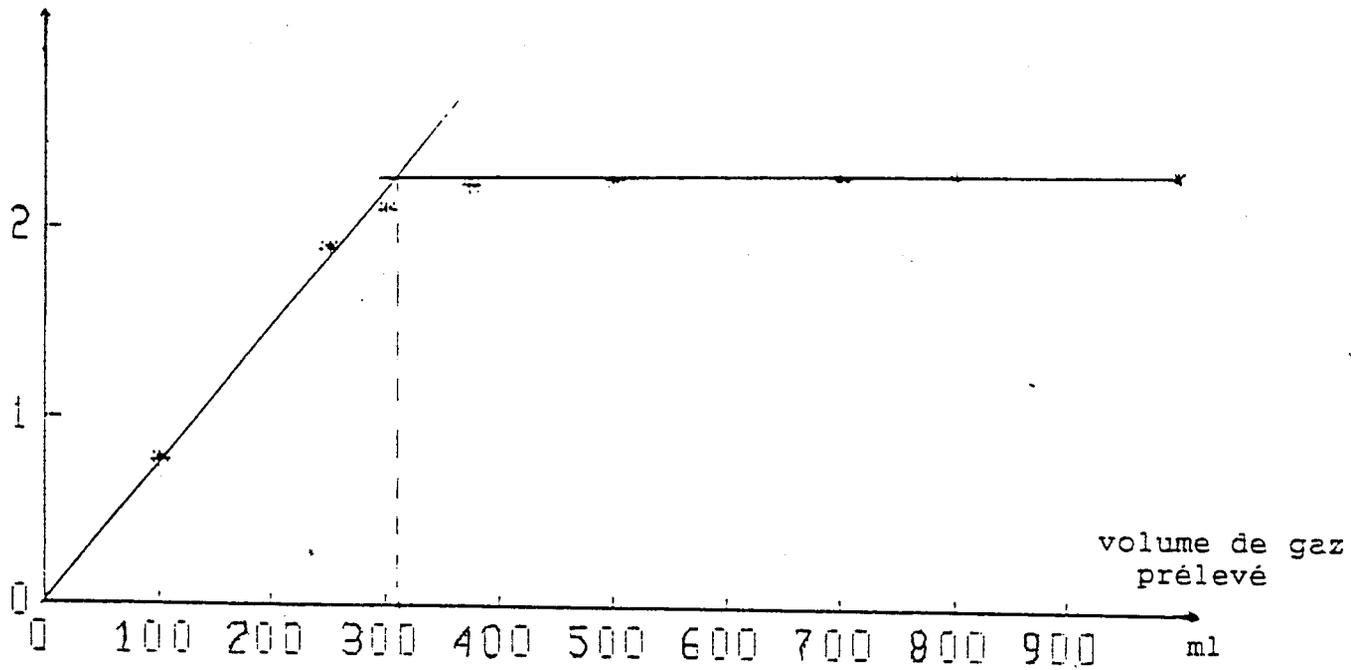


Figure 37 : Rétention de l'acétylène sur 200 mg de Carbosieve SIII en fonction du volume de prélèvement à 20 °C

aire du pic
mV.min

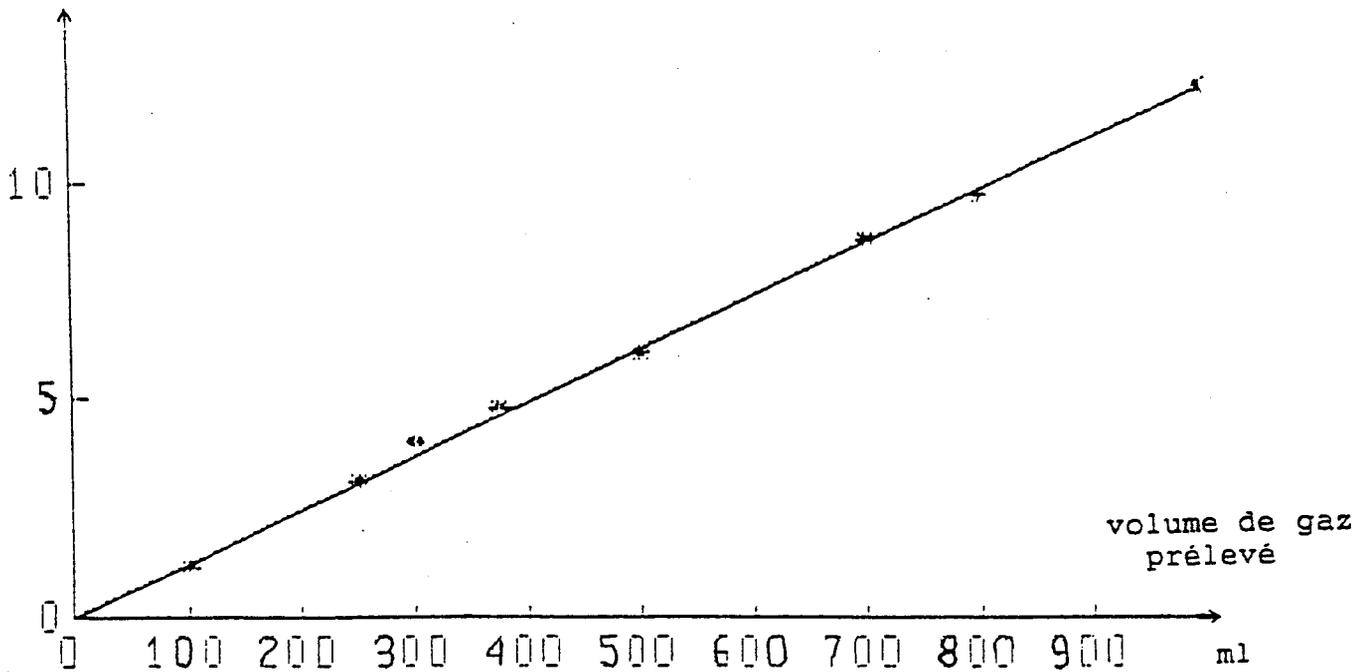


Figure 38 : Rétention du propène sur 200 mg de Carbosieve SIII en fonction du volume de prélèvement à 20 °C

Tableau XIX : Variation du volume de perçage de l'acétylène en fonction de la température de prélèvement

Température de prélèvement °C	Volume de perçage ml
0	610
10	410
20	310
30	220
40	170

Il est à noter que le volume de perçage décroît en fonction de la température, ce qui est en accord avec la théorie de la chromatographie appliquée à la cartouche de prélèvement.

Ces résultats montrent que pour effectuer un prélèvement quantitatif à une température de 40°C, le volume à prélever doit être inférieur à 170 ml. Il est à noter qu'une diminution du volume prélevé entraîne une augmentation du seuil de détection des composés piégés. Dans le cas de températures élevées, il apparaît donc préférable de climatiser la chaîne d'échantillonnage.

3.1.4 - Composition de la cartouche de prélèvement retenue

Ces différentes expériences permettent de déterminer la composition des cartouches à utiliser pour retenir l'ensemble des COV présents dans l'atmosphère. Les adsorbants retenus pour l'analyse des hydrocarbures sont le Carbotrap C, le Carbotrap B et le Carbosieve SIII.

Le Carbosieve SIII piège les composés constitués de deux à cinq atomes de carbone (C_2 à C_5), le Carbotrap B adsorbe les composés de C_5 à C_8 , le Carbotrap C retient les composés supérieurs à C_8 .

Les adsorbants sont commercialisés en flacons de dix grammes par la Société Supelco, le remplissage des cartouches de prélèvement est effectué au laboratoire.

Les quantités respectives de chaque adsorbant sont introduites à l'aide d'un petit entonnoir, les différents lits de supports solides sont séparés par des tampons de laine de quartz. Le tableau XX donne les quantités de chacun des adsorbants à utiliser selon que l'on désire piéger les composés légers et/ou lourds, elles sont déterminées en fonction de la géométrie de la cartouche et de la capacité d'adsorption des différents supports solides.

Tableau XX : Composition des cartouches de prélèvement

	Adsorbant	Hydrocarbures retenus	
		C ₅ à C ₁₅	C ₂ à C ₁₅
Masse des différents adsorbants dans la cartouche en mg	Carbosieve SIII	-	200
	Carbotrap B	200	100
	Carbotrap C	100	75

La cartouche constituée des Carbotrap B et C assure le piégeage des composés lourds uniquement. L'utilisation d'une cartouche constituée des trois adsorbants permet la rétention quantitative des composés légers et lourds, elle permettra ultérieurement l'analyse, en une seule injection, de l'ensemble des hydrocarbures, à l'aide d'un dispositif de commutation de colonnes capillaires.

Au cours de la désorption thermique, il faut veiller à ne pas polluer le Carbosieve SIII par des composés lourds désorbés des Carbotrap B et C. Comme l'indique la figure 39, il faut donc respecter les sens de prélèvement et de désorption sur une cartouche ainsi que la répartition des adsorbants dans celle-ci. Lors du prélèvement, le Carbotrap C est le premier adsorbant rencontré par l'échantillon d'air, le lit de Carbotrap C protège le Carbotrap B qui, lui-même, protège le Carbosieve SIII. Inversement, lors de la désorption, les hydrocarbures piégés sur le Carbosieve SIII vont migrer vers le Carbotrap B et le Carbotrap C mais sans être retenus de façon significative.

3.1.5 - Conditions de prélèvement retenues

Le tableau XXI récapitule les conditions de prélèvement à respecter, selon que l'on désire analyser les composés légers et/ou lourds, pour effectuer un échantillonnage quantitatif à une température de 20 °C.

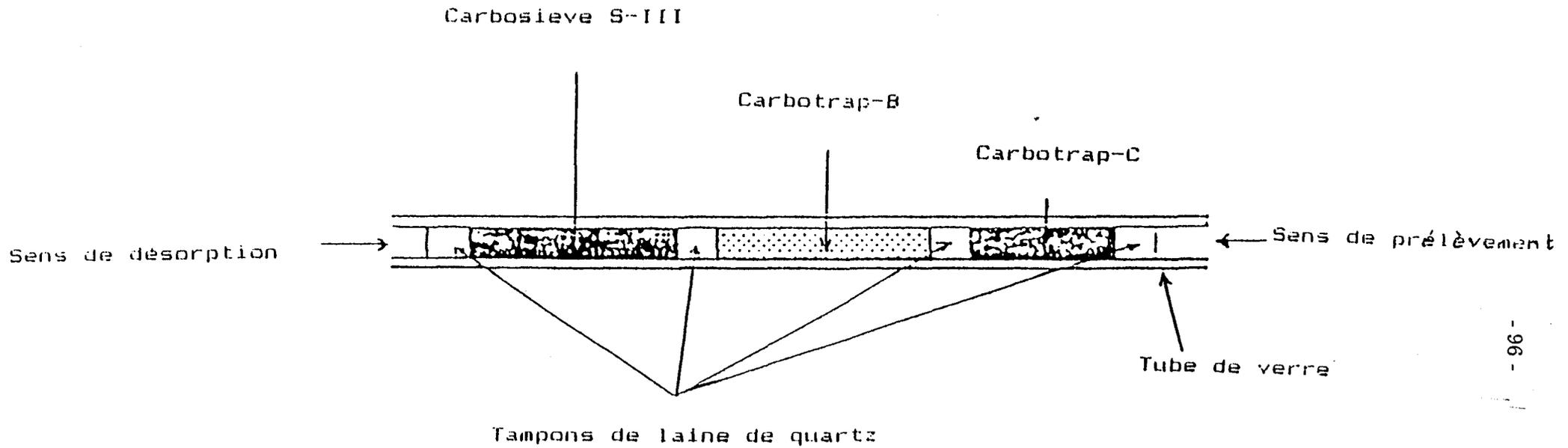


Figure 39 : Sens de prélèvement et de désorption d'une cartouche de prélèvement

Tableau XXI : Conditions de prélèvement des hydrocarbures lourds et/ou légers à 20 °C

	Hydrocarbures retenus	
	C ₅ à C ₁₅	C ₂ à C ₁₅
Débit de prélèvement (ml/minute)	200	50
Volume à prélever (ml)	2000	300
Durée du prélèvement (minute)	10	6
Limite de détection des hydrocarbures (µg/m ³)	0,05	0,35

Le volume d'air à prélever, en vue de l'analyse des hydrocarbures légers, est limité à 300 ml afin de piéger correctement l'acétylène, composé dont le volume de perçage est le plus faible. Le débit étant fixé à 50 ml/mn, la durée de prélèvement est alors de six minutes.

Dans le cas de l'analyse des hydrocarbures lourds, le volume d'air prélevé peut être plus important, de l'ordre de deux litres. Le débit de prélèvement étant réglé à 200 ml/mn, le prélèvement s'effectue pendant dix minutes.

En fonction de ces volumes prélevés et des limites de détection des analyseurs, de l'ordre de 0,1 ng, la concentration minimale des hydrocarbures présents dans l'air doit être au moins de l'ordre de 0,35 µg/m³ pour les composés légers et de 0,05 µg/m³ pour les lourds.

3.1.6 - Interaction entre les hydrocarbures et l'ozone lors du prélèvement

Dans le souci de vérifier la validité de l'échantillonnage, des tests sur les éventuelles interactions entre les hydrocarbures et l'ozone présents dans l'atmosphère lors du prélèvement ont été effectués.

Pour réaliser cette étude nous avons utilisé les dispositifs de préparation des étalons décrits sur les figures 23 et 24, comprenant en plus un générateur d'ozone dans le cheminement du gaz de dilution ou du gaz vecteur et, d'autre part, un analyseur d'ozone à la sortie de la cartouche de prélèvement. Les tests sont réalisés sur les composés légers de la bouteille étalon (tableau XVII) et sur des composés lourds: des alcanes de C₅ à C₁₀ et des composés aromatiques, les concentrations sont de quelques µg/m³. Les teneurs en ozone sont variables entre 0 et 500 ppb, cette dernière valeur correspondant à une concentration rencontrée lors d'un épisode photochimique.

A dilution constante, donc avec une concentration constante pour les différents hydrocarbures, nous avons fait varier les teneurs en ozone présent dans le gaz de dilution. Les chromatogrammes obtenus ne présentent aucune différences par rapport à ceux qui sont obtenus sans ozone.

D'après ces tests, il n'y aurait donc pas de réaction entre les hydrocarbures piégés sur les adsorbants et l'ozone. De plus, les mesures d'ozone effectuées à la sortie des cartouches de prélèvement montrent que l'ozone ne s'adsorbe pas sur les Carbotrap B et C et le Carbosieve SIII.

3.1.7 - Dessiccation de l'air

Rappelons que l'emploi de carbosieve, utilisé pour le prélèvement des composés légers, nécessite un système déshydratant de l'air prélevé. Cet adsorbant présente en effet un caractère hydrophyle et l'eau perturbe le système de désorption en formant de la glace au niveau du piège cryogénique, bloquant ainsi le flux gazeux de désorption.

L'air atmosphérique contient toujours entre 50 % et 100 % d'humidité relative, ce qui correspond, à une température de 25°C, à environ 11 et 23 milligrammes d'eau par litre d'air.

La méthode de dessiccation doit être spécifique à la molécule d'eau et ne doit pas agir sur les hydrocarbures qui sont analysés. Le système retenu est le tube "Perma Pure", référence MD-250-24P, utilisant une membrane en "Nafion", constituée à partir d'un copolymère de tétrafluoroéthylène. Ce type de membrane commercialisé pour déshydrater des échantillons en vue de leur analyse par différentes techniques (spectrométrie infrarouge par exemple), n'a, à notre connaissance, fait l'objet d'aucun test quant à son comportement vis-à-vis des hydrocarbures. Les expériences suivantes ont permis de répondre à cette question.

Cette membrane est constituée d'un tube en nafion monté sous forme d'un coaxial dans un autre tube en polyéthylène ou en inox. L'air échantillonné circule dans le tube central, un gaz sec circulant en contre courant dans le tube extérieur entraîne les molécules d'eau qui diffusent à travers la membrane.



D'après les indications d'utilisation du fabricant, afin d'assurer le fonctionnement correct de ce tube, certaines conditions de débit et de pression doivent être respectées pour faciliter la perméation de la membrane : débit de contre balayage dix fois supérieur au débit du gaz prélevé et pression du gaz sécheur inférieure à la pression atmosphérique. Le tube en nafion est testé à partir du montage représenté figure 40, il est constitué du système d'étalonnage décrit au paragraphe 3.1.3, de deux barboteurs thermostatés qui permettent de saturer l'air de dilution en eau et du tube à perméation.

Le gaz sec de contre balayage est constitué de l'air extérieur déshydraté sur un filtre de silicagel, une pompe permet d'aspirer cet air, un débitmètre massique placé en amont du tube sécheur règle le débit de contre balayage. La pression du gaz sec est alors de 0,5 bar, le gaz échantillonné étant à pression atmosphérique.

L'efficacité de la dessiccation est vérifiée en effectuant la désorption d'une cartouche contenant du Carbosieve SIII, traversée par de l'air initialement saturé en eau puis desséché dans le tube à perméation. La mesure en continu du débit de désorption de cette cartouche placée dans le TCT permet de contrôler la formation éventuelle de glace lors de l'étape de condensation ; en cas de présence de glace, le débit de désorption mesuré chute.

Les tests de déshydratation, prélèvement d'air saturé en eau, prélevé à un débit de 200 ml/mn, puis désorption de la cartouche, se sont avérés positifs (absence de formation de glace dans le TCT), le gaz de contre balayage ayant un débit de 2 l/mn et une pression de 0,5 bar. Nous avons ensuite introduit dans le système des gaz étalons, afin de tester une éventuelle perméation des hydrocarbures à travers la membrane en nafion. Les comparaisons sont effectuées entre des gaz étalons secs et humides et cela pour différents composés :

- les hydrocarbures de la bouteille étalon comportant onze composés,

- les alcanes linéaires de C_5 à C_{10} et les dérivés benzéniques : benzène, toluène, éthylbenzène, xylène et triméthylbenzène, qui, du fait de leur polarité, risquent de diffuser au travers de la membrane.

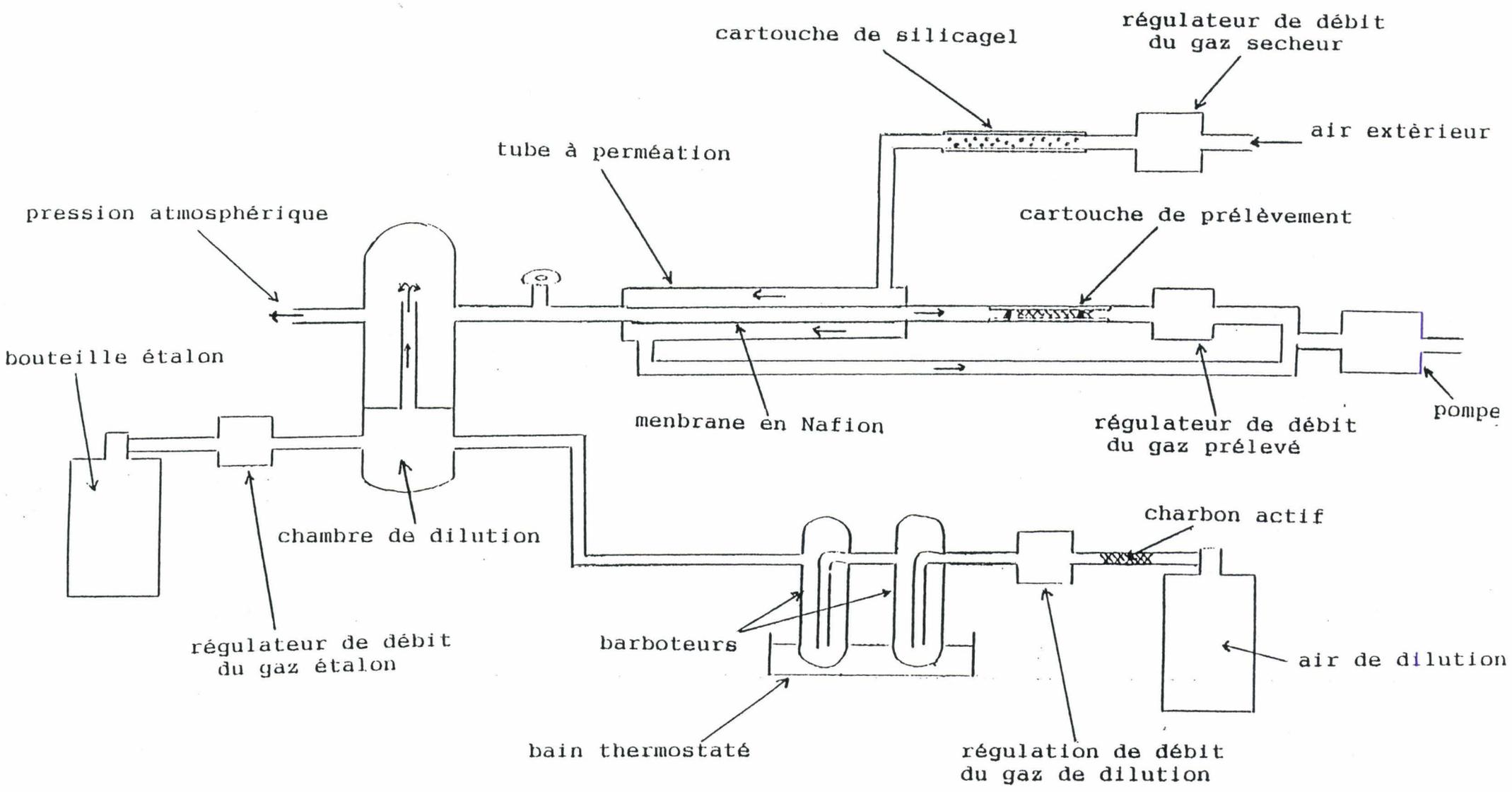


Figure 40 : Montage permettant de tester la dessiccation du gaz échantillonné

Les réponses délivrées par le FID pour chacun de ces composés, après analyse des cartouches étalons obtenues à partir d'un gaz de dilution sec, avec ou sans tube sécheur, puis à partir d'un gaz humide avec le tube en nafion, ne montrent aucune différence. La membrane en nafion remplit donc bien son rôle de déshydratant sans modifier la concentration des hydrocarbures dans l'air échantillonné. Ce tube sécheur pourra donc être utilisé lors du prélèvement des hydrocarbures légers de préférence aux produits tels que le silicagel ou le perchlorate de magnésium qui retiennent correctement l'eau mais aussi certains hydrocarbures.

Les systèmes de prélèvement finalement retenus sont représentés sur les figures 41 et 42, le premier montage permet de préconcentrer les hydrocarbures lourds, le second piège les légers et les lourds.

3.1.8 - Conservation des échantillons

Avant d'effectuer un prélèvement, les cartouches, préparées au laboratoire, doivent être conditionnées. Le dispositif mis en place permet de purifier simultanément les adsorbants contenus dans huit cartouches placées dans un four chauffé à 300°C. Les cartouches sont balayées par de l'azote U, purifié sur un filtre de charbon actif, à un débit de 30 ml/mn pendant une heure.

Les cartouches ainsi conditionnées, appelées encore "blancs", fermées hermétiquement par des bouchons en laiton de type swagelok, sont enfermées dans des tubes en verre comme l'indique la figure 43.

Une expérience de conservation a été réalisée à partir de cartouches étalons, remplies des trois adsorbants, contenant des hydrocarbures légers. Vingt cartouches contenant les mêmes masses ont été préparées à cet effet à l'aide du montage du dispositif de préparation des étalons par dilution dynamique. Dix d'entre elles ont été conservées à température ambiante, les dix autres ont été placées au réfrigérateur à - 3°C.

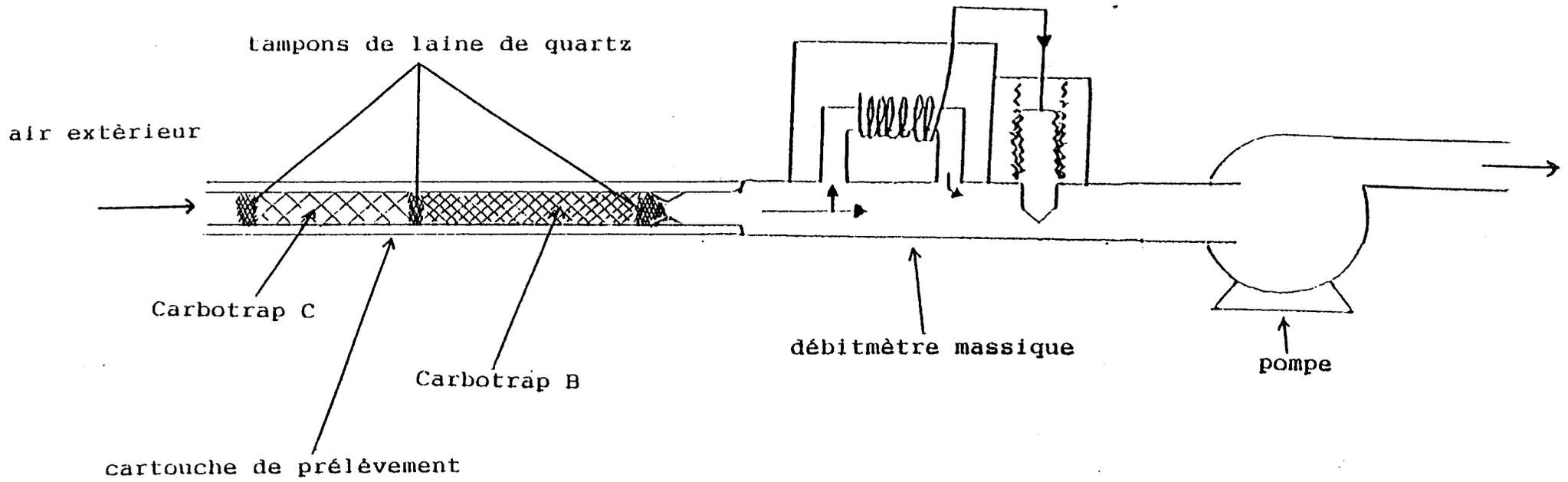


Figure 41 : Système de prélèvement des hydrocarbures lourds

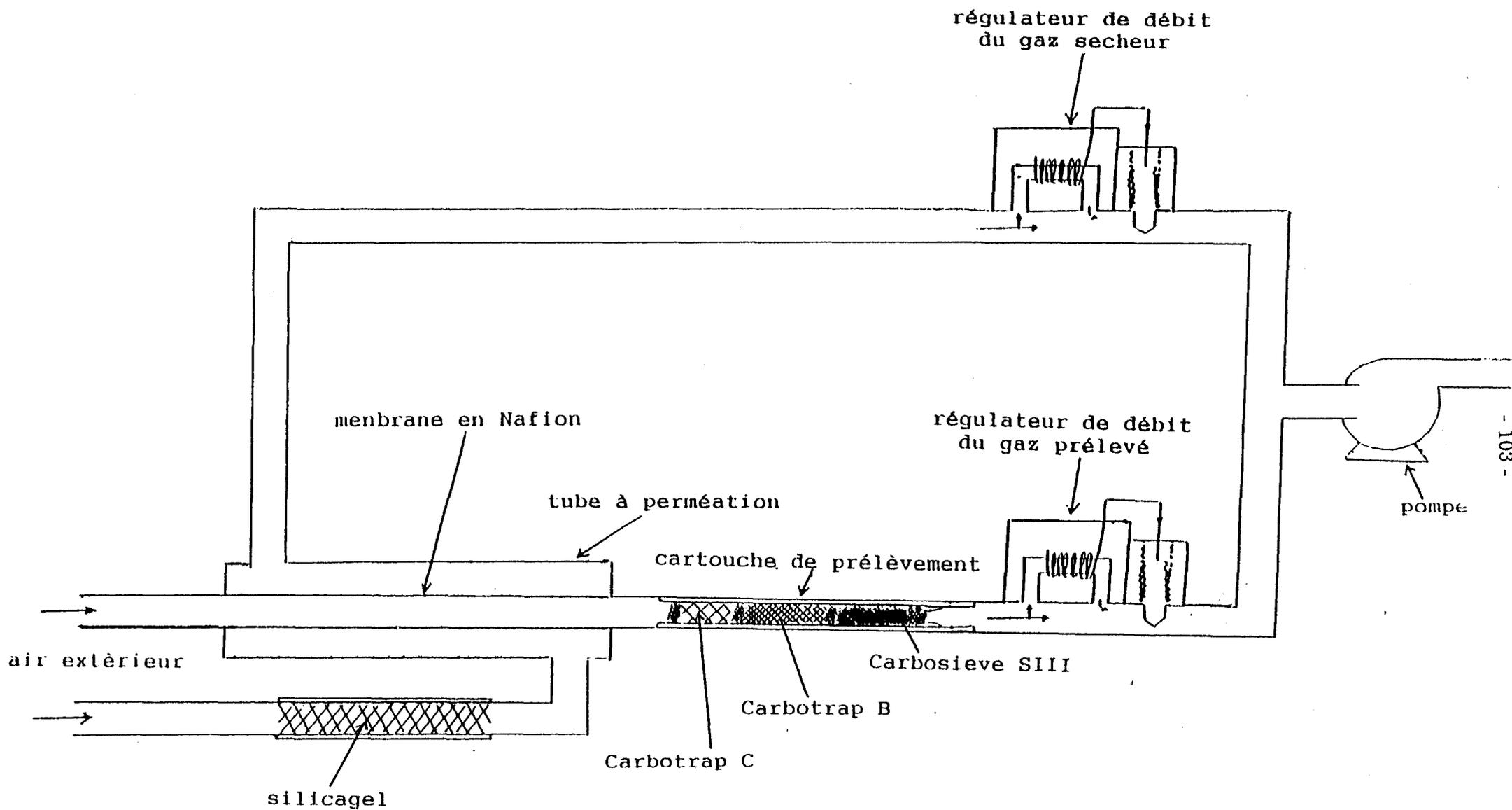


Figure 42 : Système de prélèvement des hydrocarbures légers et lourds

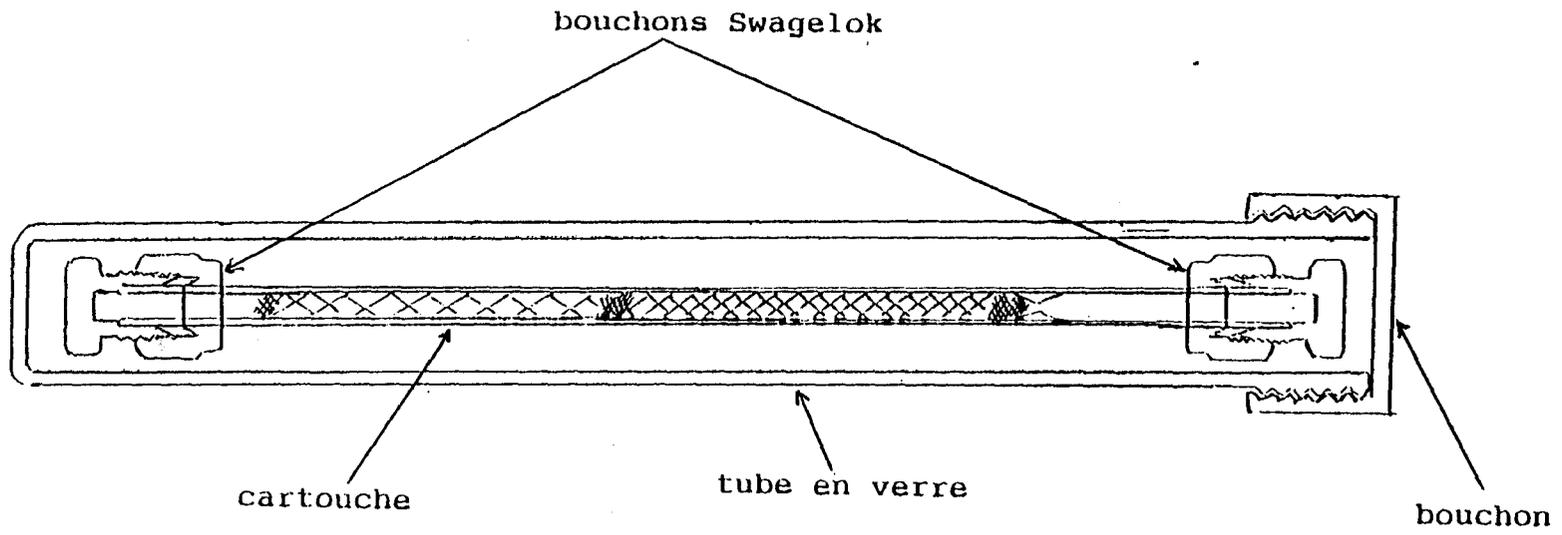


Figure 43 : Système hermétique de conservation des cartouches

La figure 44 montre l'évolution des intensités relevées pour quelques composés en fonction du temps. En considérant une déviation standard relative de 10 % par rapport à la valeur moyenne des étalons initiaux, on peut considérer que les étalons sont stables pendant environ 36 heures s'ils sont conservés à 20°C et pendant six jours et demi stockés à - 3°C. L'acétylène est le composé qui limite la durée de conservation.

En pratique, immédiatement après le prélèvement sur le site, les cartouches doivent être fermées hermétiquement et enfermées dans des tubes en verre et stockées, si possible au froid. Une conservation au congélateur à - 20°C permettrait sans doute d'augmenter le délai entre le moment du prélèvement et celui de l'analyse sans aucun risque de perte de composés.

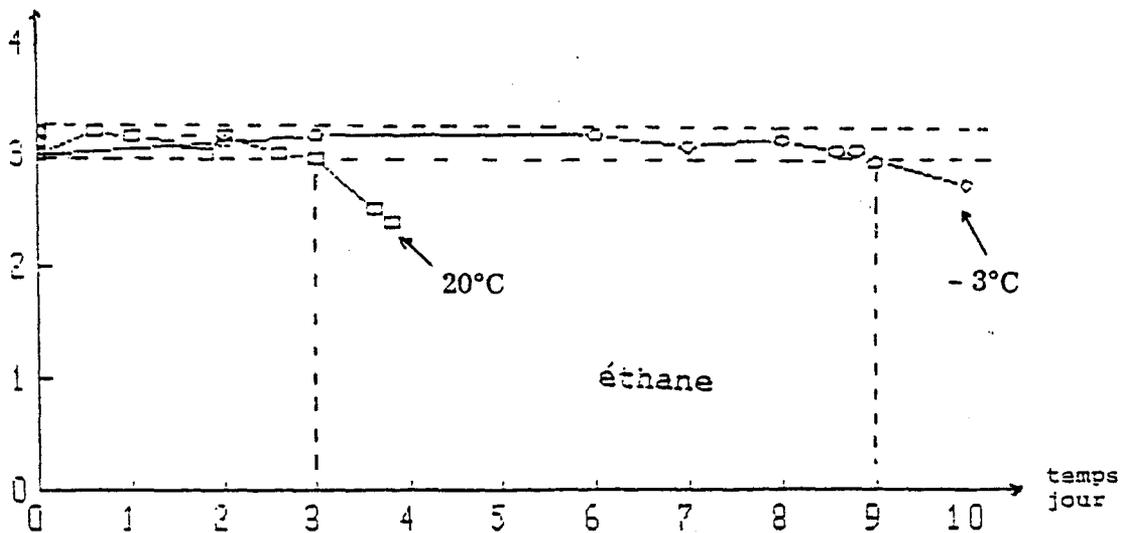
3.2 - Conditions d'analyse de la cartouche

3.2.1 - Efficacité de la désorption thermique et de la cryofocalisation

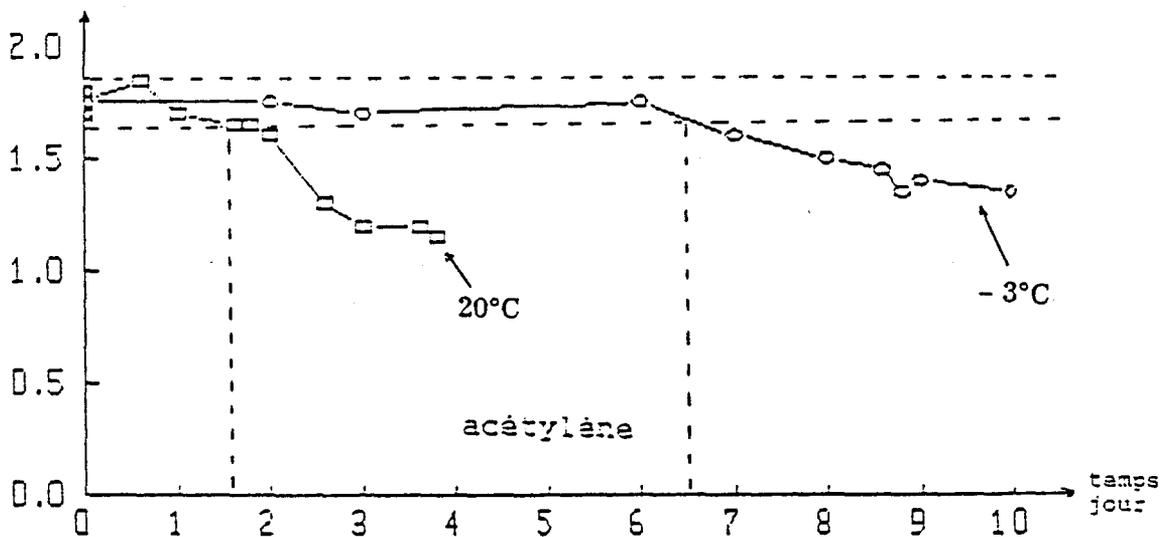
L'appareil de désorption thermique utilisé pour cette étude est le TCT, décrit de façon détaillée dans le paragraphe 2.4. Les hydrocarbures retenus dans la cartouche de prélèvement sont désorbés par agitation thermique et transférés par l'intermédiaire d'un gaz vecteur vers le piège cryogénique qui les condense dans un petit volume. Le piège est ensuite chauffé rapidement ce qui permet l'introduction ponctuelle des composés dans la colonne chromatographique.

Le four du TCT, en acier inoxydable, est chauffé par effet joule, ses dimensions sont appropriées à celles de la cartouche de prélèvement. Le piège froid est constitué d'une précolonne qui est un morceau de colonne mégabore (colonne capillaire de 0,53 mm de diamètre interne) initialement vide et inerte. Le froid est produit par de l'azote provenant d'un réservoir de 25 litres d'azote liquide sous une pression de 1,6 bar d'azote ; la régulation de la température de condensation est effectuée par une vanne cryogénique. Le chauffage rapide de la précolonne est effectué en moins de trente secondes par effet joule. Cette température de chauffage peut être maintenue pendant quelques minutes afin de reconditionner le piège froid en vue d'une nouvelle injection.

aire du pic
mV.min



aire du pic
mV.min



aire du pic
mV.min

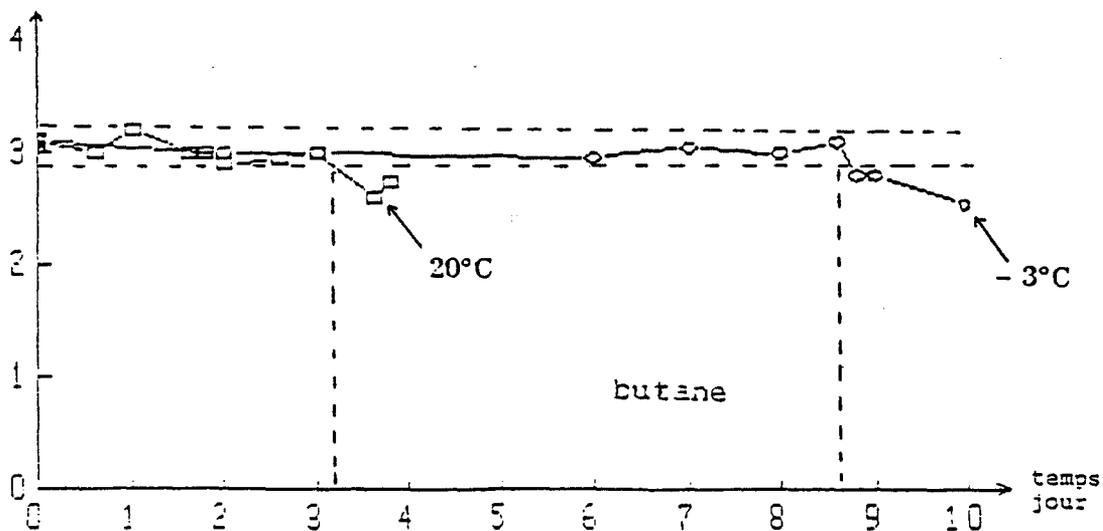


Figure 44 : Courbes de conservation des étalons à 20°C et -3°C

La désorption totale et l'injection ponctuelle de l'ensemble des hydrocarbures prélevés sur une cartouche dépendent de différents paramètres :

- la température de désorption,
- la durée de désorption,
- le débit de désorption,
- la température de refroidissement du piège cryogénique,
- le remplissage de la précolonne,
- la température de chauffage du piège cryogénique.

L'influence de ces différents paramètres a été étudiée pour les hydrocarbures légers et lourds, les expériences correspondantes sont décrites dans les paragraphes suivants.

3.2.1.1 - Désorption et cryofocalisation des hydrocarbures lourds

L'efficacité de la désorption est vérifiée en désorbant plusieurs fois la même cartouche. Le chromatogramme obtenu lors de la deuxième désorption doit être équivalent à celui d'une cartouche propre. Après différents essais, ce résultat a été obtenu pour des conditions de désorption thermique qui sont les suivantes :

- température de désorption : 250°C,
- durée de désorption : 10 mn,
- débit de désorption : 12 ml/mn.

Ces conditions permettent une désorption totale des hydrocarbures possédant jusqu'à quinze atomes de carbone ; les composés à chaîne plus longue peuvent être considérés comme non volatils.

Les premières expériences réalisées ont permis de tester l'efficacité de condensation des hydrocarbures lourds dans le piège froid lors de la désorption d'une cartouche étalon dans laquelle avaient été introduits quelques dizaines de nanogrammes de benzène, toluène, heptane et octane, ces composés sont couramment présents dans l'atmosphère et bien séparés par chromatographie, les adsorbants étant ceux qui ont été sélectionnés pour la préconcentration des composés lourds.

Pour tester l'efficacité de la cryofocalisation des composés désorbés, nous avons disposé en dérivation, après la précolonne, un ensemble comportant une cartouche de prélèvement et un régulateur de débit (figure 45). L'objectif de ce dispositif est de piéger les fractions de composés ayant éventuellement échappé à la cryofocalisation. La désorption de cette cartouche de prélèvement, effectuée dans les mêmes conditions que la cartouche étalon, suivie d'une analyse chromatographique permet d'identifier et de quantifier ces fractions non retenues. La séparation chromatographique est effectuée sur une colonne capillaire de type SE-54, le débit du gaz vecteur est de 2 ml/mn, la température de la colonne est fixée à 100°C.

Nous avons défini un coefficient de fuite F comme étant le rapport du signal correspondant au composé désorbé de la cartouche de prélèvement sur le signal correspondant au composé désorbé de la cartouche étalon. La condensation est totalement efficace si le coefficient F est égal à zéro. Le tableau XXII indique les valeurs des coefficients F de quatre composés pour différentes températures de refroidissement du piège cryogénique.

Tableau XXII : Coefficient de fuite F pour plusieurs températures de condensation

Composé testé	Valeur du coefficient de fuite F		
	Température du piège (- 100°C)	Température du piège (- 130°C)	Température du piège (- 180°C)
Benzène	0,28	0,25	0,16
Toluène	0,20	0,18	0,11
Heptane	0,25	0,18	0,09
Octane	0,17	0,11	0,05

Ces expériences montrent que, dans ces conditions d'utilisation, le piège cryogénique ne peut retenir quantitativement les hydrocarbures. Afin de renforcer son pouvoir de rétention, du tenax de granulométrie comprise entre 180 et 250 μm est introduit grain par grain dans le morceau de colonne mégabore sur une longueur de 1 cm. Le carbotrap aurait pu remplir la même fonction mais étant très friable, il provoque une perte de charge trop importante dans le piège. La faible quantité de tenax introduite est facilement conditionnée et évite ainsi l'apparition de pics parasites lors de l'analyse chromatographique.

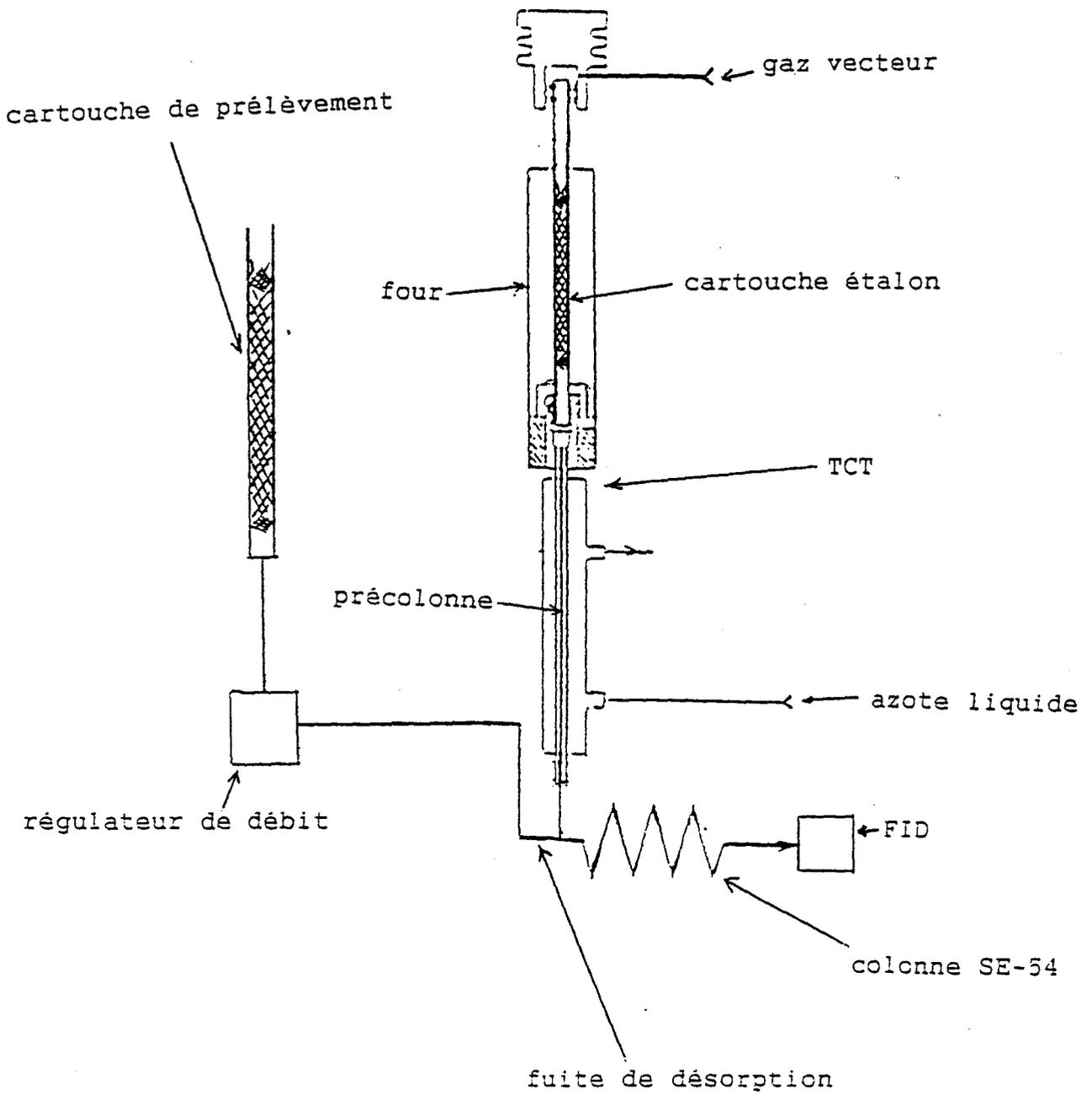


Figure 45 : Système de contrôle de la cryofocalisation des hydrocarbures lourds

L'utilisation de cette précolonne mégabore partiellement remplie permet de condenser quantitativement les composés précédents à -100°C , le coefficient F est alors égal à zéro. Il faut abaisser la température jusqu'à -130°C pour condenser sans perte le pentane, composés faisant partie des COV lourds dont la température d'ébullition est la plus basse. Pour garantir une marge de sécurité, la température du piège froid sera fixée à -150°C lors de l'analyse des composés lourds.

En résumé, les meilleures conditions d'utilisation du désorbeur, pour les composés lourds, sont les suivantes :

- Température de désorption : $+250^{\circ}\text{C}$,
- Durée de désorption : 10 mn,
- Débit de désorption : 12 ml/mn,
- Température de refroidissement du piège cryogénique : -150°C

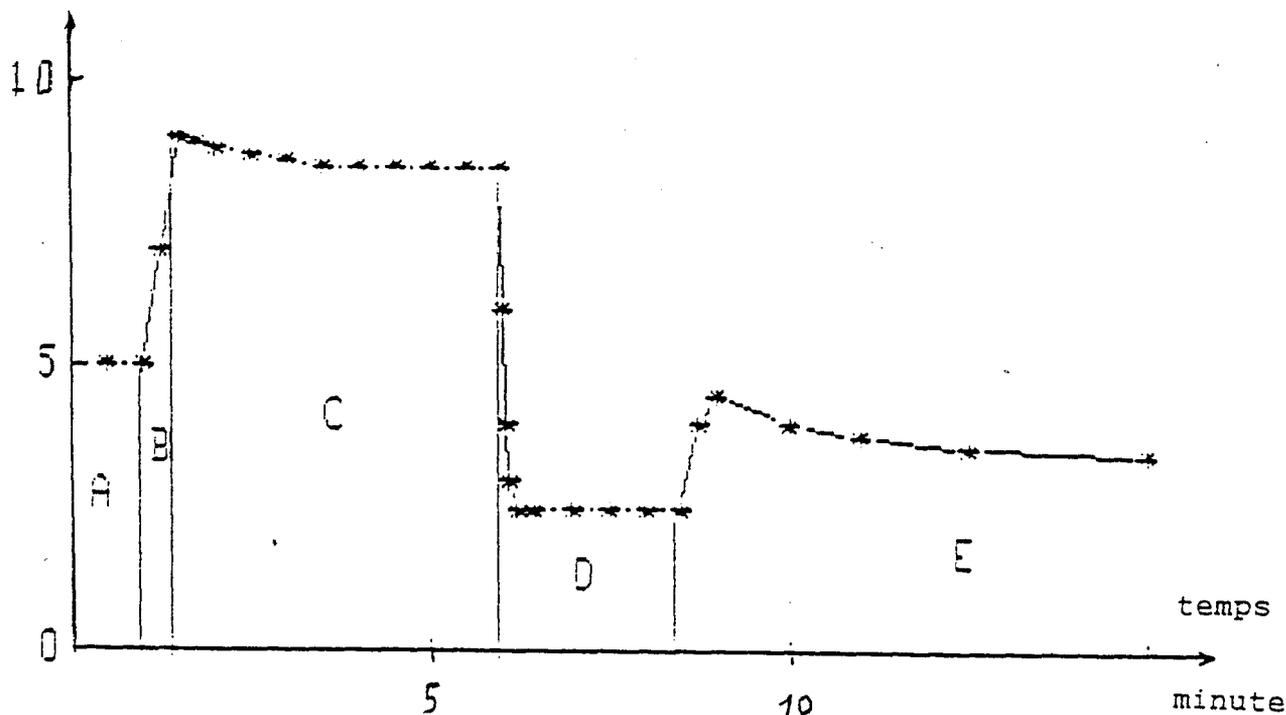
3.2.1.2 - Désorption et cryofocalisation des hydrocarbures légers

Les conditions de désorption et de cryofocalisation sont tout d'abord déterminées pour un seul composé léger : l'éthane. Les paramètres d'utilisation du TCT sont initialement identiques à ceux précédemment mis au point pour la désorption des composés lourds. L'analyse chromatographique est réalisée à l'aide d'une colonne mégabore GS-Q. Le diamètre de cette colonne étant supérieur à celui qui est utilisé pour l'analyse des composés lourds, nous avons mesuré le débit du gaz vecteur en sortie de colonne afin de régler le débit de désorption.

Nous avons constaté, comme l'indique la figure 46, que le débit du gaz vecteur varie suivant les températures des différents éléments du désorbeur et de la colonne, au cours de chacune des étapes de l'analyse. Il est à noter que la perte de charge créée par le piège froid est prépondérante par rapport aux pertes de charge de la colonne mégabore de diamètre relativement important (0,53 mm) et de la cartouche contenant les adsorbants.

Le refroidissement de la précolonne engendre une augmentation importante du débit du gaz, tandis que le chauffage "flash" du piège entraîne l'effet inverse.

ml/minute



- A : étape de repos
- B : étape de prérefroidissement du piège cryogénique
- C : étape de désorption/cryofocalisation
- D : étape d'injection
- E : étape de programmation de la température de la colonne

	A	B	C	D	E
température de désorption °C	20	20	250	*	*
température du piège froid °C	20	-150	-150	200	*
température de la colonne °C	35	35	35	programmation	

* : retour à température ambiante

Figure 46 : Variation du débit du gaz vecteur en sortie de colonne en fonction de la température lors des différentes étapes de l'analyse

Le débit de gaz vecteur mesuré au moment de la désorption est donc de 9 ml/mn ; de ce fait, il n'a pas été nécessaire de créer une fuite afin d'augmenter le débit de désorption. Les fractions de composés éventuellement non condensées pendant l'étape de cryofocalisation sont entièrement introduites dans la colonne chromatographique. L'étude de la désorption et de la cryofocalisation peut ainsi être effectuée sans placer une cartouche de prélèvement à l'extérieur du désorbeur, comme cela a été fait précédemment lors de l'étude de la désorption des composés lourds.

Une cartouche contenant du carbosieve, et dans laquelle est introduit 1,23 ng d'éthane, est analysée dans ces conditions, le chromatogramme obtenu est représenté sur la figure 47.

Afin de pouvoir identifier les quatres pics, nous avons réalisé la même expérience en injectant simplement de l'air purifié (air zéro). Le chromatogramme obtenu est proposé sur la figure 48, il met en évidence deux pics parasites.

Par comparaison des chromatogrammes des figures 47 et 48, nous pouvons définir les pics de l'éthane non condensé et de l'éthane condensé. Une partie de ce composé n'a donc pas été recondensée dans le piège froid.

Il apparaît donc nécessaire de renforcer le piège cryogénique. Pour cela, nous avons, dans un premier temps, diminué la température de refroidissement du piège. Les expériences, identiques à la précédente, à différentes températures ont mis en évidence le perçage du piège à -200°C , température limite du TCT. Dans un second temps, du carbosieve SIII a été introduit, en plus du tenax, dans la précolonne sur une longueur de 5 mm. Des tests effectués avec cette précolonne ont montré à nouveau le perçage pour une température de refroidissement de -150°C . En revanche, l'abaissement de cette température jusque -200°C permet de condenser quantitativement l'éthane injecté. Le chromatogramme de la figure 49 obtenu avec ces paramètres (précolonne remplie sur 1 cm de tenax et sur 5 mm de carbosieve et température de refroidissement de -200°C) permet de noter la disparition du pic d'éthane lors de l'étape de désorption et de cryofocalisation. La totalité de l'éthane retenu sur la cartouche de carbosieve est injectée après le chauffage flash du piège froid.

Les meilleurs conditions de désorption et de cryofocalisation ont ensuite été déterminées pour un mélange d'hydrocarbures légers. L'étude a été réalisée à partir de cartouches étalons préparées à l'aide du dispositif de dilution dynamique décrit au paragraphe 3.1.2.1, les composés étant ceux de la bouteille étalon contenant onze hydrocarbures.

intensité du signal
du FID

- 113 -

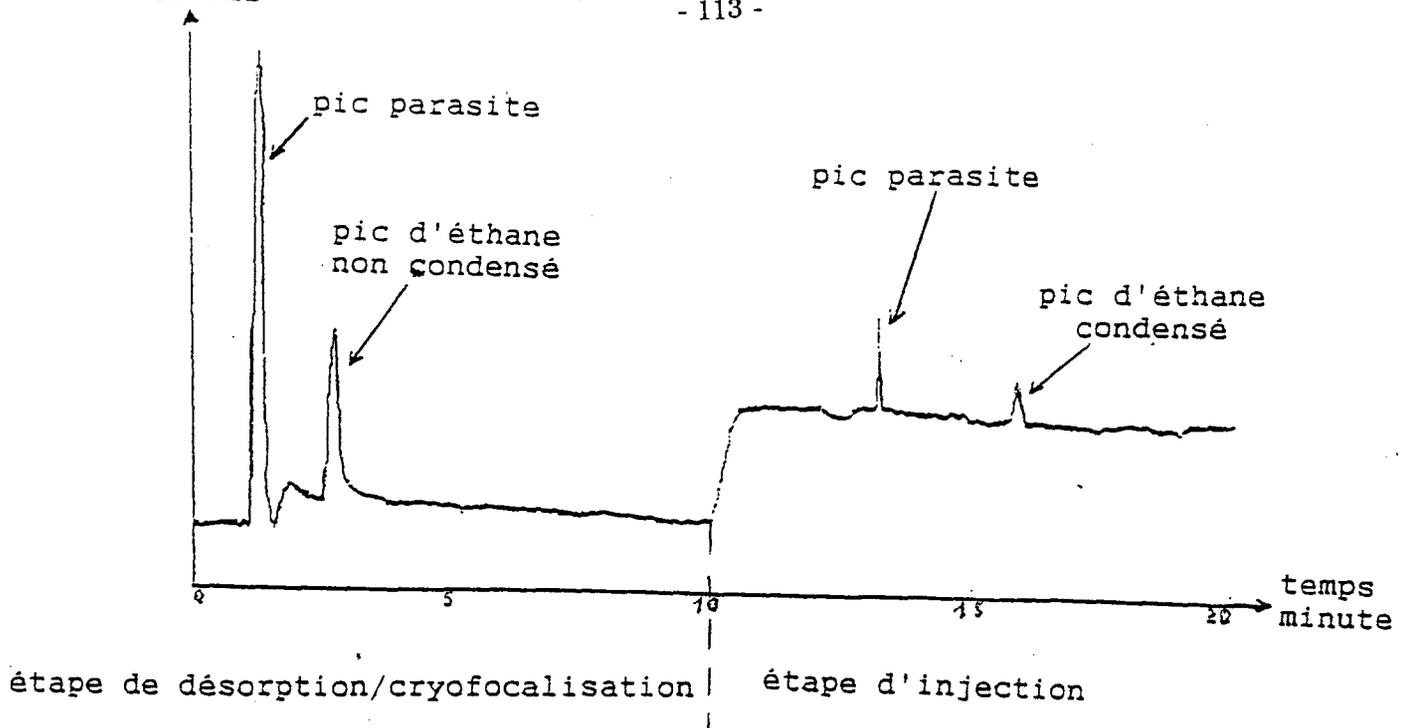


Figure 47 : Chromatogramme correspondant à l'injection de 1,23 ng d'éthane
Conditions de condensation :

- précolonne remplie sur 1 cm de Tenax
- température de condensation - 150°C

intensité du signal
du FID

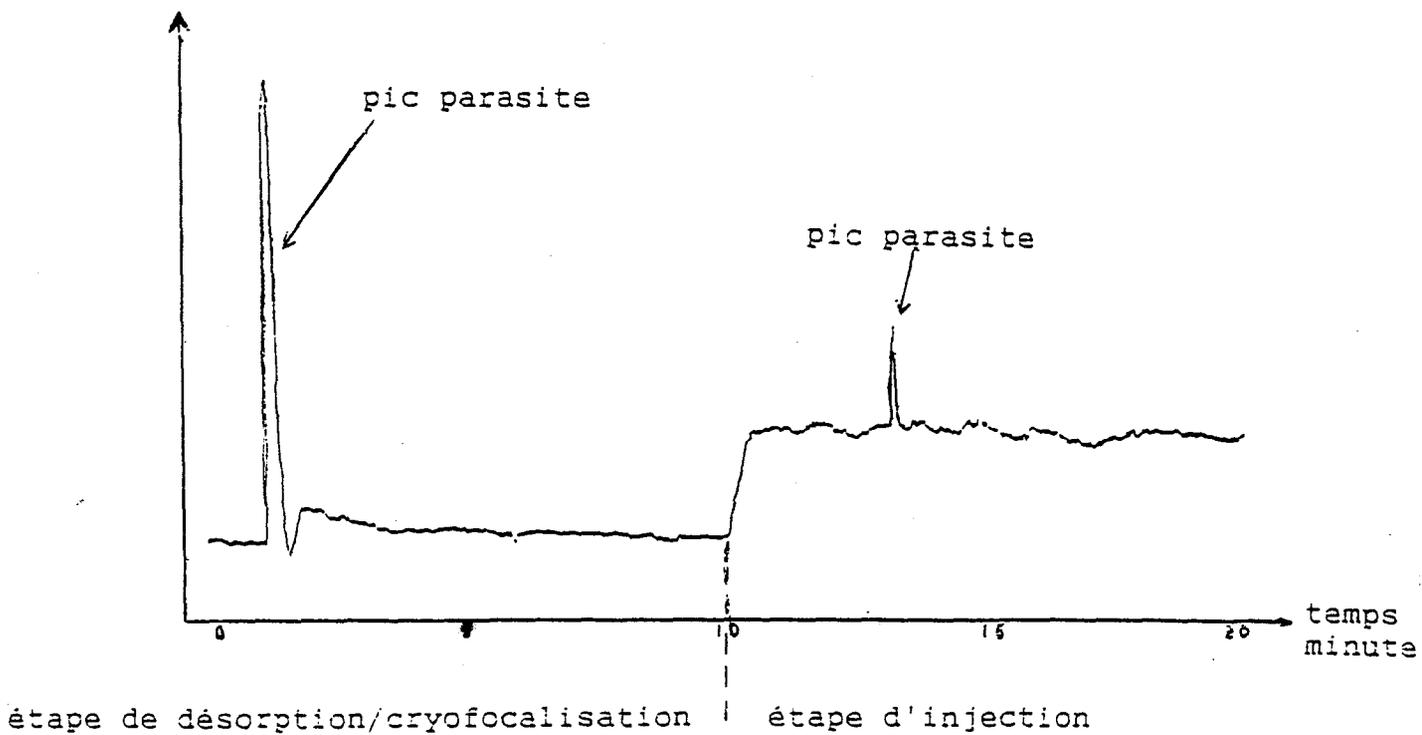


Figure 48 : Chromatogramme correspondant à l'injection d'air purifié
Conditions de condensation :

- précolonne remplie sur 1 cm de Tenax
- température de condensation - 150°C

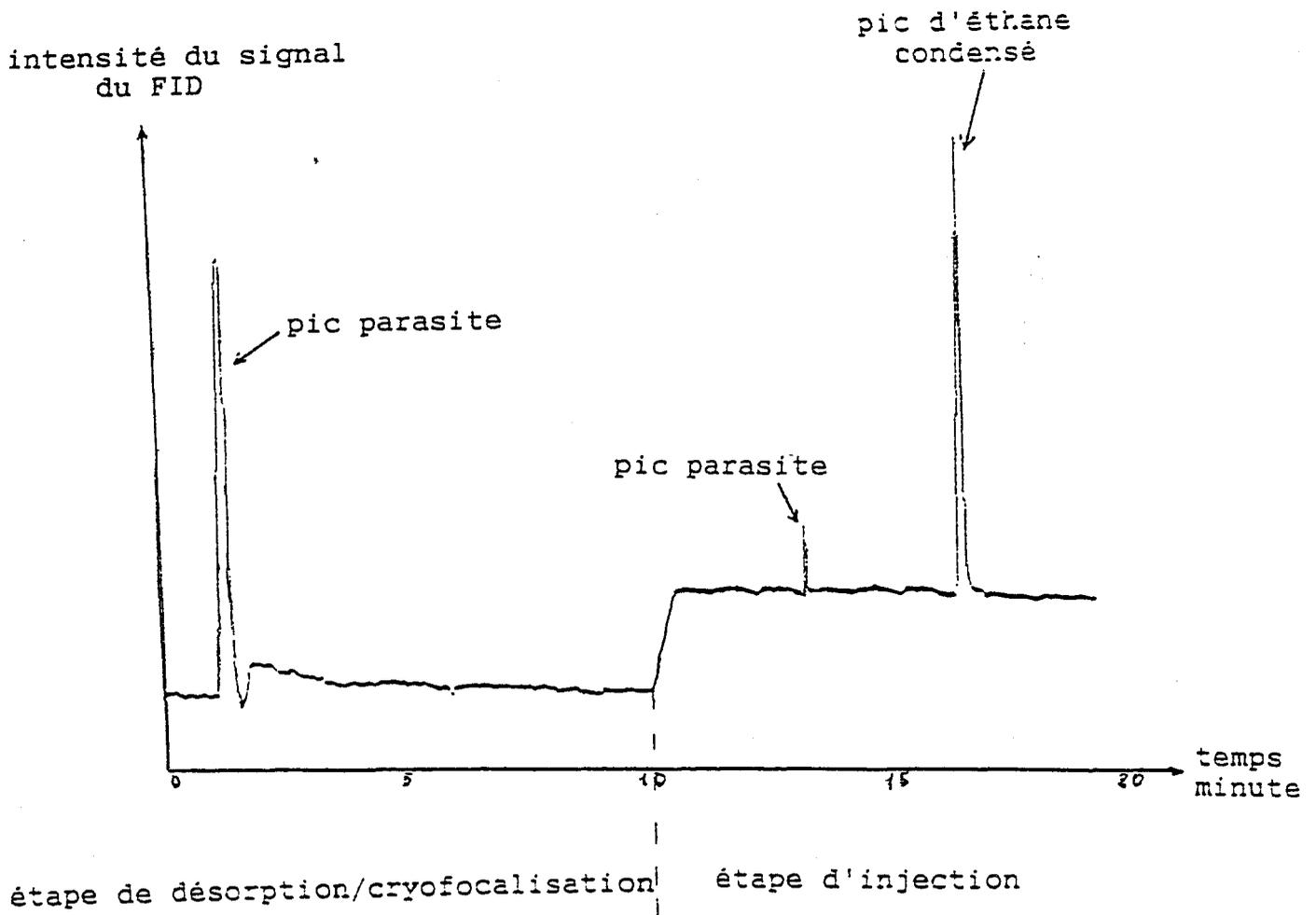


Figure 49 : Chromatogramme correspondant à l'injection de 1,23 ng d'éthane
Conditions de condensation :
- précolonne remplie sur 1 cm de Tenax et sur 5 mm de Carbosieve SIII
- température de condensation - 200°C

Une cartouche contenant quelques nanogrammes des différents hydrocarbures légers est placée dans le four, les conditions de désorption sont celles qui ont été déterminées pour l'éthane. Etant donné que le temps de rétention des composés en C₄ injectés sur la colonne GS-Q est supérieur à la durée de désorption, les pics correspondant au perçage éventuel de ces composés apparaîtraient dans la même zone chromatographique que les pics des composés condensés. Pour pallier cet inconvénient, la colonne est remplacée par un simple morceau de colonne mégabore de 30 cm. Ce morceau de colonne ne permet pas une séparation des différents composés, il sera observé simplement un pic contenant tous les hydrocarbures.

La figure 50 met en évidence le perçage des composés au niveau du piège cryogénique pour une durée de désorption de dix minutes et un débit de 9 ml/mn (conditions déterminées pour l'éthane). On peut remarquer la présence d'un ensemble de pics correspondant aux composés non condensés.

Des expériences réalisées sur l'influence du débit et de la durée de désorption ont permis de définir les meilleures conditions de condensation du mélange d'hydrocarbures légers; ainsi le débit de désorption passe de 9 ml/mn à 3 ml/mn et la durée de désorption est réduite à quatre minutes.

Les autres paramètres retenus pour la désorption des hydrocarbures légers du mélange étudié sont les suivants :

- Température de désorption : 250°C,
- Température de refroidissement du piège : - 200°C,
- Précolonne remplie sur 1 cm de tenax et sur 0,5 cm de carbosieve,
- Température de chauffage du piège : 200°C.

Le chromatogramme obtenu dans ces conditions est représenté sur la figure 51.

3.2.2 - Séparation chromatographique

Après avoir été désorbés et condensés dans les meilleures conditions, les hydrocarbures sont introduits dans la colonne chromatographique. Rappelons qu'il n'existe pas de colonne permettant de séparer de façon convenable en une seule injection l'ensemble des composés organiques volatils. L'étude chromatographique est donc réalisée à l'aide de deux colonnes capillaires.

intensité du signal
du FID

pic d'hydrocarbures
condensés

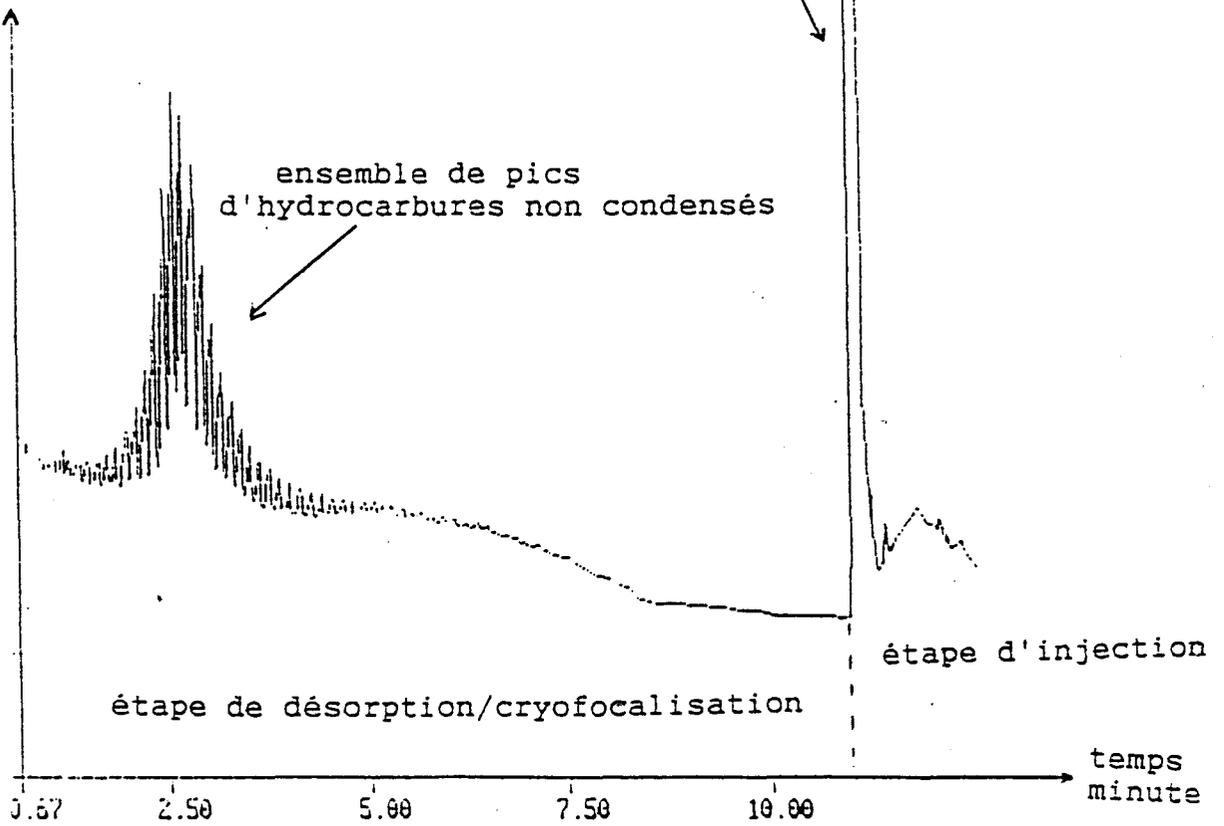


Figure 50 : Chromatogramme obtenu lors de la désorption des hydrocarbures légers pour un débit de désorption de 9 ml/minute et une durée de désorption de 10 minutes

intensité du signal
du FID

pic d'hydrocarbures
condensés

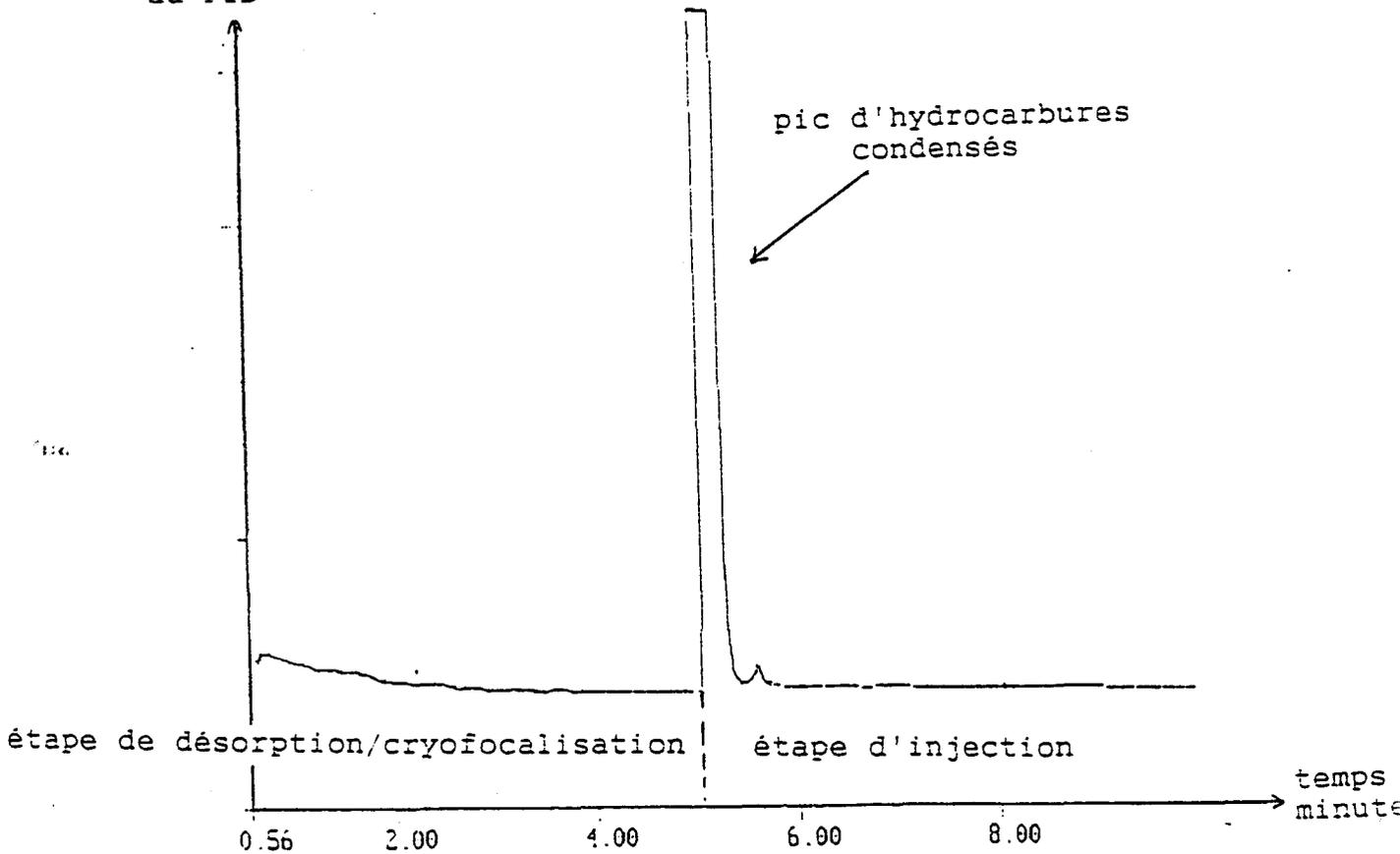
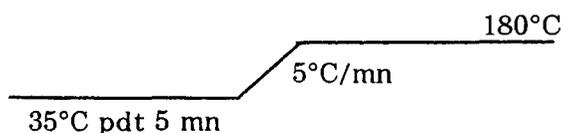


Figure 51 : Chromatogramme obtenu lors de la désorption des hydrocarbures légers pour un débit de désorption de 3 ml/minute et une durée de désorption de 4 minutes

La séparation des hydrocarbures légers est effectuée sur une colonne capillaire $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ (50 m x 0,32 mm) commercialisée par la Société Chrompack, l'épaisseur du film de la phase stationnaire est de 5 μm . Les conditions de débit et de température sont les suivantes :

- gaz vecteur : azote,
- débit du gaz vecteur : 2 ml/mn à 35°C,
- pression du gaz vecteur : 1,1 bar,
- température de l'injecteur (embase du TCT) : 200°C,
- programmation de la température de la colonne :



- température du détecteur (FID) : 250°C.

Un chromatogramme correspondant au mélange d'hydrocarbures légers de la bouteille étalon est représenté sur la figure 52.

Les hydrocarbures lourds sont séparés sur une colonne capillaire Chrompack CP Sil 8 CB (50 m x 0,32 mm), l'épaisseur du film est de 0,25 μm . Le débit du gaz vecteur (He) est de 2,5 ml/mn à 35°C (pression 1,1 bar), les températures de l'injecteur, du détecteur et de la programmation de température de la colonne sont les mêmes que celles utilisées pour l'analyse des hydrocarbures légers, exceptée la température finale de la programmation qui est fixée à 250°C. Le chromatogramme de la figure 53 visualise la séparation d'un mélange d'hydrocarbures lourds.

3.2.3 - Analyse qualitative par spectrométrie de masse

Le spectre de masse correspondant à un pic chromatographique, donc à un composé, constitue une information précieuse sur l'identité du produit élué de la colonne.

L'observation rapide d'un spectre de masse permet, dans certains cas, d'identifier la famille à laquelle appartient le produit à identifier, mais seule l'informatique peut permettre l'étude comparative plus fine du spectre obtenu aux spectres stockés dans une librairie de plus de 42000 composés (librairie NBS). Le logiciel de comparaison propose dix identités possibles, classées suivant un indice de probabilité. La comparaison est effectuée entre les rapports m/Z (masse sur charge de l'ion) mais aussi entre les intensités relatives des différents ions.

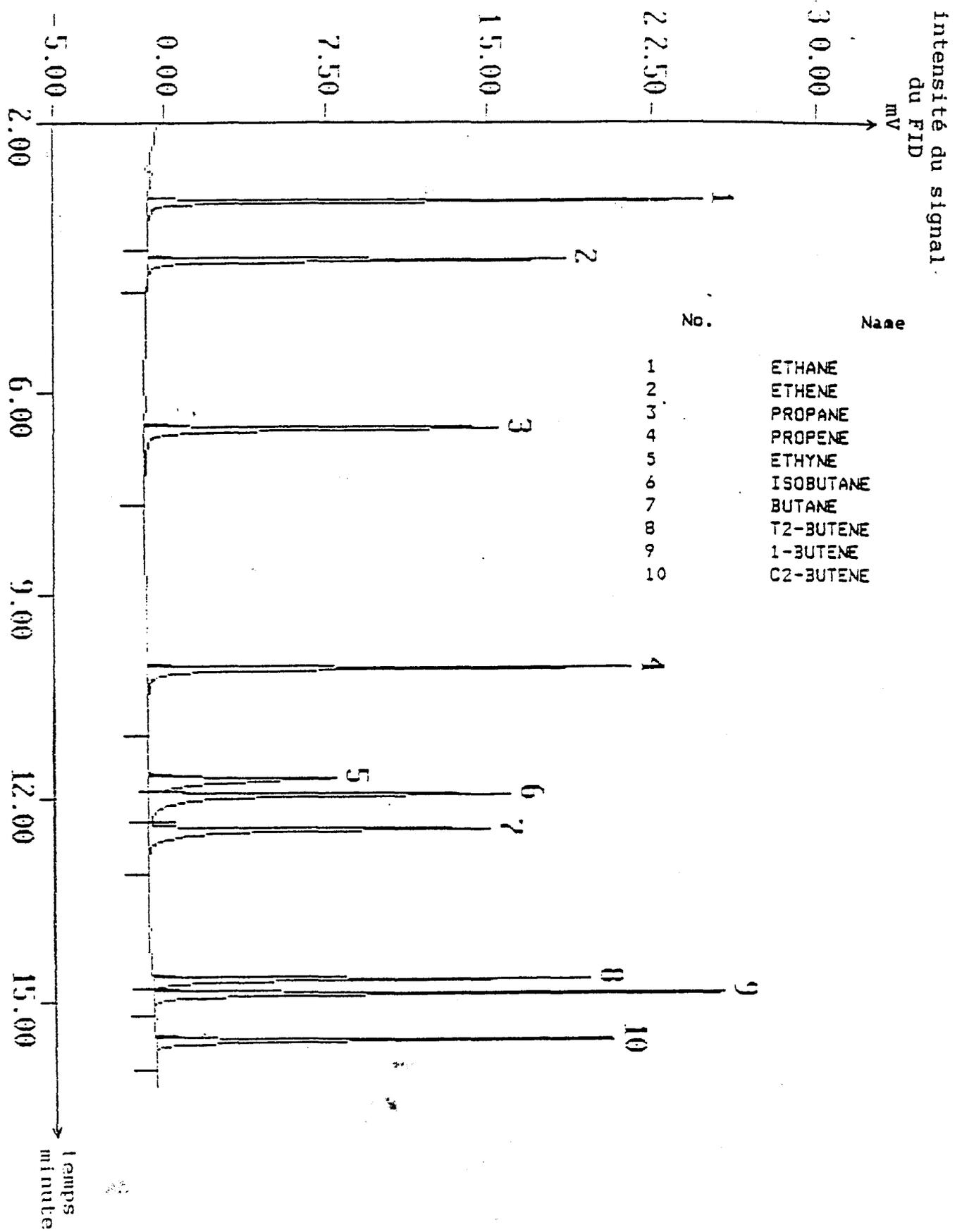


Figure 52 : Chromatogramme correspondant à la séparation du mélange de la bouteille étalon

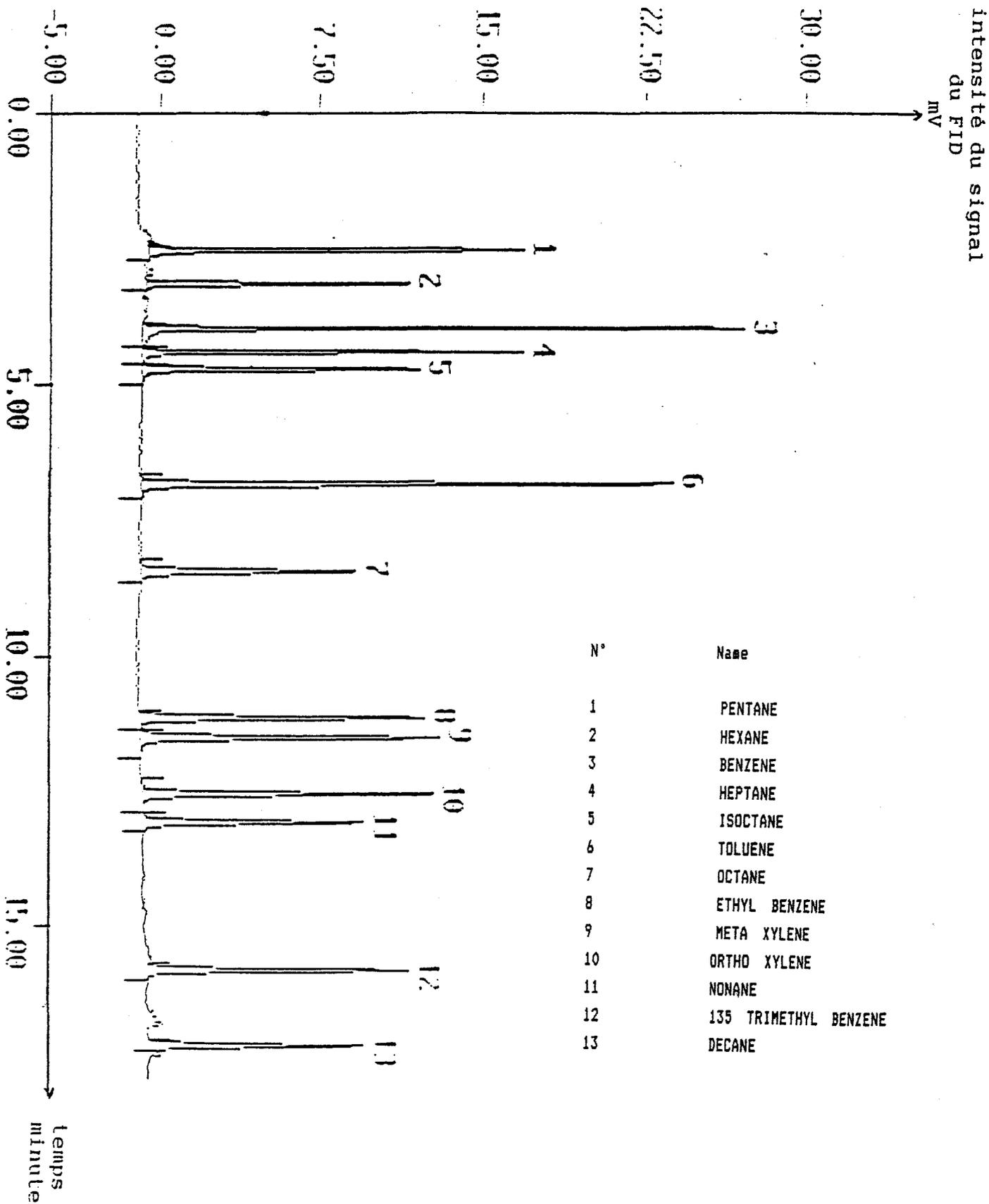


Figure 53 : Chromatogramme correspondant à la séparation d'un mélange d'hydrocarbures lourds

L'interprétation du résultat de la recherche en librairie nécessite néanmoins beaucoup de prudence de la part de l'utilisateur, car certaines propositions ne sont pas compatibles avec le temps de rétention du produit. L'utilisation d'une colonne apolaire permet de relier le temps de rétention à la température d'ébullition, il est donc possible d'éliminer certaines propositions d'après la température d'ébullition du composé proposé.

- Choix du spectre de masse dans un pic chromatographique

Un composé de concentration importante est élué de la colonne pendant plusieurs secondes, ceci se traduit par un pic chromatographique assez large. Pendant ce laps de temps, l'ITD effectue plusieurs analyses des ions présents dans la trappe. Nous avons mis en évidence qu'il est généralement préférable de réaliser l'identification dans la montée ou dans la descente du pic. La figure 54 montre l'évolution du spectre de masse du toluène suivant la zone du pic chromatographique choisie pour l'identification. On peut remarquer la présence d'ions de masse supérieure à la masse moléculaire du toluène lorsque le spectre de masse choisi correspond au maximum du pic chromatographique. Le spectre de masse correspondant au maximum du pic risque ainsi d'être déformé par saturation de la trappe, il est alors souvent préférable de sélectionner le spectre dans la montée ou dans la descente du pic.

- Création d'une librairie

Il faut noter que dans certains cas, même lorsqu'un composé est analysé par ITD, le nom de ce composé n'est pas proposée au rang numéro un, cela peut être dû aux différences entre les spectres de masse obtenus avec l'ITD et ceux qui sont stockés dans la librairie NBS. Cette librairie est constituée de spectres obtenus à l'aide d'un spectromètre de masse quadrupolaire, donc dans des conditions différentes. Ce sont essentiellement les intensités relatives des ions qui diffèrent.

La librairie NBS permet généralement de déterminer la famille à laquelle appartient le composé : alcanes, alcènes, composés aromatiques. Afin d'effectuer une identification plus précise, il est possible de créer une librairie en mettant en mémoire les spectres de masse obtenus à l'aide de notre appareillage à partir de composés purs, dans les conditions opératoires retenues.

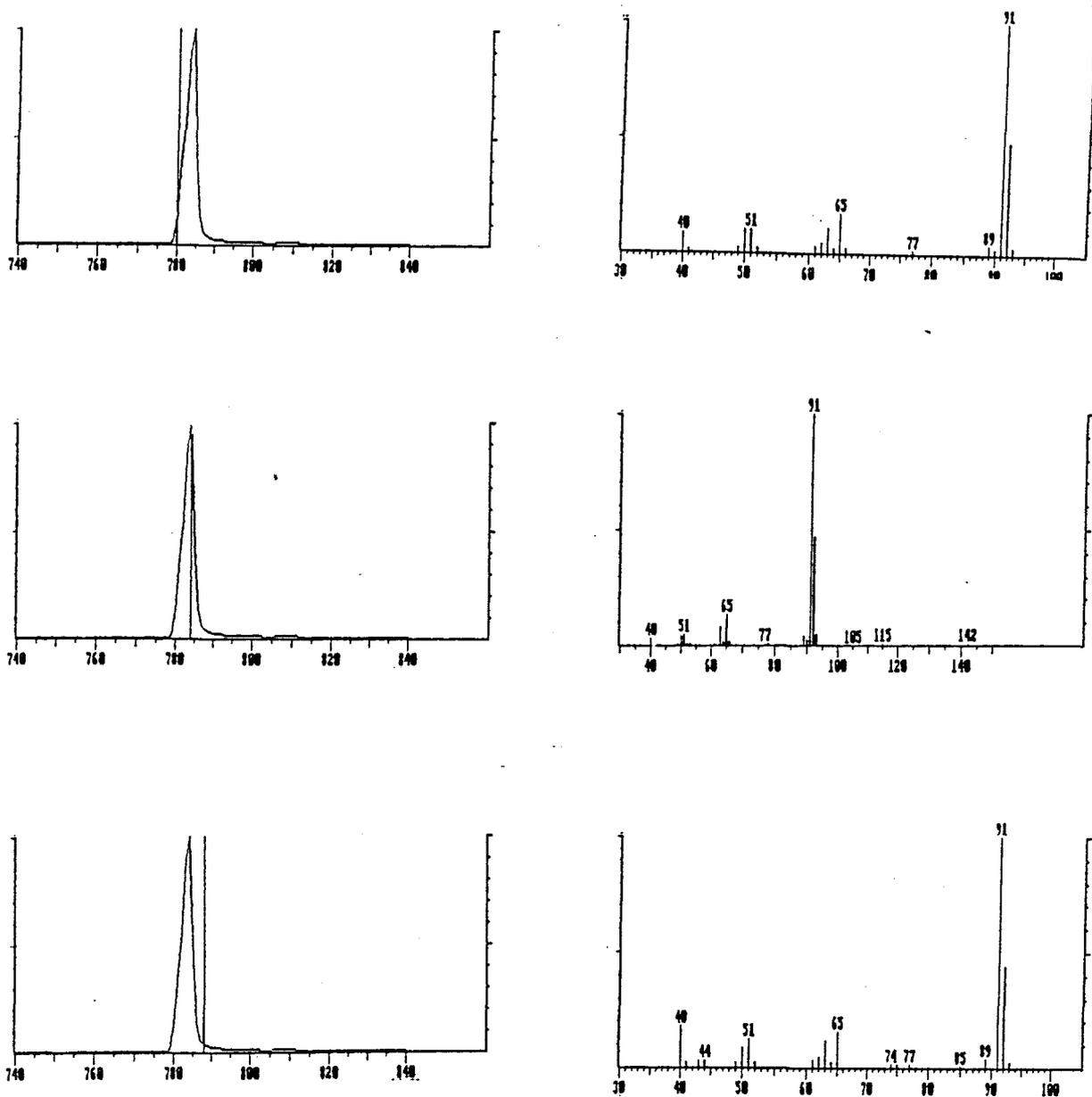


Figure 54 : Evolution du spectre de masse du toluène suivant la zone du pic chromatographique choisie pour l'identification

3.2.4 - Analyse quantitative

L'analyse quantitative des composés hydrocarbonés atmosphériques est généralement effectuée à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme. Elle peut être également réalisée par spectrométrie de masse. Afin de déterminer les teneurs des différents composés d'un échantillon, il est nécessaire d'étalonner ces systèmes de détection.

Le but de l'étalonnage est de déterminer la réponse du détecteur pour une quantité donnée de produit. La difficulté consiste à séparer et à injecter des masses connues d'hydrocarbures dans le système analytique, dans des conditions de traitement aussi proches que possible de celles qui sont utilisées lors de l'analyse d'un échantillon réel.

Afin de valider les méthodes d'étalonnage proposées au paragraphe 3.1.2, nous avons utilisé d'autres méthodes de préparation de cartouches étalons et d'introduction des composés dans la colonne chromatographique. Les paragraphes suivants présentent ces différentes méthodes et les résultats correspondants.

3.2.4.1 - Validation de l'étalonnage des hydrocarbures légers

Le dispositif de dilution dynamique permet la préparation de cartouches étalons après dilution des hydrocarbures de la bouteille étalon. Les cartouches ainsi obtenues sont placées dans le TCT et analysées. Cette méthode permet de tester l'ensemble des paramètres de la chaîne analytique à condition que le dispositif de dilution soit fiable.

Cette méthode de dilution dynamique est comparée à une autre technique d'étalonnage que nous nommerons "méthode de la boucle d'échantillonnage". Dans ce cas, les hydrocarbures de la bouteille étalon sont introduits dans la cartouche, sans dilution, par l'intermédiaire d'une boucle d'échantillonnage utilisée couramment en chromatographie pour injecter les échantillons gazeux. Afin que les masses introduites soient de quelques nanogrammes, les boucles doivent être de faible volume, quelques dizaines de microlitres.

Cette méthode de la boucle d'échantillonnage présente l'avantage d'être simple à mettre en oeuvre tout en garantissant une bonne précision sur les volumes introduits. Comme le montre la figure 55, la boucle est connectée à une vanne à six voies placée entre le régulateur de pression du gaz vecteur et le système analytique TCT/CPG/FID. Après le balayage de la boucle par le gaz étalon, la vanne est commutée, les hydrocarbures étant ainsi introduits dans le flux du gaz vecteur dont le débit est de 2 ml/mn. Les composés sont alors dirigés vers la cartouche où ils sont adsorbés ; au cours de cette opération, le gaz vecteur balaye la boucle d'échantillonnage et la cartouche pendant deux minutes.

Les premiers résultats que nous avons observés, à partir de la bouteille étalon, comparés avec ceux obtenus par dilution dynamique étaient satisfaisants pour les composés en C₄, mais n'étaient pas en accord pour les autres composés. L'analyse de chacune des phases que comporte la chaîne a montré que la zone qui pouvait être la cause d'erreur était le piège cryogénique. Comme pour les expériences précédemment décrites, mises en oeuvre pour établir les meilleures conditions de condensation, cette opération a été testée en connectant le TCT au FID par l'intermédiaire d'un morceau de colonne mégabore.

Le chromatogramme alors obtenu, représenté sur la figure 56, montre la présence d'un ensemble de pics au cours de l'étape de désorption/condensation, mettant en évidence le perçage du piège cryogénique. On peut également remarquer le pic de méthane non retenu sur les adsorbants.

La durée de balayage par le gaz vecteur, initialement fixée à deux minutes, suffisante pour transférer les hydrocarbures de la boucle vers la cartouche, est manifestement trop courte pour que les composés migrent suffisamment dans cette dernière. Ils sont, en fait, adsorbés en "tête" de l'adsorbant, ce qui provoque lors de la désorption une "bouffée" d'hydrocarbures que le piège froid ne peut totalement condenser. Les différents essais que nous avons effectués montrent que la durée minimale de balayage de la boucle permettant d'éviter ce phénomène est de quinze minutes, le chromatogramme obtenu dans ces conditions est représenté sur la figure 57.

Cette durée d'introduction des composés dans la cartouche étant respectée, les résultats sont identiques à ceux obtenus par la méthode de dilution dynamique et cela pour tous les composés.

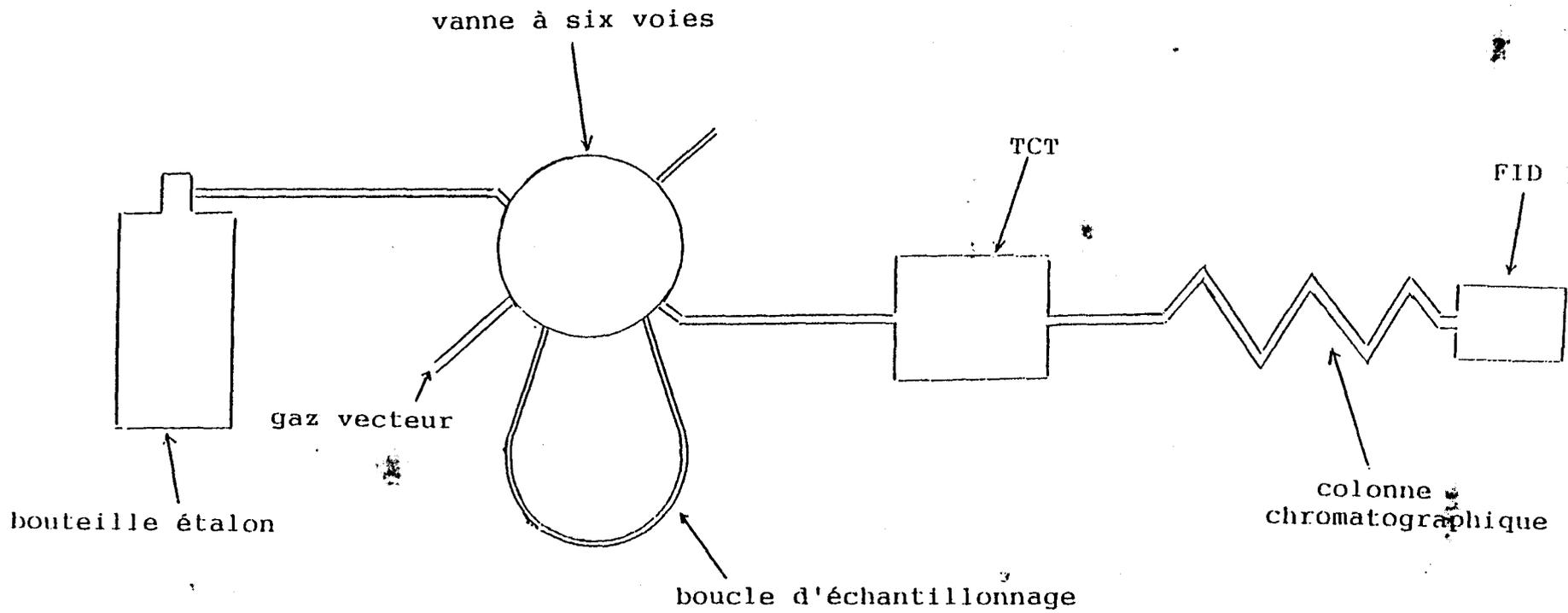


Figure 55 : Système d'étalonnage à l'aide d'une boucle d'échantillonnage

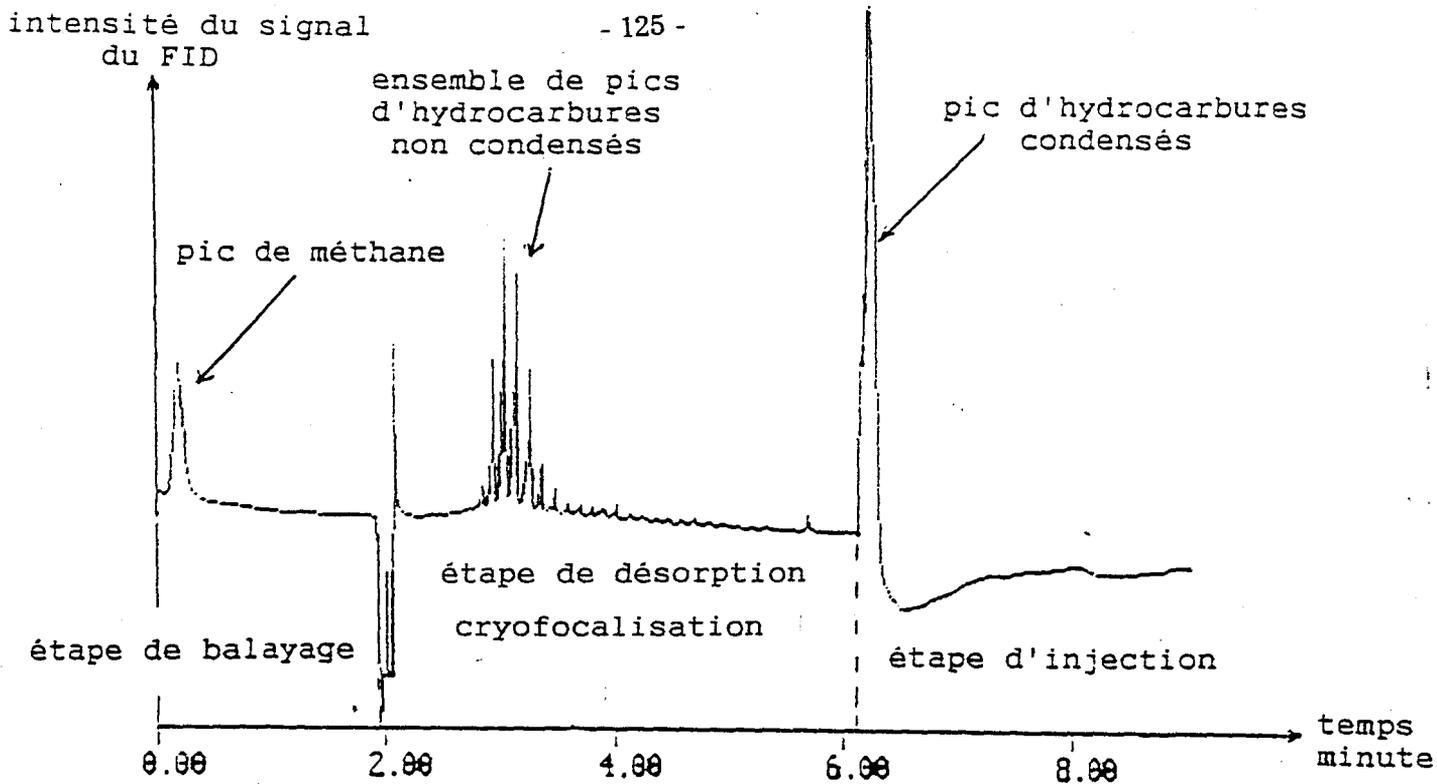


Figure 56 : Chromatogramme correspondant à l'injection à l'aide d'une boucle d'échantillonnage du mélange de la bouteille étalon après une durée de balayage de 2 minutes

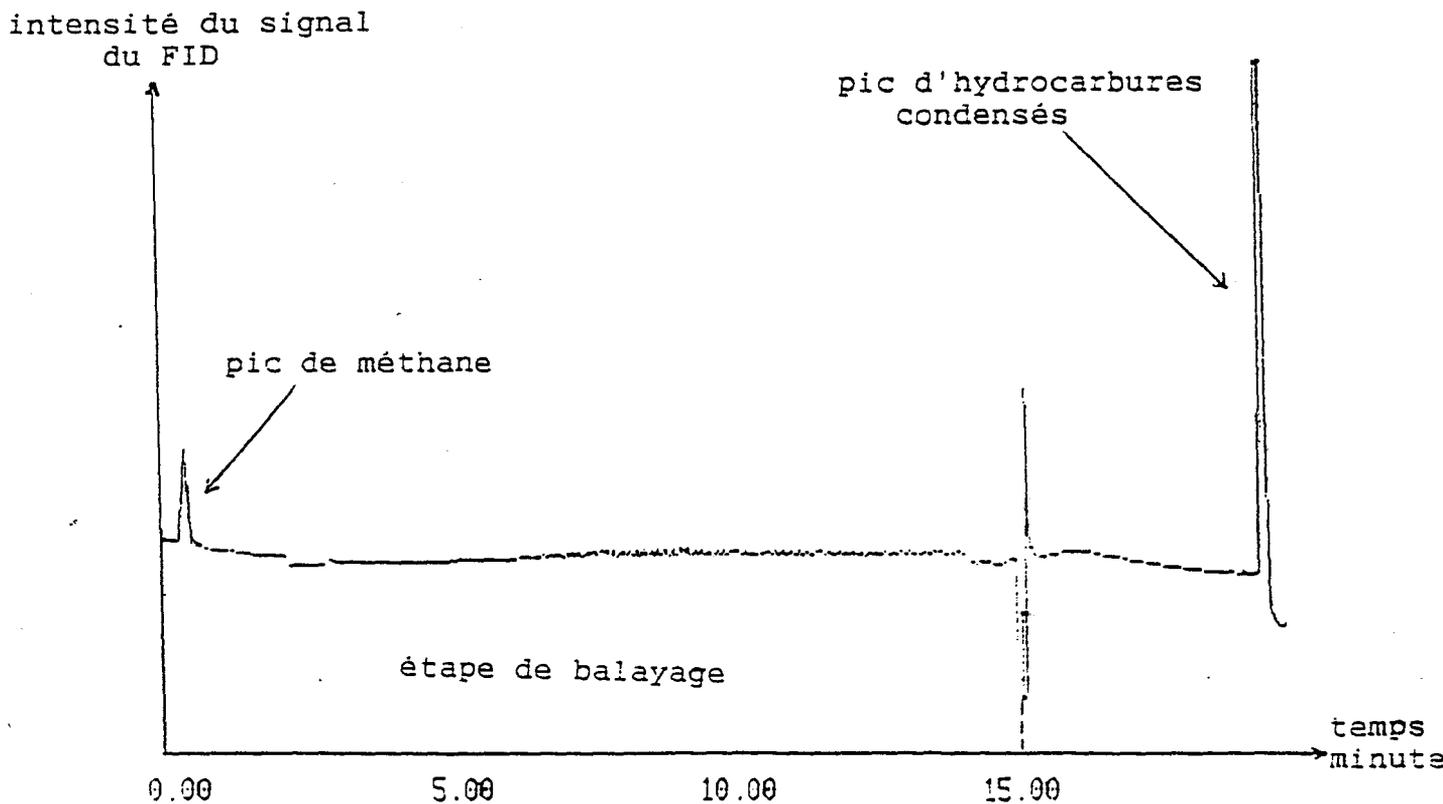


Figure 57 : Chromatogramme correspondant à l'injection à l'aide d'une boucle d'échantillonnage du mélange de la bouteille étalon après une durée de balayage de 15 minutes

Compte tenu de l'importance de l'étalonnage pour le dosage quantitatif ultérieur des échantillons, une autre méthode d'introduction a été testée. Elle consiste à injecter, directement et sans division, l'échantillon dans la colonne capillaire sans passer par le désorbeur, l'injection est réalisée par l'intermédiaire d'une boucle d'échantillonnage. Cette méthode entraîne une imprécision sur la détermination des composés à faible masse molaire car le volume injecté (au minimum de dix microlitres) est important par rapport aux dimensions de la colonne, ce qui se traduit par un élargissement des premiers pics chromatographiques. Les essais réalisés à partir de la bouteille étalon ont validé l'étalonnage des hydrocarbures en C_4 , les pics des composés en C_2 et C_3 étant mal séparés. Ces résultats obtenus avec une méthode qui ne nécessite pas de désorption ni de condensation confirment donc qu'il n'y a pas de pertes lors de ces phases délicates dans les conditions opératoires mises au point pour les deux techniques précédentes.

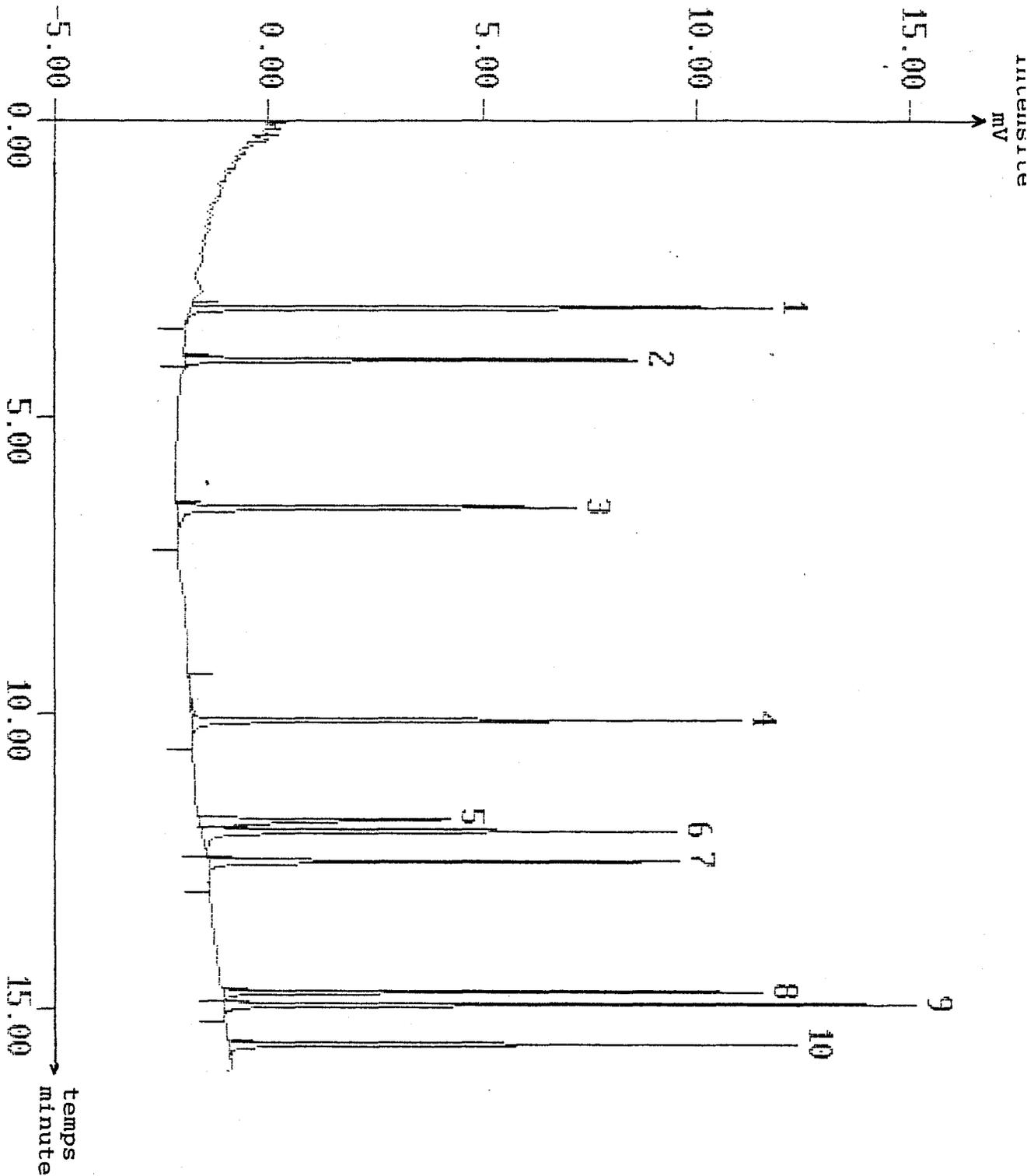
Ces différentes expériences ont permis de valider nos conditions d'étalonnage des hydrocarbures légers, étalonnages dont nous présentons quelques résultats. Le chromatogramme de la figure 58 représente l'analyse d'une cartouche étalon préparée par dilution dynamique, le facteur de dilution du mélange gazeux de la bouteille étalon est égal à cent, le volume prélevé est de 50 ml. Les valeurs des surfaces de pics obtenues lors de l'analyse de plusieurs cartouches étalons contenant des teneurs en hydrocarbures différentes permettent de tracer les droites d'étalonnage des différents hydrocarbures de la bouteille étalon, à titre d'exemple, celles du propane et du propène sont représentées sur les figures 59 et 60.

3.2.4.2 - Validation de l'étalonnage des hydrocarbures lourds

L'utilisation de la méthode que nous appelons "par vaporisation", décrite dans le paragraphe 3.1.2.2, suppose :

- une vaporisation complète des hydrocarbures liquides introduits dans le ballon de verre,
- une bonne homogénéisation par diffusion gazeuse,
- l'absence d'effet de paroi (adsorption ou condensation).

Afin de valider cette méthode, qui a le mérite de se rapprocher des conditions de prélèvement d'un échantillon atmosphérique, nous allons utiliser une autre technique de préparation de cartouches étalons que nous appelons méthode "par solvatation". Les hydrocarbures sont d'abord dilués dans du disulfure de carbone de façon à obtenir des concentrations comprises entre 1 et 10 milligrammes par litre. Un volume de quelques microlitres de solution ainsi diluée est injecté dans l'évaporateur du dispositif utilisé lors de la préparation d'une cartouche étalon à l'aide de la méthode par vaporisation (figure 24).



No.	Name	Ret.Time min	Area mV*min	Amount ng
1	ETHANE	3.144	0.681	13.9
2	ETHENE	4.030	0.594	12.5
3	PROPANE	6.518	0.642	14.6
4	PROPENE	10.103	0.694	12.9
6	ISOBUTANE	11.983	0.655	12.6
7	BUTANE	12.491	0.591	12.1
8	T2BUTENE	14.704	0.558	11.4
9	1BUTENE	14.915	0.752	14.9
10	C2BUTENE	15.600	0.596	12.5

Figure 58 : Chromatogramme correspondant à l'analyse d'une cartouche étalon obtenue par dilution dynamique de la bouteille étalon

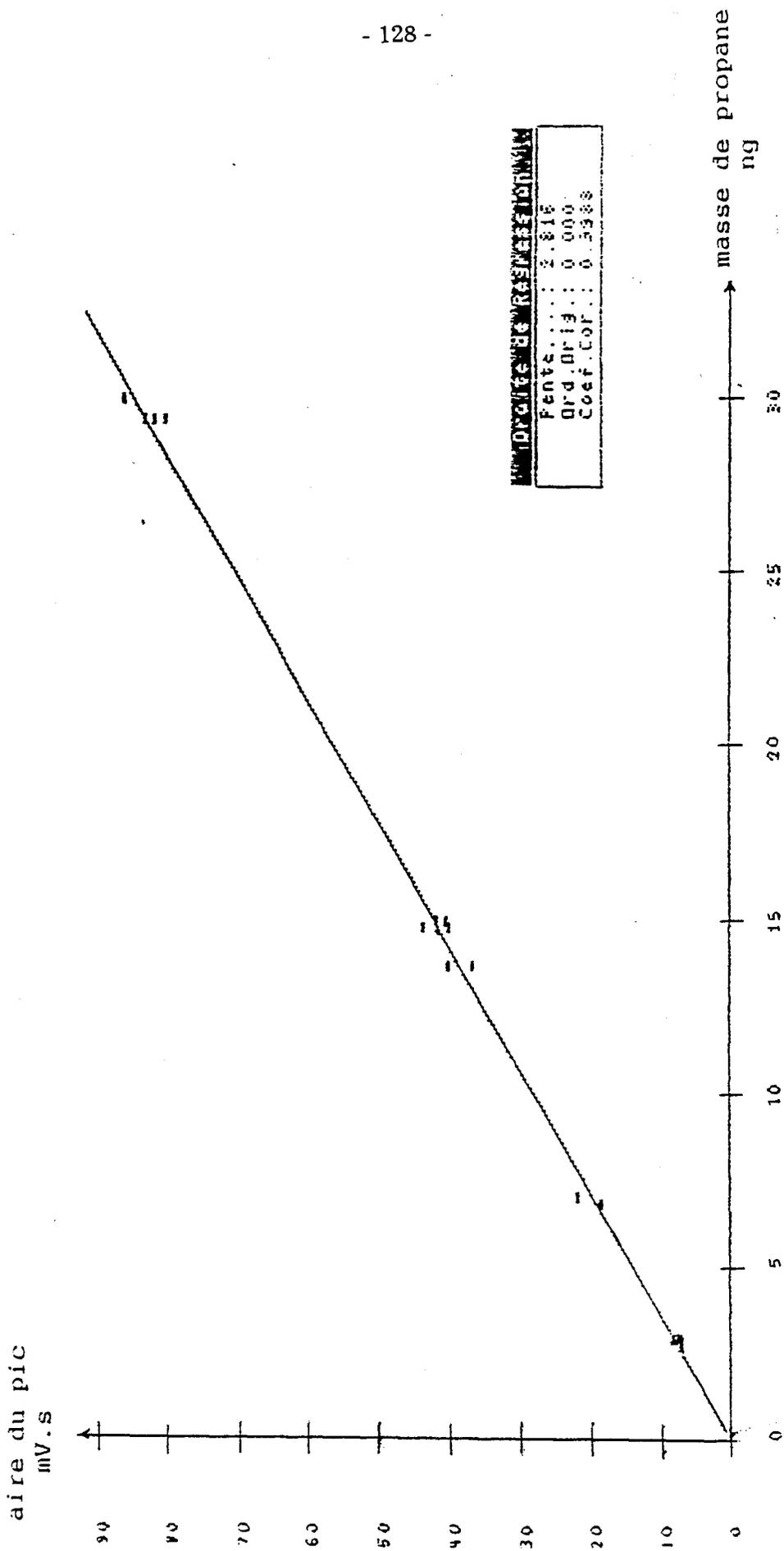


Figure 59 : Droite d'étalonnage du propane

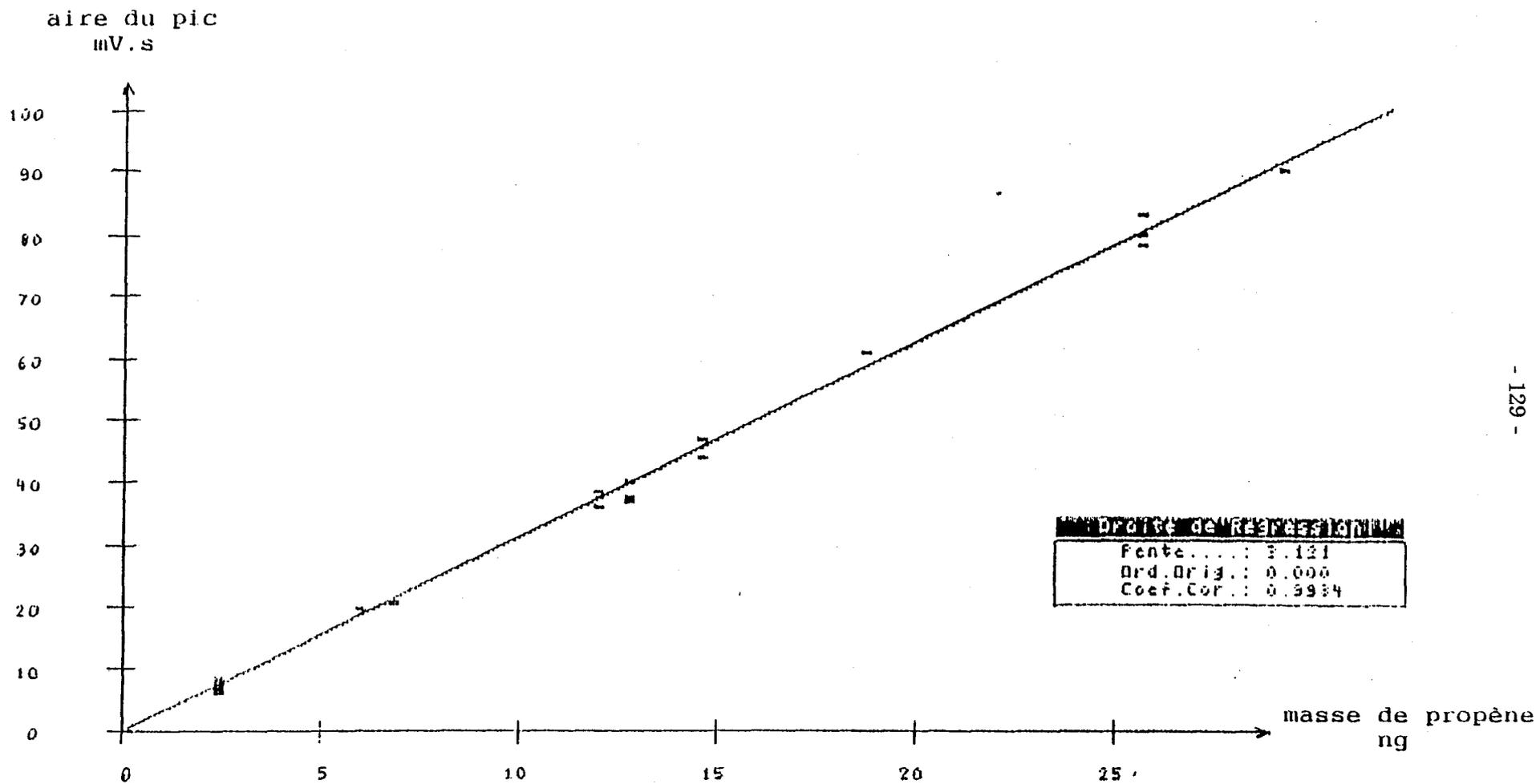


Figure 60 : Droite d'étalonnage du propène

Il est à noter que cette méthode par solvataion ne peut être généralisée à tous les hydrocarbures lourds car l'important pic chromatographique de CS_2 masque les pics correspondant aux composés ayant des temps de rétention voisins. D'autre part, la présence d'impuretés dans le disulfure de carbone du commerce, même de qualité spectroscopique (benzène essentiellement à environ 1 mg/l), ne permet pas l'étalonnage des composés ayant les mêmes temps de rétention que ces impuretés.

Les droites d'étalonnage de l'isooctane et du toluène, représentées sur les figures 61 et 62 permettent de mettre en évidence une bonne correspondance entre les deux méthodes de préparation des cartouches étalons. Un chromatogramme étalon de composés lourds obtenu suivant la méthode de vaporisation est représenté sur la figure 63.

3.2.4.3 - Quantification des composés sans étalons

Dans le cas de l'analyse d'échantillons atmosphériques, nombre de composés lourds, isomères de structure, ne sont pas disponibles dans le commerce, la seule possibilité consiste alors à évaluer la masse du composé détecté par comparaison de son signal avec celui obtenu pour un constituant étalon de structure voisine.

La représentation graphique de l'aire d'un pic chromatographique en fonction de la masse de produit injecté permet de tracer une droite d'étalonnage passant par l'origine dont la pente est appelée coefficient de réponse. L'unité de ce coefficient est exprimée en $\mu V.s/ng$ pour le FID et en DAC.s/ng pour l'ITD, cette unité DAC (digital analogic count) est une unité propre au système informatique de l'ITD.

Les coefficients de réponse de différents composés : alcanes, alcènes et composés aromatiques obtenus à l'aide du FID en fonction de leur nombre d'atomes de carbone ont été rassemblés sur la figure 64. On remarque sur cette figure une légère décroissance du coefficient indépendamment de la famille d'hydrocarbures. Cette courbe permet de déterminer le coefficient de réponse approximatif d'un hydrocarbure mis en évidence lors de l'analyse qualitative, à partir du nombre d'atomes de carbone constituant ce composé.

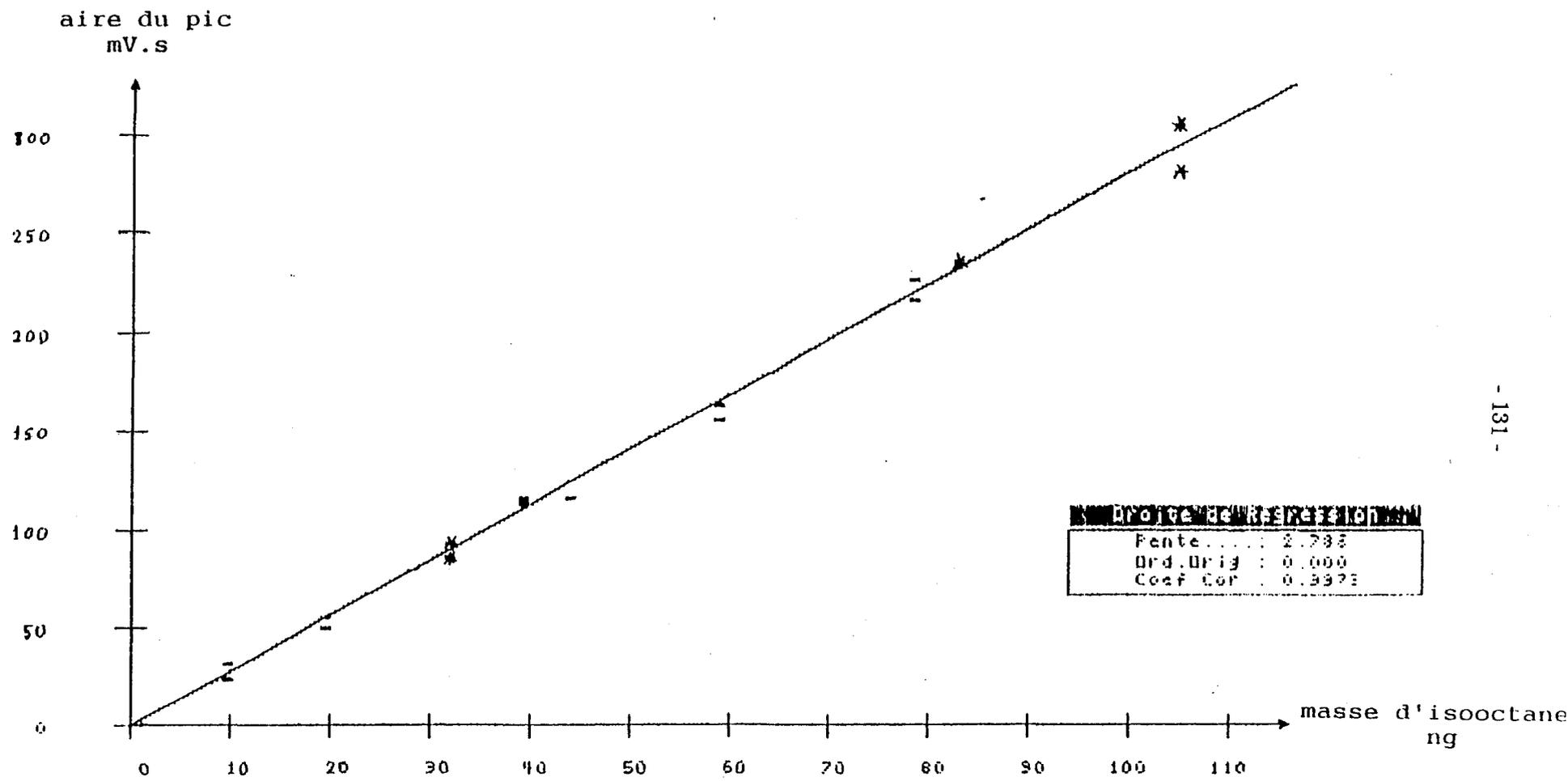


Figure 61 : Droite d'étalonnage de l'isooctane
 - méthode par vaporisation
 * méthode par solvation

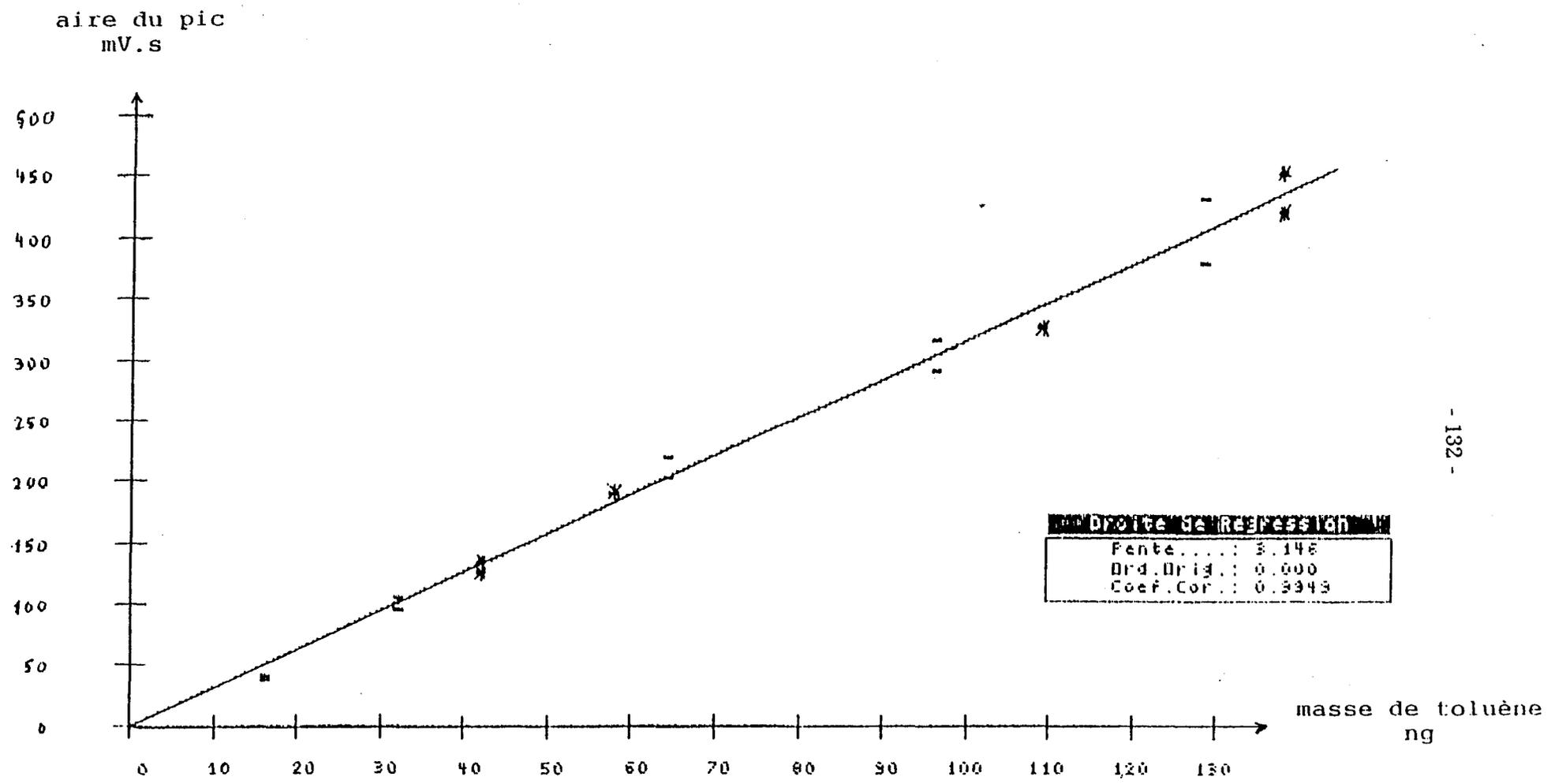
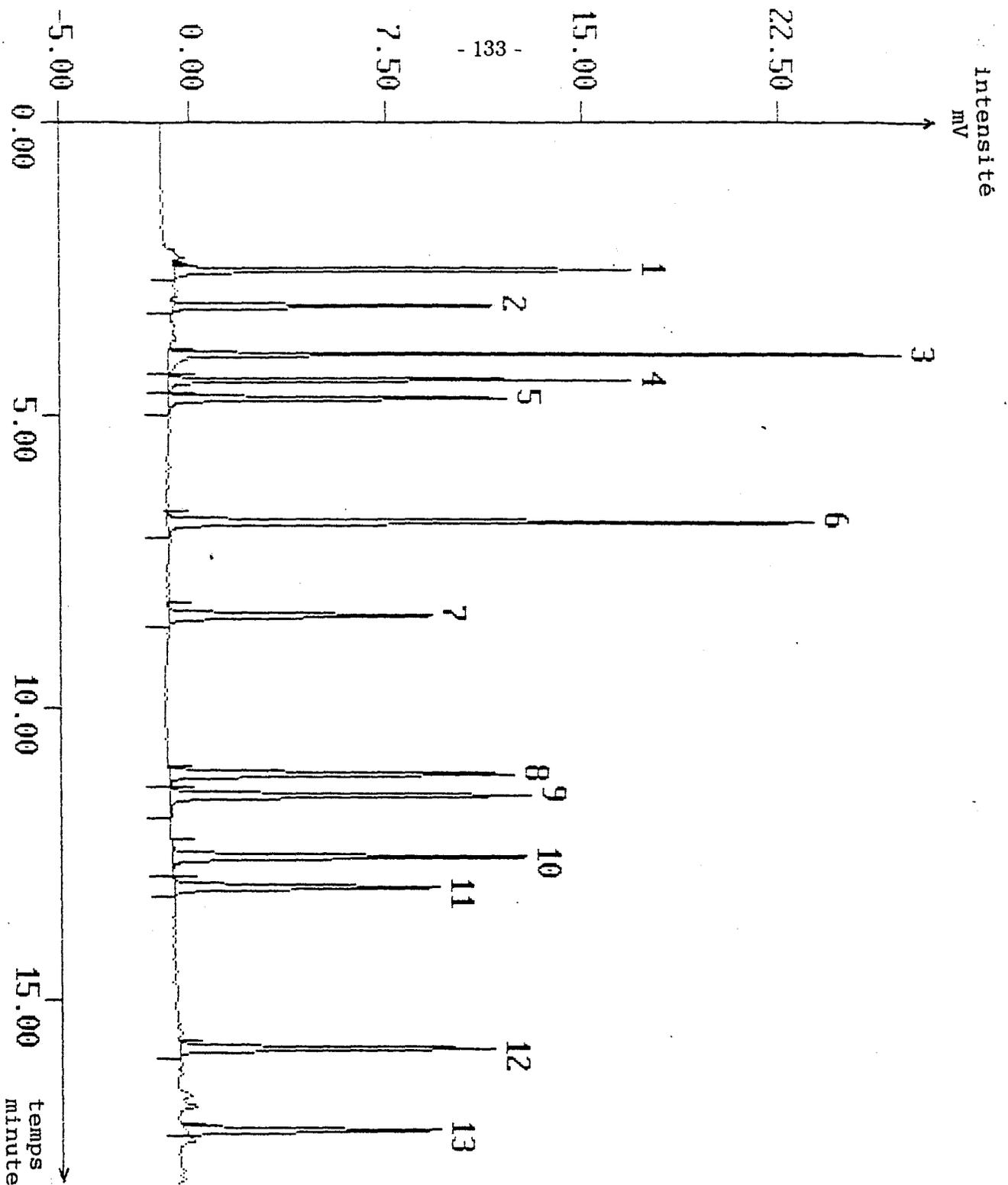


Figure 62 : Droite d'étalonnage du toluène
 - méthode par vaporisation
 * méthode par solvation



No.	Name	Ret. Time min	Area mV*min	Amount ng
1	PENTANE	2.518	1.198	20.8
2	HEXANE	3.133	0.813	18.6
3	BENZENE	3.959	1.335	25.0
4	HEPTANE	4.394	0.906	19.6
5	ISOCTANE	4.707	0.913	19.6
6	TOLUENE	6.821	1.781	32.1
7	OCTANE	8.418	0.931	20.3
8	ETHYLBENZENE	11.126	1.135	24.8
9	METAXYLENE	11.489	1.227	25.0
10	ORTHOXYLENE	12.529	1.183	25.2
11	NONANE	13.057	0.898	20.8
12	135TRIMETHYLBENZENE	15.812	1.001	25.0
13	DECANE	17.206	0.805	20.3

Figure 63 : Chromatogramme correspondant à l'analyse d'une cartouche étalon obtenue par vaporisation d'un mélange d'hydrocarbures lourds

coefficient de réponse
uV.s/ng

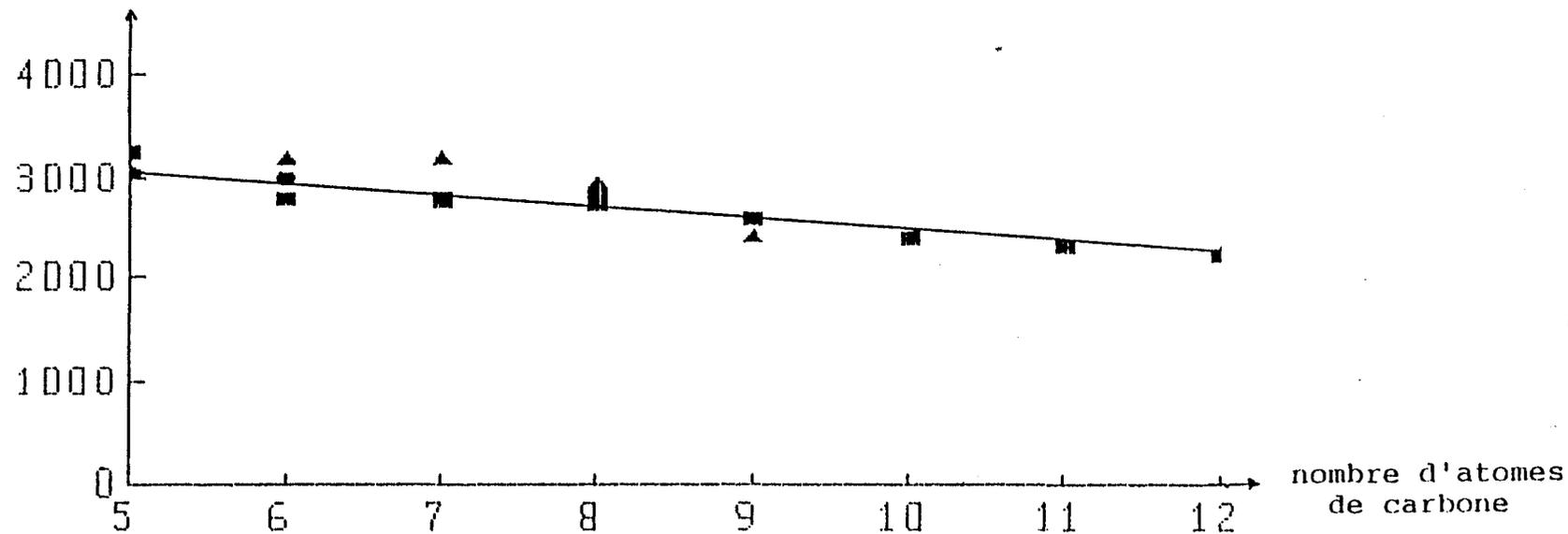


Figure 64 : Variation des coefficients de réponse du FID en fonction du nombre d'atomes de carbone pour :

- les alcanes
- les alcènes
- ▲ les composés aromatiques

3.2.4.4 - Quantification par spectrométrie de masse

La quantification des hydrocarbures lourds peut également être réalisée à l'aide du spectromètre de masse. Un chromatogramme étalon obtenu à l'aide de ce détecteur est représenté sur la figure 65, les droites d'étalonnage correspondant au benzène et à l'octane sont représentées sur les figures 66 et 67.

La variation des coefficients de réponse en fonction du nombre d'atomes de carbone pour des alcanes, alcènes et composés aromatiques est représentée sur la figure 68. Il est à noter une croissance du coefficient pour les alcanes et alcènes. On peut remarquer que le coefficient de réponse demeure pratiquement constant pour les composés aromatiques, sauf pour les deux premiers termes de la famille : le benzène et le toluène.

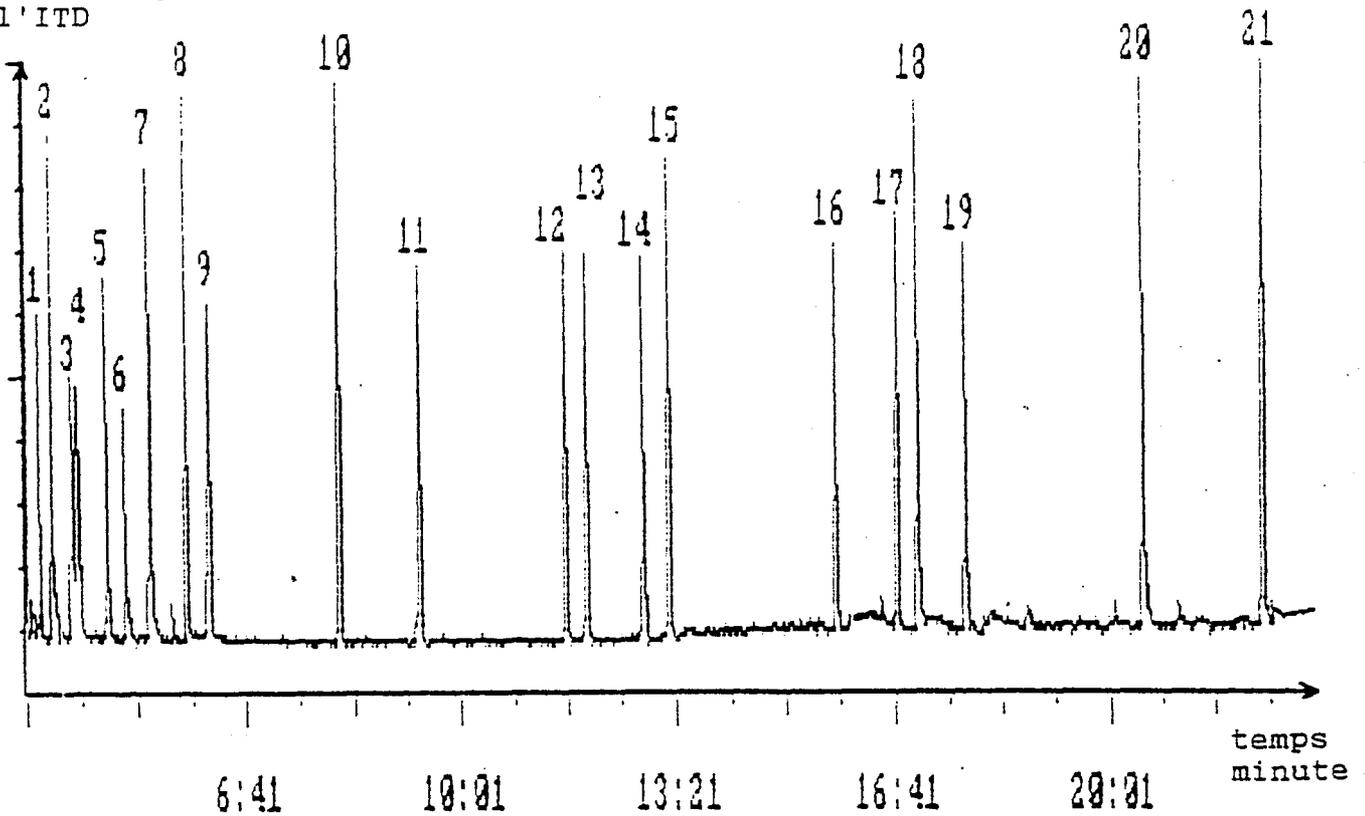
Cependant, il faut noter que, en raison de la variation des nombreux paramètres permettant un réglage optimal de cet appareil, le coefficient de réponse d'un composé détecté par ITD n'est pas aussi stable dans le temps que celui détecté par FID, c'est la raison pour laquelle le FID est généralement préféré pour effectuer les déterminations quantitatives, l'ITD ayant servi à l'identification.

3.2.4.5 - Précision des mesures

L'incertitude sur les résultats a été évaluée en effectuant l'analyse de dix cartouches étalons préparées dans les mêmes conditions. A partir des valeurs des coefficients de réponse X relevées, nous avons calculé la moyenne \bar{X} , l'écart type σ et la déviation standard relative (RSD) égale à $(\sigma/\bar{X}) \times 100$.

Le tableau XXIII regroupe les résultats obtenus pour différents hydrocarbures, la RSD est d'environ 8 %. L'analyse des échantillons et des étalons étant effectuée à l'aide des mêmes appareils, on peut donc afficher les résultats avec une incertitude arrondie à 10 %.

ansité du signal
de l'ITD



Cal	Name of Compound	Peak Area	Calc Ant(A)	Units
1	PENTENE	8,257	16.281	NG
2	PENTANE	9,404	14.935	NG
3	METHYL2PENTANE	8,893	15.689	NG
4	METHYL3PENTANE	10,138	15.938	NG
5	HEXENE	7,935	15.600	NG
6	HEXANE	8,973	16.090	NG
7	BENZENE	12,296	15.940	NG
8	HEPTANE	11,274	16.200	NG
9	ISOOCTANE	10,867	16.000	NG
10	TOLUENE	13,114	16.000	NG
11	OCTANE	11,181	14.806	NG
12	ETHYLBENZENE	9,695	16.000	NG
13	METAXYLENE	10,168	15.600	NG
14	ORTHOXYLENE	10,132	15.600	NG
15	NONANE	12,811	15.600	NG
16	135TRIMETHYLBENZENE	10,673	16.000	NG
17	124TRIMETHYLBENZENE	10,434	15.200	NG
18	DECANE	14,136	15.400	NG
19	123TRIMETHYLBENZENE	10,013	15.600	NG
20	UNDECANE	14,964	15.600	NG
21	DODECANE	15,919	16.000	NG

Figure 65 : Chromatogramme correspondant à l'analyse d'un mélange étalon d'hydrocarbures lourds par spectrométrie de masse

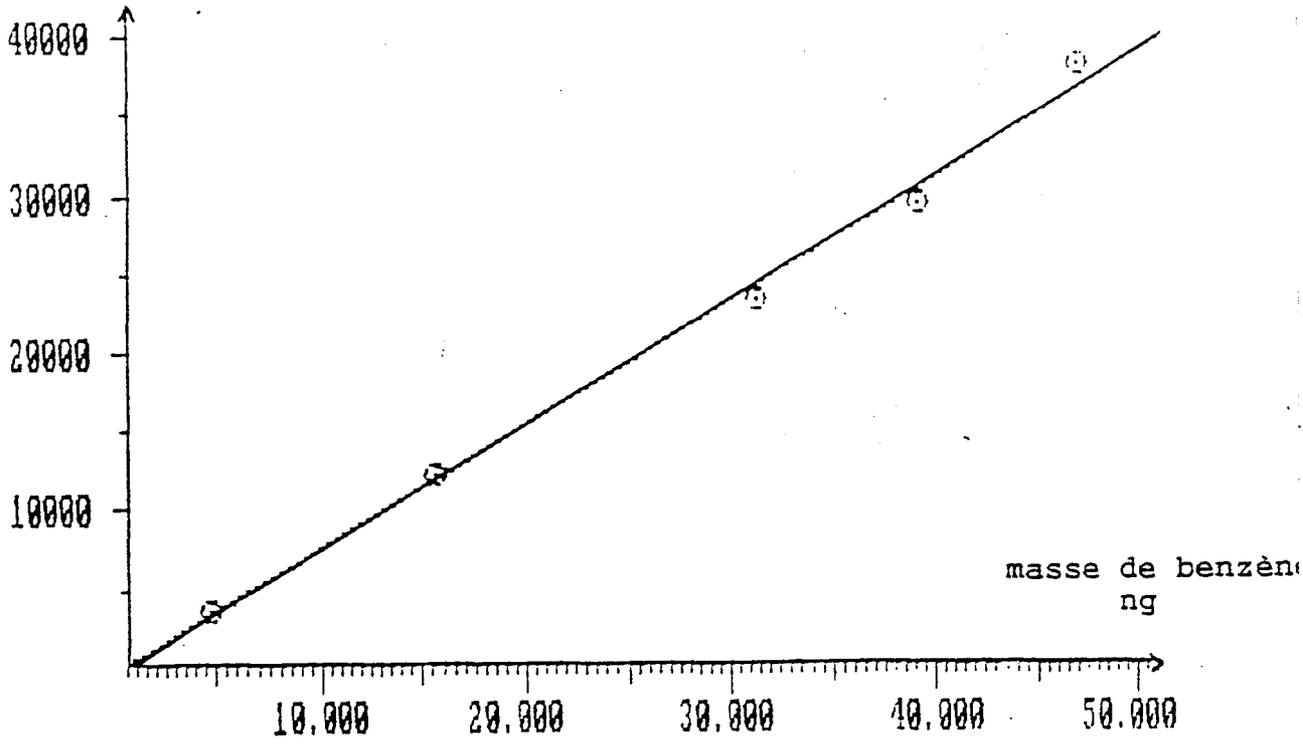


Figure 66 : Droite d'étalonnage du benzène obtenue par spectrométrie de masse

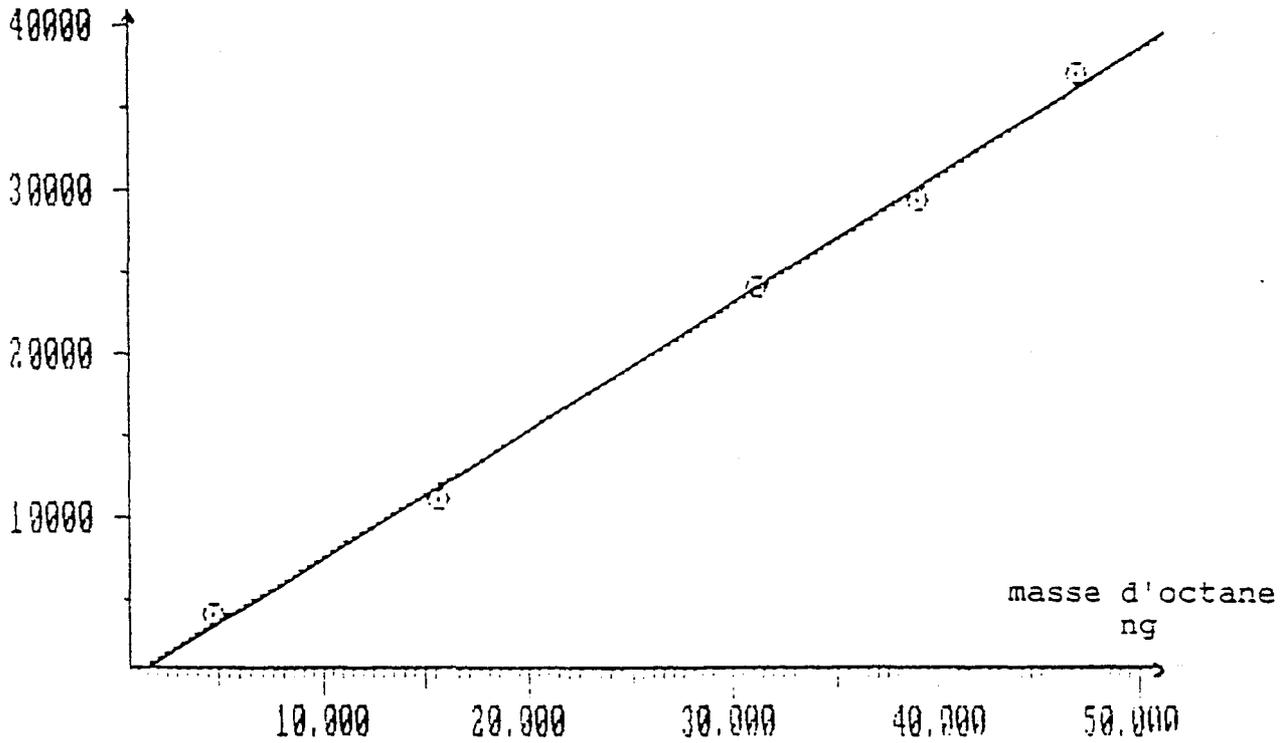


Figure 67 : Droite d'étalonnage de l'octane obtenue par spectrométrie de masse

coefficient de réponse
DAC.s/ng

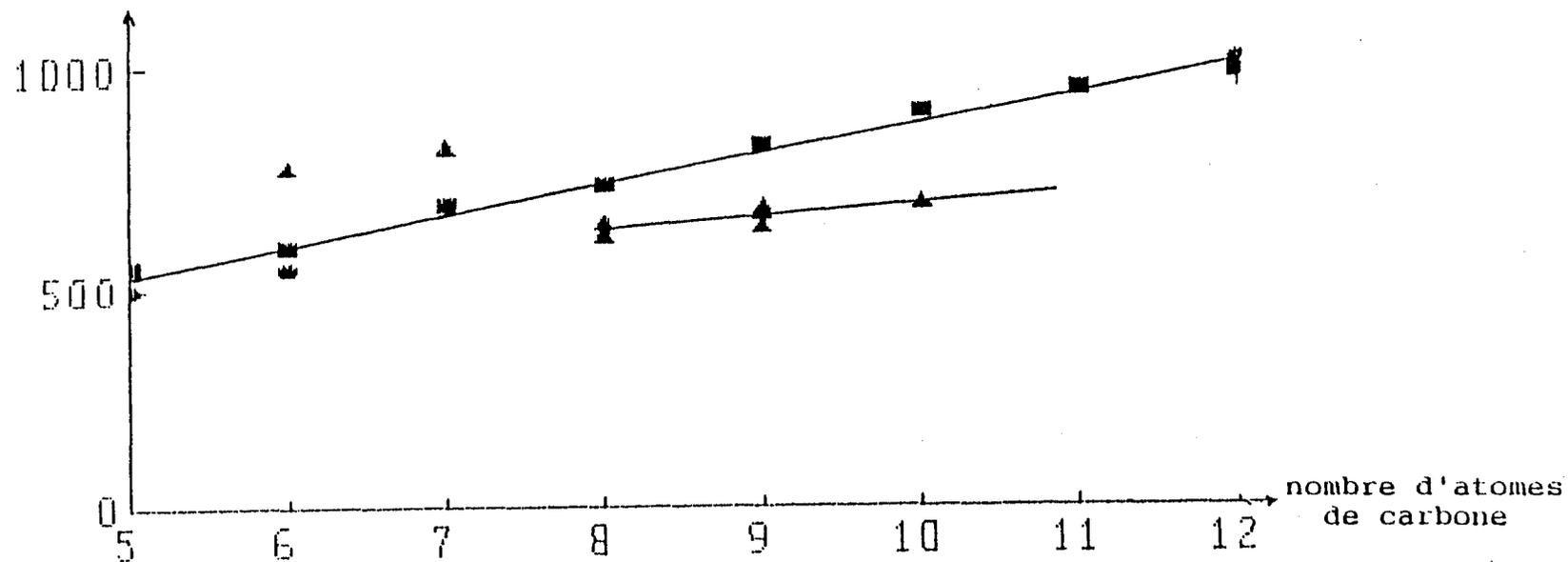


Figure 68 : Variation des coefficients de réponse obtenus à l'aide du spectromètre de masse en fonction du nombre d'atomes de carbone pour :

- les alcanes
- les alcènes
- ▲ les composés aromatiques

Tableau XXIII : Détermination de la RSD à partir des résultats obtenus lors de l'analyse de dix cartouches étalons

	Ethane	Butane	Hexane	Toluène	Triméthylbenzène
Moyenne \bar{X} ($\mu\text{Vs/ng}$)	3 112	3339	2777	3073	2431
Ecart type σ ($\mu\text{Vs/ng}$)	161	236	213	234	154
Déviat ion standard relative RSD (%)	6	8	8	8	7

3.2.4.6 - Limites de détection

Bien que les détecteurs utilisés au cours de cette étude soient très sensibles, les signaux qu'ils délivrent sont limités par le bruit de fond. Le chromatogramme de la figure 69 correspond à l'injection de 100 picogrammes (pg) d'éthane détecté par le FID, le chromatogramme correspondant à l'injection de 50 pg d'hexane détecté par l'ITD est représenté sur la figure 70. En considérant que la limite de détection correspond à une hauteur de pic égale à trois fois le bruit de fond, nous pouvons évaluer ici la limite de détection du FID à 50 pg et à 25 pg pour l'ITD.

4 - RECAPITULATIF DES CONDITIONS DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE RETENUES

4.1 - Analyse des composés légers

Afin de piéger les hydrocarbures légers, la cartouche de prélèvement doit contenir du carbosieve, l'emploi de cet adsorbant hydrophile doit être accompagné d'un déshumidificateur de l'air prélevé. Les hydrocarbures sont analysés par un système TCT/CPG/DIF, l'utilisation du détecteur à ionisation de flamme est suffisante dans le cas des hydrocarbures légers, en effet ceux-ci sont peu nombreux (une dizaine) et donc facilement identifiables par comparaison des temps de rétention.

intensité du signal
du FID

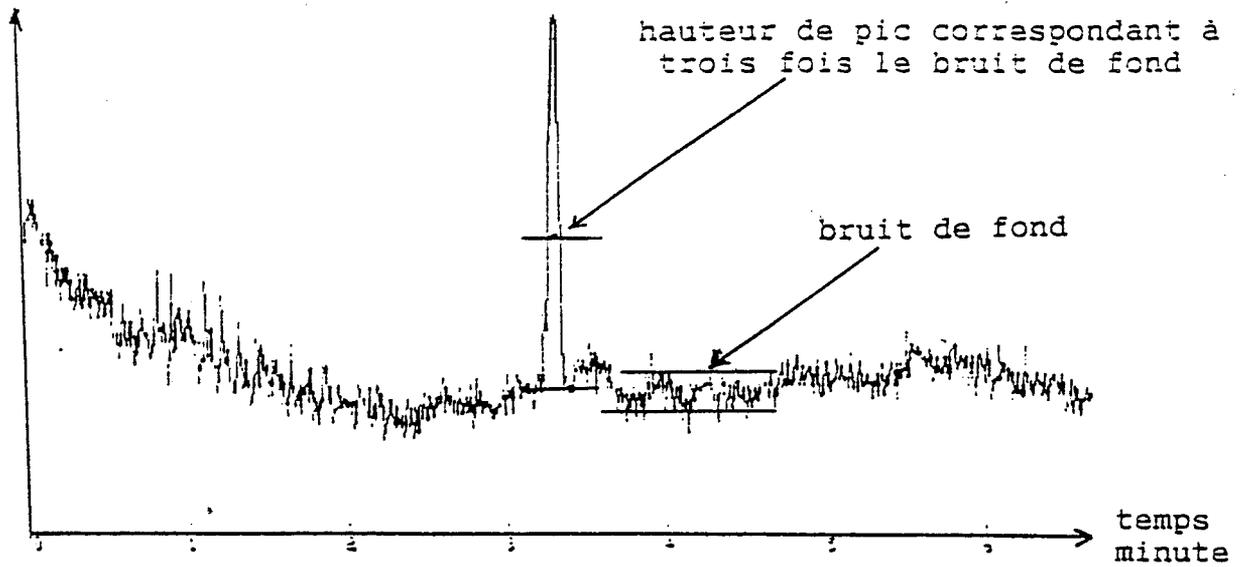


Figure 69 : Chromatogramme correspondant à l'injection de 0,1 ng d'éthane vers le FID

intensité du signal
de l'ITD

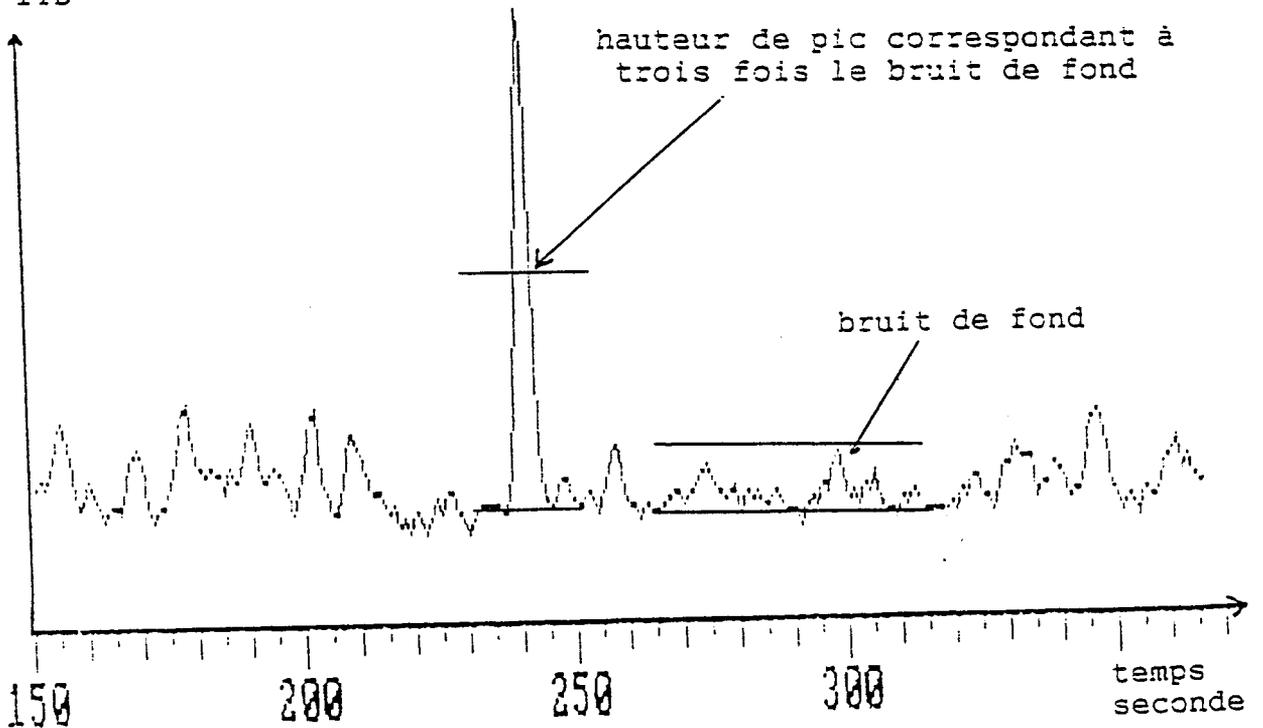


Figure 70 : Chromatogramme correspondant à l'injection de 50 pg d'hexane vers l'ITD

4.2 - Analyse des composés lourds

Les carbotrap B et C sont utilisés pour piéger les hydrocarbures lourds, les cartouches de prélèvement sont ensuite analysées par TCT/CPG/SM ou FID. Le spectromètre de masse identifie et quantifie les composés. L'identification des hydrocarbures ayant été réalisée pour un site donné, il est possible, lors de prélèvements ultérieurs sur le même site, d'effectuer l'analyse quantitative à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme qui présente l'avantage d'être plus stable dans le temps.

4.3 - Analyse de l'ensemble des hydrocarbures

L'analyse complète des hydrocarbures nécessite actuellement deux prélèvements suivis de deux analyses chromatographiques différentes, l'une pour les hydrocarbures légers et l'autre pour les hydrocarbures lourds.

Nous envisageons la possibilité d'analyser l'ensemble des hydrocarbures, à partir d'un seul prélèvement, en utilisant la technique de commutation de colonnes capillaires.

L'ensemble des conditions de prélèvements et d'analyses déterminées dans les paragraphes précédents est regroupé dans le tableau XXIV.

5 - APPLICATIONS

La mise au point des différentes étapes du prélèvement et de l'analyse des hydrocarbures ayant été décrite précédemment, nous décrivons dans cette dernière partie quelques applications de cette technique qui ont été développées pour répondre à des besoins apparus dans le cadre des travaux de recherche de notre équipe.

Dans un premier temps, le couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse a été appliqué à l'analyse de différentes essences mexicaines.

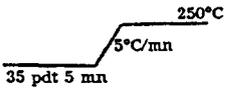
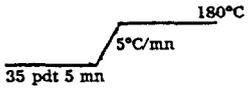
Conditions de prélèvement			Hydrocarbures lourds	Hydrocarbures légers
Cartouche de prélèvement Type et masse (mg) des adsorbants	Carbotrap C		100	75
	Carbotrap B		200	100
	Carbosieve SIII		-	200
Débit de prélèvement (ml/minute)			200	50
Volume prélevé (ml)			2000	300
Système de dessiccation	Perma pure (nafion)	Référence	-	MD-250-24P
		Débit gaz sécheur (ml/mm)	-	500
		Pression gaz sécheur (bar)	-	0,5
Conditions d'analyse de la cartouche			Hydrocarbures lourds	Hydrocarbures légers
Désorbteur thermique	Température du four (°C)		250	250
	Durée de désorption (minute)		10	4
	Débit de désorption (ml/min)		12	3
	Température de la cryofocalisation (°C)		- 150	- 200
	Pré-colonne mégabore	Tenax (cm)	1	1
		Carbosieve (cm)	-	0,5
	Température d'injection (°C)		200	200
	Durée de l'injection (minute)		5	5
Chromatographe en phase gazeuse	Température embase TCT (°C)		200	200
	Colonne capillaire	Type	SP sil 8 CB	Al ₂ O ₃ /KCl
		Dimensions	0,32 mm x 50 m	0,32 mm x 50 m
	Programmation de la température de la colonne			
	Gaz vecteur	Type	He	N ₂
Pression bar		1,1	1,1	
Débit à 35°C		2,5	2	
Détecteur	Type		Spectromètre de masse Ionisation de flamme	Ionisation de flamme
	DIF	Débit H ₂ (ml/min)	30	30
		Débit air (ml/min)	300	300
	Température (°C)		250	250

Tableau XXIV : Récapitulatif des conditions de prélèvement et d'analyse des hydrocarbures atmosphériques

Dans un second temps, les résultats de plusieurs prélèvements réalisés dans la ville de Mexico sont présentés. Les hydrocarbures lourds ont été analysés d'une part dans l'environnement, d'autre part, à l'émission, dans les gaz d'échappement d'un véhicule.

Enfin, nous présentons les résultats d'une première campagne de mesures réalisée dans de l'agglomération de Dunkerque. L'analyse porte, dans ce cas, sur l'ensemble des hydrocarbures légers et lourds.

5.1 - Application du couplage CPG/SM à l'analyse qualitative d'un mélange synthétique

Après les phases de mise au point de la chaîne analytique, et avant d'entreprendre prélèvements et analyses sur sites, il nous est apparu important de valider et de parfaire nos conditions opératoires à partir d'un mélange synthétique comportant 40 composés présents dans d'égales proportions.

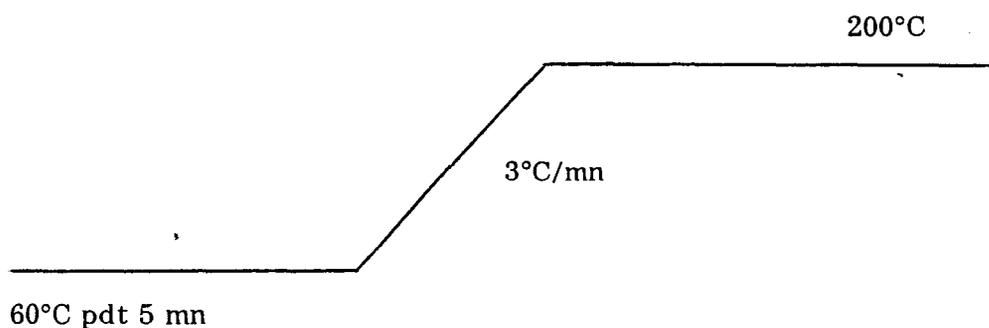
Les différents composés ayant été convenablement séparés, la fiabilité de la recherche en librairie a été testée.

L'analyse de ce mélange est effectuée de deux façons. Les conditions chromatographiques étant identiques, la détection est réalisée à l'aide du FID d'une part et de l'ITD d'autre part.

Nos résultats font apparaitre que la meilleure séparation chromatographique des composés du mélange synthétique est obtenue en retenant les conditions suivantes :

- injection à la micro-seringue de 0,5 μ l dans l'injecteur diviseur,
- gaz vecteur : hélium HPE,
- pression du gaz vecteur : 1,1 bar,
- débit du gaz vecteur à travers la colonne : 2 ml/mn,
- débit de fuite du diviseur : 60 ml/mn,
- rapport de fuite : 1/30,

- colonne capillaire SE-54,
- température de l'injecteur : 200°C,
- programmation de la température de la colonne



- température des détecteurs : FID 250°C
ITD 220°C

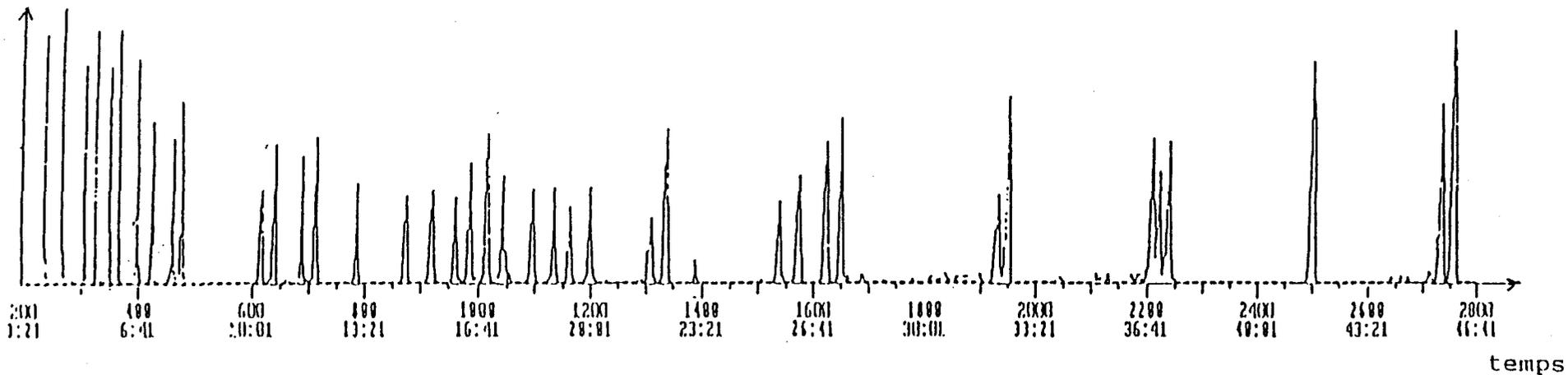
Les chromatogrammes obtenus avec les deux détecteurs sont quasiment identiques comme le montre la figure 71.

La recherche systématique, effectuée sur chaque pic, permet généralement de confirmer l'identité du produit. Si le produit n'est pas reconnu, les différentes propositions permettent tout de même de définir la famille à laquelle il appartient.

5.2 - Analyse d'un échantillon d'essence

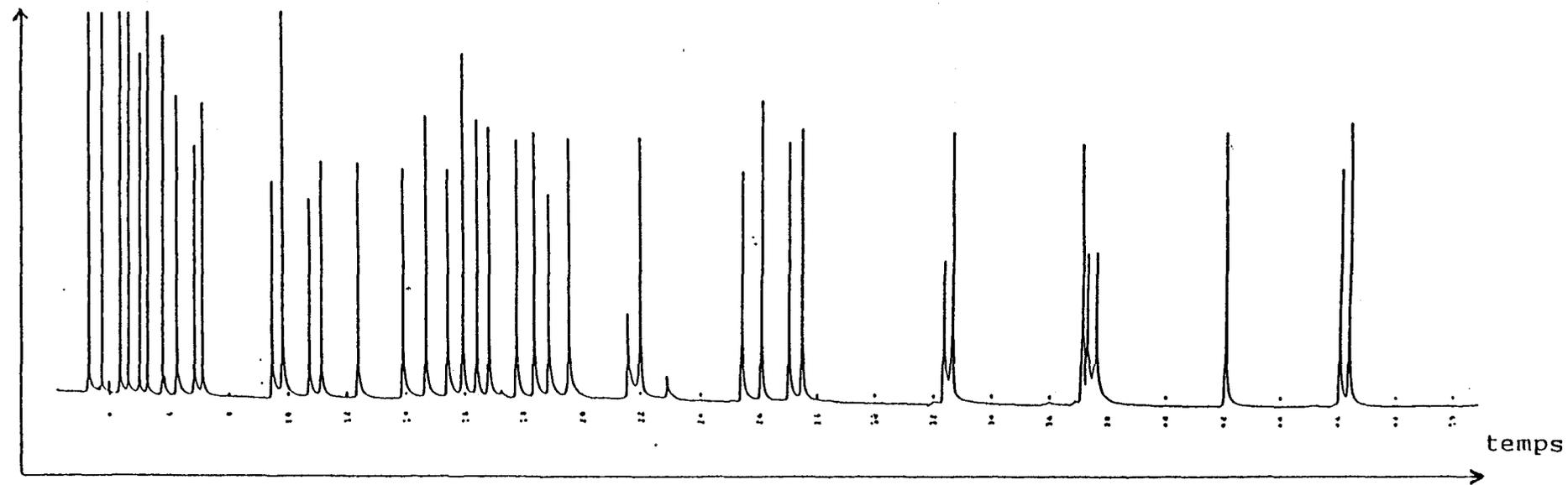
Dans le cadre de recherches menées à la demande du Ministère de l'Environnement du Mexique, un chercheur du laboratoire a travaillé à l'étude de l'incidence d'un changement d'essence sur la pollution de la ville de Mexico. Des mesures de concentrations en ozone sur le site de l'université de Mexico semblaient montrer en effet une augmentation des teneurs en ozone dans l'atmosphère corrélative à un changement de l'essence commercialisée au Mexique. Pour cette étude, il était donc primordial de déterminer la composition des différentes essences incriminées. Nous décrivons dans le détail l'analyse et les résultats obtenus pour un des supercarburants analysés, nous indiquerons ensuite les principales différences relevées entre les essences commercialisées à différentes périodes à Mexico.

intensité du signal
de l'ITD



intensité du signal
du FID

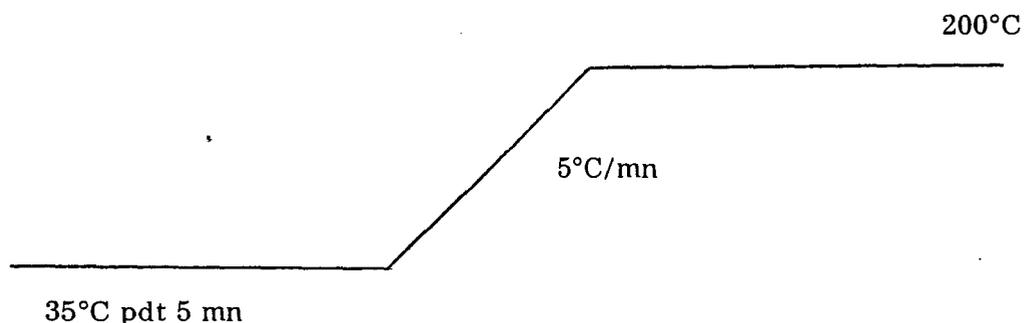
a) ITD



b) FID

Figure 71 : Analyse chromatographique d'un mélange synthétique à l'aide de différents détecteurs : l'ITD et le FID

L'analyse du supercarburant a été effectuée dans les mêmes conditions que celles qui ont été utilisées pour le mélange synthétique. Cependant, compte tenu du nombre important de composés légers présents dans l'essence, la programmation de température de la colonne a été modifiée, afin de permettre une meilleure séparation des premiers constituants élués. Cette programmation est la suivante :



L'étalonnage est réalisé en injectant différents volumes d'un mélange synthétique étalon.

Le chromatogramme obtenu pour le supercarburant n° 1 est représenté sur la figure 72, la liste des composés identifiés ainsi que leur concentration exprimée en millilitres par litre sont données dans le tableau XXV.

Les principales différences entre les échantillons d'essences commercialisées à différentes dates sont rassemblées dans le tableau XXVI. L'analyse du plomb a été effectuée par spectrométrie de fluorescence X.

Tableau XXVI : Principales différences de concentration (en g/l) entre les essences mexicaines

	Essence n° 1 1985	Essence n° 2 1987	Essence n° 3 1989
Isopentane	20	61	98
Pentane	35	66	105
Hexane	65	40	45
Triméthylpentane	43	23	17
Orthoxylène	27	23	17
Triméthylbenzène	37	27	19
Plomb	0,37	0,18	0,11

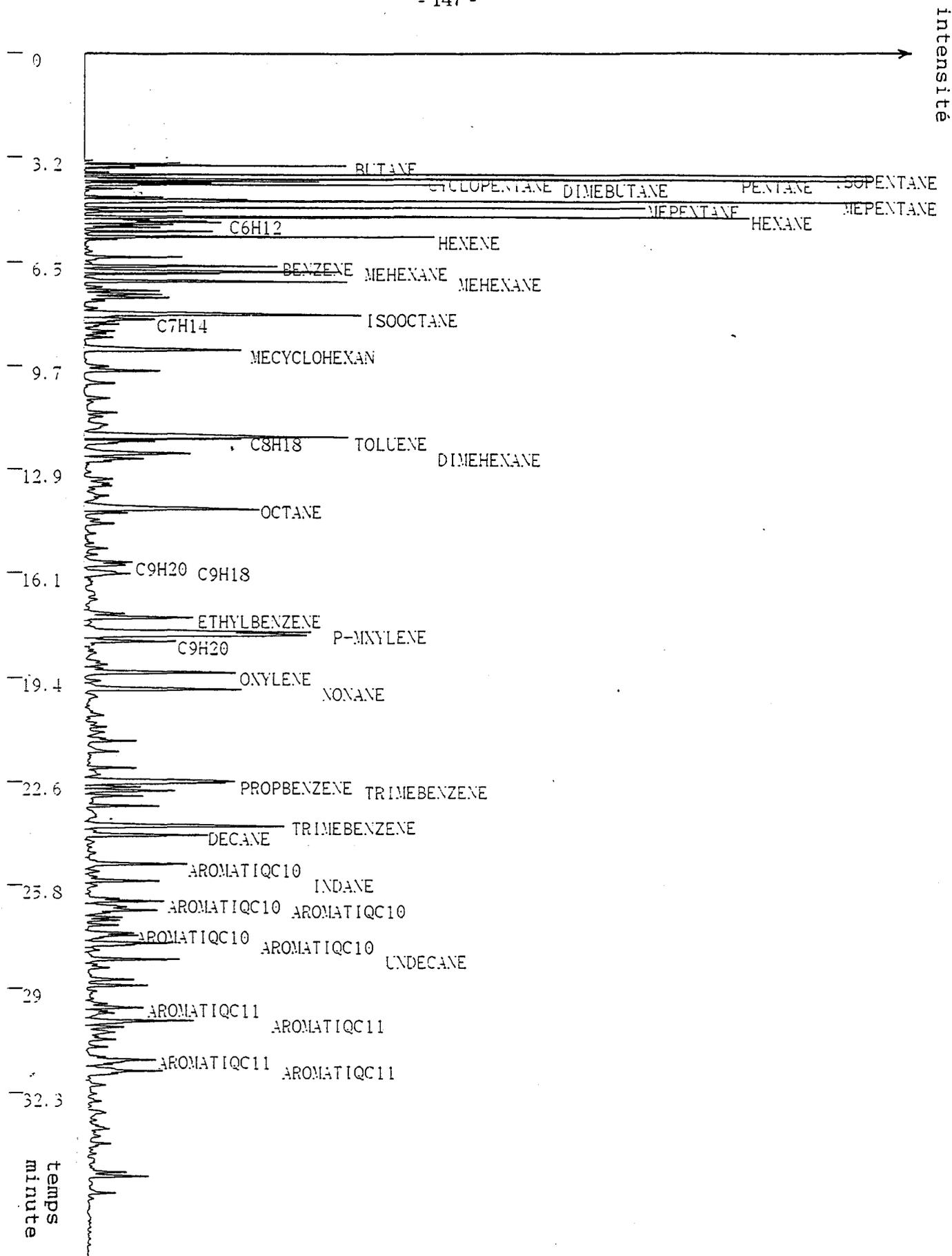


Figure 72 : Chromatogramme correspondant à l'analyse d'un supercarburant

Tableau XXV : Analyses qualitative et quantitative du supercarburant

TPS RET minutes	NOM DES COMPOSES	CONC ML/L	TPS RET minutes	NOM DES COMPOSES	CONC ML/L	TPS RET minutes	NOM DES COMPOSES	CONC ML/L
3.51	BUTANE	0.17	13.23	ISOMERE C8H16	1.06	26.33	COMPOSE AROMATIQUE C10	18.95
3.58	METHYL CYCLOBUTANE	0.03	13.74	ISOMERE C8H14	4.16	26.62	COMPOSE AROMATIQUE C10	15.44
3.71	BUTENE	0.07	14.18	OCTANE	41.55	26.84	COMPOSE AROMATIQUE C10	9.12
3.78	ISOPENTANE	32.15	14.27	ISOMERE C9H18	3.17	27.36	COMPOSE AROMATIQUE C10	11.54
3.93	PENTANE	57.23	14.49	ISOMERE C9H18	1.31	27.67	COMPOSE AROMATIQUE C10	9.43
4.01	CYCLOPENTANE	2.23	15.22	ISOMERE C9H20	1.62	28.18	UNDECANE	10.99
4.11	DIMETHYL BUTANE	5.01	15.39	ISOMERE C9H20	3.41	28.42	COMPOSE AROMATIQUE C11	3.02
4.21	ISOMERE C6H14	4.56	15.58	ISOMERE C9H18	0.92	28.79	COMPOSE AROMATIQUE C11	5.09
4.47	PENTADIENE	1.46	15.91	ISOMERE C9H20	10.62	28.97	COMPOSE AROMATIQUE C11	4.76
4.61	METHYL PENTANE	82.96	16.12	ISOMERE C9H18	10.45	29.14	COMPOSE AROMATIQUE C11	1.03
4.81	METHYL PENTANE	51.28	16.51	ISOMERE C9H18	2.01	29.64	COMPOSE AROMATIQUE C11	2.45
4.91	ISOMERE C6H12	2.95	16.81	ISOMERE C9H18	2.93	29.78	COMPOSE AROMATIQUE C11	6.37
5.09	HEXANE	97.82	16.95	ISOMERE C9H18	1.94	30.05	COMPOSE AROMATIQUE C11	7.83
5.24	ISOMERE C7H14	2.35	17.52	ETHYL BENZENE	25.8	30.41	COMPOSE AROMATIQUE C11	5.46
5.39	COMPOSE NON IDENTIFIE	1.67	18.06	PARA + METHA XYLENE	76.08	30.62	COMPOSE AROMATIQUE C11	8.19
5.52	METHYL CYCLOPENTANE	6.62	18.24	ISOMERE C9H20	13.93	31.26	COMPOSE AROMATIQUE C11	8.01
5.69	ISOMERE C7H14	30.49	18.59	ISOMERE C9H18	2.31	31.82	ISOMERE C12H24	2.66
5.76	HEXANAL	1.58	18.95	ISOMERE C9H18	4.87	32.04	ISOMERE C12H24	0.41
6.31	METHYL CYCLOPENTENE	7.33	19.22	ORTHO XYLENE	30.61	32.53	COMPOSE AROMATIQUE C12	0.88
6.59	BENZENE	18.63	19.46	ISOMERE C9H18	1.31	32.68	ISOMERE C12H26	1.06
6.77	DIMETHYL PENTANE	44.89	19.75	NONANE	33.06	32.88	COMPOSE AROMATIQUE C12	4.73
6.82	METHYL HEXANE	14.98	19.96	ISOMERE C10H20	2.32	33.12	ISOMERE C12H26	4.35
7.08	METHYL HEXANE	52.25	20.08	ISOMERE C10H20	1.69	33.35	COMPOSE AROMATIQUE C12	2.52
7.24	COMPOSE NON IDENTIFIE	0.95	20.53	ISOMERE C10H22	6.17	33.84	ISOMERE C12H24	4.49
7.35	DIMETHYL CYCLOPENTANE	5.96	20.77	ISOMERE C10H22	3.08	34.34	COMPOSE AROMATIQUE C12	4.99
7.58	HEPTANE	10.45	20.89	ISOMERE C10H22	3.32	34.43	COMPOSE AROMATIQUE C12	2.87
7.68	ISOMERE C8H16	8.79	21.06	ISOMERE C10H20	5.01			
7.91	ISOMERE C8H16	1.91	21.33	ISOMERE C10H22	8.75			
8.13	ISOOCTANE	61.96	21.64	ISOMERE C10H22	6.48			
8.25	ISOMERE C8H16	5.33	21.77	ISOMERE C10H20	1.94			
8.41	ISOMERE C8H16	1.41	22.01	ISOMERE C10H20	0.96			
8.62	ISOMERE C8H16	1.87	22.16	ISOPROPYL BENZENE	8.09			
8.81	ISOMERE C8H16	2.43	22.61	PROPYL BENZENE	55.51			
9.22	METHYL CYCLOHEXANE	24.91	22.89	TRIMETHYL BENZENE	13.45			
9.71	ISOMERE C8H18	4.96	23.05	ISOMERE C10H20	9.24			
9.84	ISOMERE C8H18	11.81	23.37	ISOMERE C10H20	13.89			
10.22	ISOMERE C8H16	6.71	23.61	ISOMERE C10H20	1.19			
10.69	ISOMERE C8H16	3.76	23.64	ISOMERE C10H20	3.61			
11.15	COMPOSE NON IDENTIFIE	2.47	24.03	TRIMETHYL BENZENE	42.59			
11.29	ISOMERE C8H16	1.41	24.31	DECANE	21.09			
11.55	ISOMERE C7H12	9.96	24.49	ISOMERE C11H24	2.76			
11.95	TOLUENE	70.81	24.66	ISOMERE C11H24	2.36			
12.45	DIMETHYL HEXANE	28.38	24.84	COMPOSE AROMATIQUE C10	1.68			
12.61	ISOMERE C8H16	8.62	25.19	COMPOSE AROMATIQUE C10	18.557			
12.68	ISOMERE C8H16	3.06	25.41	ISOMERE C11H22	3.23			
12.81	ISOMERE C8H16	5.51	25.71	INDANE	8.11			

D'après ces résultats, il est à noter que la diminution de la concentration en plomb, donc de l'indice d'octane, est accompagnée d'une augmentation importante des teneurs en pentane et isopentane, ce dernier composé étant connu pour améliorer l'indice d'octane des essences.

5.3 - Analyse des prélèvements d'air ambiant et de gaz d'échappement réalisés à Mexico

Dans le cadre de l'étude de la pollution de la ville de Mexico évoquée précédemment, nous avons également effectué quelques prélèvements d'air ambiant et de gaz d'échappement dans cette agglomération. Les échantillons ont été réalisés à l'aide de cartouches contenant du Carbotrap B et du Carbotrap C. Le prélèvement des gaz d'échappement a été effectué en plaçant la cartouche à environ 50 cm de la sortie du pot d'échappement d'un véhicule à essence. Les conditions de prélèvement et d'analyse sont données dans le tableau récapitulatif XXIV, elles concernent uniquement les hydrocarbures lourds. L'analyse de ces cartouches a été effectuée à l'aide du couplage CPG/SM.

Les résultats des analyses qualitatives et quantitatives d'une cartouche d'air ambiant et d'une cartouche de gaz d'échappement sont donnés dans le tableau XXVII. Les concentrations en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sont calculées à partir des masses détectées et du volume de gaz échantillon prélevé. Les chromatogrammes obtenus sont représentés sur la figure 73.

A la vue des chromatogrammes et de l'analyse qualitative, on peut remarquer une certaine similitude entre les deux échantillons, ce qui montre, qu'au site de prélèvement considéré, la pollution de l'air par les COV était essentiellement due à de la circulation automobile.

Ces analyses des différentes essences et des gaz d'échappement ont permis de répartir les composés organiques volatils présents dans l'air ambiant en plusieurs familles de réactivités différentes. Des simulations de la formation de l'ozone ont été effectuées par un chercheur du laboratoire en tenant compte des données obtenues pour chaque type de carburant et des mesures du réseau de surveillance de Mexico (164). Les concentrations d'ozone résultantes, obtenues par le calcul, ont été comparées aux teneurs observées. Cette étude fait apparaître que le changement d'essence n'aurait eu aucune influence notable sur les teneurs en ozone.

air ambiant

NOM DES COMPOSES	CONC (µg/m3)	NOM DES COMPOSES	CONC (µg/m3)	NOM DES COMPOSES	CONC (µg/m3)
ISOPENTANE	11,5	ISOMERE C8H16	1,9	TETRAMETHYL BENZENE	14,2
PENTANE	7,8	ISOMERE C6H16	1,6	TETRAMETHYL BENZENE	3,3
METHYL PENTANE	26,1	DIMETHYL CYCLOHEXANE	2,9	ISOMERE C11H24	4,8
BUTANOL	181,4	OCTANE	37,5	INDANE	5,4
ISOMERE C6H12	10,9	CYCLOALCANE C9H18	2,6	ISOMERE C11H24	1,8
ISOMERE C6H12	3,9	TETRACHLOROETHENE	15,5	DIETHYLBENZENE	4,0
DICHLOROMETHANE	24,0	ISOMERE C9H18	1,7	COMPOSE AROMATIQUE C10	8,9
CS2	7,5	ISOMERE C9H20	3,0	COMPOSE AROMATIQUE C10	12,2
CYCLOPENTENE	21,8	ISOMERE C9H20	8,5	COMPOSE AROMATIQUE C10	10,2
METHYL PENTANE	71,9	CYCLOALCANE C9H18	9,1	ISOMERE C11H24	6,7
METHOXY METHYL PROPANE	24,3	ISOMERE C9H18	9,9	PHENYL BUTANONE	11,9
METHYL PENTANE	41,8	DIMETHYL HEPTANE	8,5	ISOMERE C11H22	7,1
HEXENE	8,0	ETHYL BENZENE	23,2	COMPOSE AROMATIQUE C10	5,1
HEXANE	85,7	ISOMERE C9H20	20,9	COMPOSE AROMATIQUE C10	4,8
ACETATE D'ETHYL	8,5	P-XYLENE	58,8	COMPOSE AROMAT INSAT C10	6,3
ISOMERE C7H14	3,0	ISOMERE C9H20	12,1	COMPOSE AROMAT INSAT C10	1,8
ISOMERE C7H14	23,1	ISOMERE C9H18	5,1	UNDECANE	16,0
BENZENE	61,2	CYCLOALCANE C9H18	6,0	ISOMERE C12H24	4,4
ISOMERE C7H16	36,5	O-XYLENE	35,2	COMPOSE AROMATIQUE C11	5,5
ISOMERE C7H16	17,2	NONANE	38,9	COMPOSE AROMATIQUE C11	4,6
ISOMERE C7H16	32,8	CYCLOALCANE C10H20	2,1	ISOMERE C12H24	1,8
ISOMERE C7H14	5,8	ETHANOL BUTOXY	36,2	ISOMERE C12H24	1,6
ISOMERE C7H16	18,0	ISOMERE C10H18	5,0	COMPOSE AROMAT INSAT C11	8,5
ISOMERE C7H14	18,5	TRIMETHYLBENZENE	4,5	COMPOSE AROMATIQUE C11	3,1
HEPTANE	45,4	ISOMERE C10H22	4,7	COMPOSE AROMATIQUE C11	3,1
ESTER C5H8O2	26,4	CYCLOALCANE C10H20	7,0	COMPOSE AROMATIQUE C11	4,3
ISOMERE C8H16	21,6	ISOMERE C10H22	14,0	ACIDE BENZOIQUE	3,7
ISOMERE C8H18	5,1	ISOMERE C10H22	9,4	NAPHTALENE	1,8
ISOMERE C8H18	12,1	PROPYL BENZENE	10,7	ISOMERE C12H24	10,2
ISOMERE C8H16	4,8	ISOMERE C10H20	8,0	COMPOSE AROMATIQUE C12	6,4
HEXANONE-2	13,5	BENZALDEHYDE	9,6	COMPOSE AROMATIQUE C12	3,2
ISOMERE C8H16	2,8	TRIMETHYL BENZENE	41,9	COMPOSE AROMATIQUE C12	2,4
DIMETHYL HEXANE	4,3	ISOMERE C10H22	11,3	COMPOSE AROMATIQUE C12	2,4
ISOMERE C8H18	8,4	TRIMETHYL BENZENE	10,8	DODECANE	9,6
TOLUENE	245,4	TRIMETHYL BENZENE	11,3	METHYL NAPHTALENE	3,6
ISOOCTANE	22,3	METHYL ETHYL BENZENE	8,7	COMPOSE AROMATIQUE C12	1,7
DIMETHYL CYCLOHEXANE	7,2	METHYL ETHYL BENZENE	25,9	ISOMERE C13H26	6,4
DIMETHYL CYCLOHEXANE	3,3	DECANE	30,2	COMPOSES NON IDENTIFIÉS	3,2
ISOMERE C8H18	3,3	DICHLOROBENZENE	4,6		

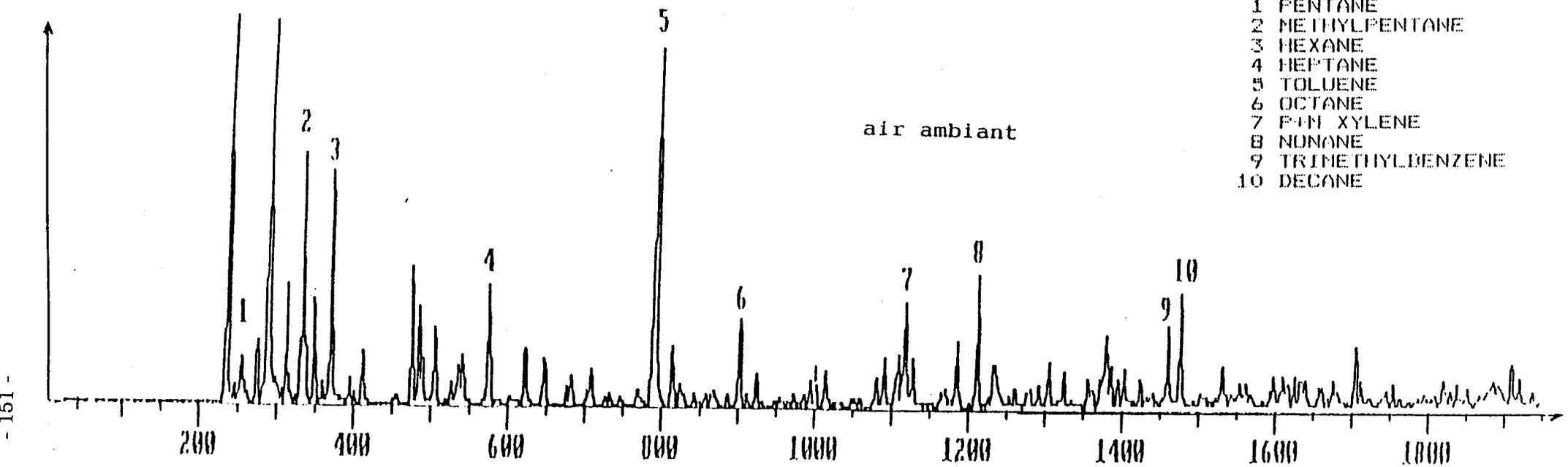
gaz d'échappement

NOM DES COMPOSES	CONC (µg/m3)	NOM DES COMPOSES	CONC (µg/m3)	NOM DES COMPOSES	CONC (µg/m3)
ISOPENTANE	3090,4	CYCLOALCANE C9H18	68,0	ISOMERE C11H24	139,4
PENTANE	4202,5	ISOMERE C9H18	70,1	COMPOSE AROMATIQUE C10	104,9
CYCLOPENTANE	114,8	ISOMERE C9H18	58,0	COMPOSE AROMATIQUE C10	219,8
METHYL PENTANE	1734,7	ISOMERE C9H20	66,4	COMPOSE AROMATIQUE C10	173,4
BUTANOL	103,6	ISOMERE C9H20	235,4	COMPOSE AROMAT INSAT C10	43,2
ISOMERE C6H12	1239,9	CYCLOALCANE C9H18	261,2	COMPOSE AROMAT INSAT C10	353,2
ISOMERE C6H12	1411,2	ISOMERE C9H18	345,5	UNDECANE	430,8
ISOMERE C6H14	700,3	ETHYL BENZENE	615,8	COMPOSE AROMATIQUE C11	57,1
METHYL PENTANE	606,1	P-XYLENE	4433,9	COMPOSE AROMATIQUE C11	88,3
HEXENE	17,1	ISOMERE C9H20	368,1	COMPOSE AROMATIQUE C11	101,6
HEXANE	2138,0	ISOMERE C9H18	79,8	COMPOSE AROMATIQUE C11	89,1
ISOMERE C7H14	500,8	CYCLOALCANE C9H18	125,2	COMPOSE AROMAT INSAT C11	133,6
METHYL HEXENE	20,7	O-XYLENE	1474,7	COMPOSE AROMATIQUE C11	40,0
ISOMERE C7H14	111,0	NONANE	1433,2	COMPOSE AROMATIQUE C11	35,8
ISOMERE C7H14	124,3	CYCLOALCANE C10H20	126,2	COMPOSE AROMATIQUE C11	45,3
ISOMERE C7H14	14,8	TRIMETHYLBENZENE	85,4	COMPOSE AROMATIQUE C11	294,8
BENZENE	2874,2	ISOMERE C10H22	84,0	COMPOSE AROMATIQUE C11	56,9
ISOMERE C7H16	920,7	ISOMERE C10H22	320,2	NAPHTALENE	254,2
ISOMERE C7H16	250,6	ISOMERE C10H22	219,4	COMPOSE AROMATIQUE C12	45,9
ISOMERE C7H16	909,0	PROPYL BENZENE	2018,4	COMPOSE AROMATIQUE C12	28,2
ISOMERE C7H14	120,4	ISOMERE C10H20	135,7	COMPOSE AROMATIQUE C12	200,8
ISOMERE C7H12	545,1	TRIMETHYL BENZENE	462,8	COMPOSE AROMATIQUE C12	55,8
ISOMERE C7H14	68,1	ISOMERE C10H22	261,1	METHYL NAPHTALENE	30,1
HEPTANE	1908,2	TRIMETHYL BENZENE	522,5	ISOMERE C13H26	35,0
ISOMERE C8H16	39,7	TRIMETHYL BENZENE	384,7	COMPOSES NON IDENTIFIÉS	361,2
ISOMERE C8H16	212,7	ISOMERE C10H20	261,1		
ISOMERE C8H18	124,7	ISOMERE C10H22	224,1		
ISOMERE C8H16	242,4	METHYL ETHYL BENZENE	1929,8		
ISOMERE C8H18	133,1	DECANE	1035,5		
ISOMERE C8H18	43,3	ISOMERE C11H22	30,2		
TOLUENE	5203,5	TETRAMETHYL BENZENE	416,2		
ISOOCTANE	703,1	TETRAMETHYL BENZENE	212,0		
DIMETHYL CYCLOHEXANE	321,8	ISOMERE C11H24	43,4		
DIMETHYL CYCLOHEXANE	37,1	ISOMERE C11H22	57,7		
ISOMERE C8H18	81,7	INDANE	208,9		
ISOMERE C8H16	74,8	DIETHYLBENZENE	105,0		
ISOMERE C6H16	79,7	COMPOSE AROMATIQUE C10	345,7		
DIMETHYL CYCLOHEXANE	418,8	COMPOSE AROMATIQUE C10	281,3		
OCTANE	1529,2	COMPOSE AROMATIQUE C10	308,8		

1949

Tableau XXVII : Analyses qualitative et quantitative des hydrocarbures d'une cartouche d'air ambiant et d'une cartouche de gaz d'échappement réalisées à Mexico

intensité du signal
de l'ITD



- 1 FENTANE
- 2 METHYLPENTANE
- 3 HEXANE
- 4 HEPTANE
- 5 TOLUENE
- 6 OCTANE
- 7 P-N XYLENE
- 8 NONANE
- 9 TRIMETHYLBENZENE
- 10 DECANE

intensité du signal
de l'ITD

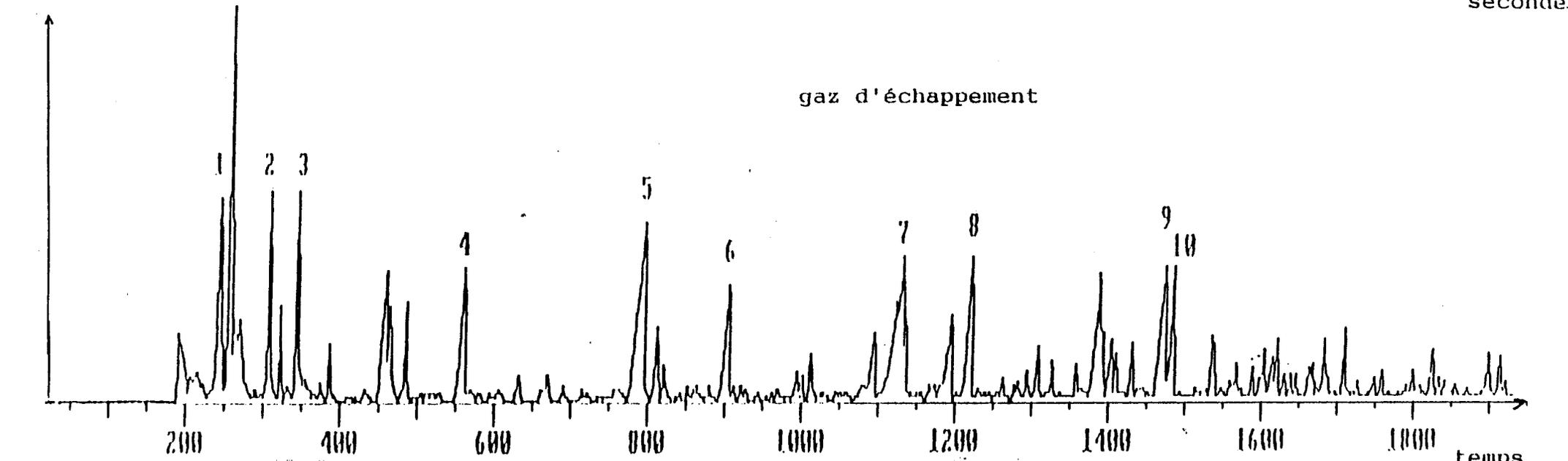


Figure 73 : Chromatogramme correspondant à l'analyse d'un prélèvement d'air ambiant et de gaz d'échappement

temps
seconde

5.4 - Participation à l'étude de la pollution atmosphérique de l'agglomération de Dunkerque

5.4.1 - But de l'étude

L'une des préoccupations du Centre de Recherches sur l'Environnement Industriel de Dunkerque, récemment créé et de notre équipe, est de mieux appréhender les différentes pollutions de l'atmosphère de l'agglomération de Dunkerque et en particulier celle qui met en jeu les COV. Les mesures des différents polluants, d'origines industrielle et urbaine, permettront l'utilisation de modèles de simulation qui seront validés par comparaison des résultats des mesures effectuées sur le terrain avec les valeurs calculées. Dans ce cadre, nous avons appliqué notre technique de prélèvement et d'analyse à la réalisation d'une première campagne de mesure des COV dans cette région.

5.4.2 - Précampagne de mesure des hydrocarbures atmosphériques

Une précampagne, réalisée au début de mois d'Avril 1992, a eu pour but d'identifier et de quantifier les polluants hydrocarbonés présents aux abords de la station de mesure multipolluants de Fort-Mardyck située au coeur d'une zone industrielle. Les prélèvements, effectués le 8 Avril 1992 après-midi, correspondent à un épisode fortement odorant avec des teneurs en SO_2 et NO_x importantes. Les conditions de prélèvement et d'analyse des hydrocarbures sont celles qui ont été décrites dans le tableau général XXIV.

Les résultats de deux prélèvements conduisant à l'analyse des hydrocarbures légers à l'aide d'un FID et lourds à l'aide du spectromètre de masse, effectués à 12 h 30 et à 16 h 00, sont donnés dans les tableaux XXVIII et XXIX. Les chromatogrammes des prélèvements réalisés à 16 h 00 sont représentés sur les figures 74 et 75.

On remarque la présence de composés oxygénés et chlorés qui caractérisent la zone industrielle, les teneurs de certains de ces composés sont reportées dans le tableau XXX.

NOM DES COMPOSES	%	CONC (µg/m3)
ETHENE	1.1	3.4
ETHANE	1.4	4.4
PROPENE	0.6	1.8
PROPANE	1.4	4.5
ISOBUTENE	0.7	2.3
ISOBUTANE	1.6	5.0
BUTANE	2.8	8.8
ACIDE ACETIQUE	4.5	14.2
PENTADIENE	0.4	1.3
FURANNE	0.6	1.8
PENTENE	0.5	1.5
ISOPENTANE	0.4	1.3
PENTANE	1.1	3.3
METHYL PENTANE	3.7	11.6
METHYL PENTANE	4.5	14.0
BENZENE	2.5	7.7
HEXANE	1.2	3.8
TOLUENE	4.4	13.8
PHENOL	8.1	25.4
ISOMERE C5H4O2	1.3	4.2
ISOMERE C6H8O	0.6	2.0
ISOMERE C7H14	0.6	1.8
ISOMERE C7H14	0.9	2.8
HEPTANE	0.3	1.0
ISOMERE C6H12O	1.1	3.3
ISOMERE C7H16	2.7	8.4
BENZALDEHYDE	4.3	13.4
ETHENYLBENZENE	1.1	3.6
ETHYL BENZENE	3.4	10.6
O-XYLENE	4.3	13.4
P-XYLENE	10	31.6
ISOMERE C8H14	1.9	6.0
ISOMERE C8H14	0.8	2.4
ISOMERE C8H16	0.3	1.0
ISOMERE C9H18	1.1	3.3
CHLOROBENZENE	0.6	1.9
ISOMERE C8H18	0.3	1.0
ISOCTANE	0.5	1.5

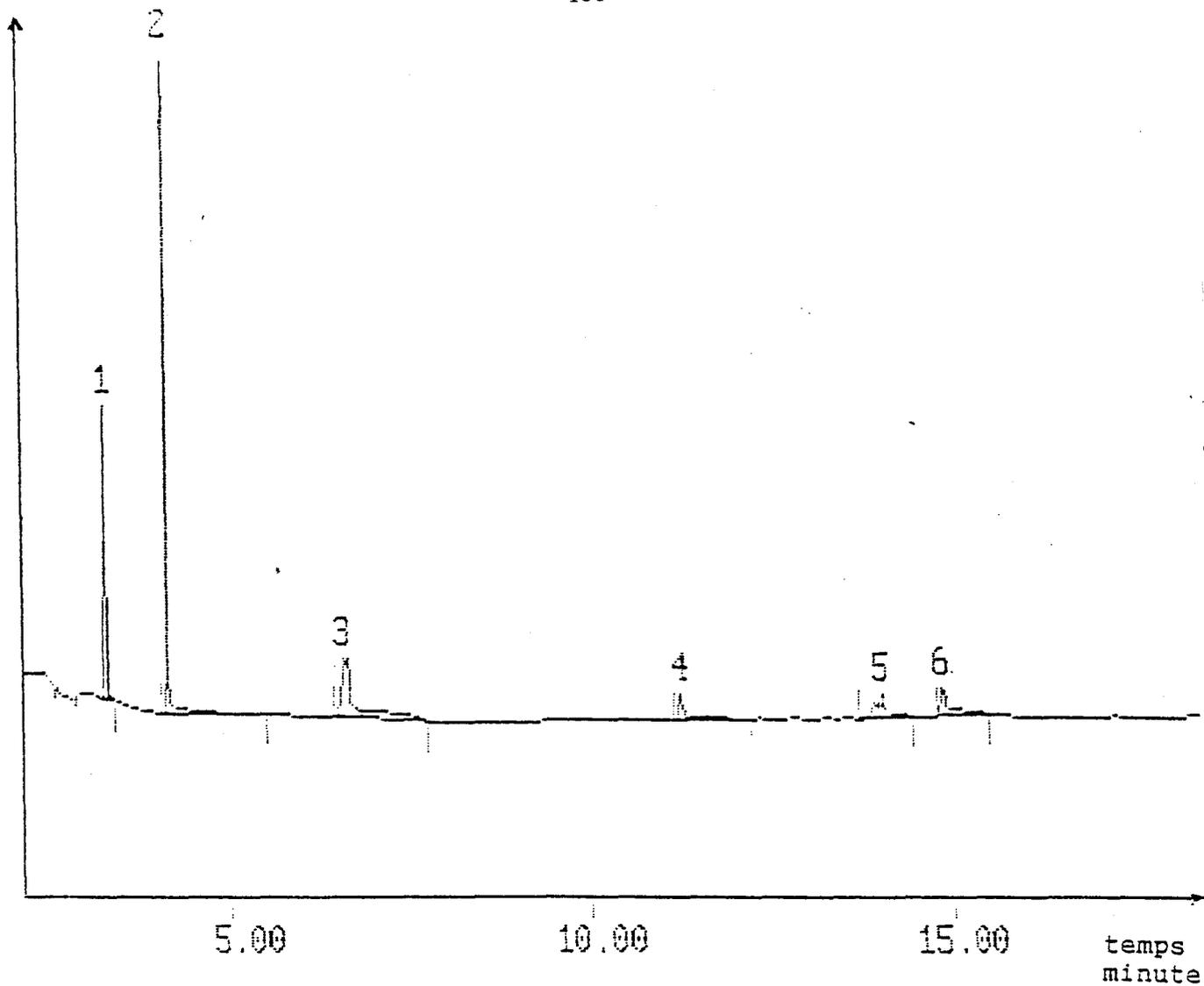
NOM DES COMPOSES	%	CONC (µg/m3)
ISOMERE C8H18	0.7	2.1
OCTANE	1.7	5.4
METHYLBENZALDEHYDE	0.8	2.6
METHYLBENZALDEHYDE	0.7	2.1
ISOMERE C4H16O	1.6	5.0
ISOMERE C7H5ON	0.5	1.7
TRIMETHYL BENZENE	0.7	2.2
PROPYL BENZENE	1.0	3.2
TRIMETHYL BENZENE	1.1	3.4
METHYLETHYLBENZENE	1.4	4.4
TRIMETHYL BENZENE	3.3	10.4
ISOMERE C9H16	2.0	6.3
ISOMERE C9H18	1.0	3.0
NAPHTALENE	1.1	3.4
ISOMERE C9H20	0.8	2.6
NONANE	1.9	5.8
TRICHLOROETHANE	0.5	1.7
DIETHYL BENZENE	0.7	2.3
DIETHYLBENZENE	0.7	2.3
BENZOFURANNE	4.9	15.4
DICHLOROBENZENE	1.5	4.7
DICHLOROBENZENE	0.3	1.0
ISOMERE C8H4O3	1.5	4.6
ISOMERE C9H10O2	0.8	2.6
ISOMERE C11H24	0.7	2.2
UNDECANE	0.7	2.3
TETRACHLOROETHENE	0.3	0.9
DODECANE	0.7	2.3
ISOMERE C13H26	1.3	3.9
ISOMERE C13H28	0.7	2.3
COMPOSES NON IDENTIFIES	2.1	6.7
Somme des COV spécifiques non méthaniques	100	313

Tableau XXVIII : Analyses qualitative et quantitative des hydrocarbures

NOM DES COMPOSES	%	CONC (µg/m3)
ETHENE	12	31,8
ETHANE	6,4	16,6
PROPENE	2,5	6,4
PROPANE	10	24,7
ISOBUTANE	2,8	7,2
BUTANE	3,4	8,8
ACIDE ACETIQUE	4,9	12,7
FURANNE	0,3	0,9
PENTANE	1,9	4,8
METHYL PENTANE	0,4	1,0
METHYL PENTANE	0,8	2,0
BENZENE	1,1	2,8
TOLUENE	0,8	2,1
PHENOL	2,8	7,3
BENZALDEHYDE	1,1	2,8
ETHENYL BENZENE	0,4	1,0
ETHYL BENZENE	0,7	1,7
P-XYLENE	2,7	7,0
ISOMERE C8H14	0,3	0,8
ISOMERE C8H14	1,6	4,3
CHLOROBENZENE	0,3	0,7
ISOMERE C9H18	10	26,2
ISOMERE C8H16	0,3	0,8
ISOMERE C8H18	0,3	0,8
OCTANE	0,5	1,3
ISOMERE C4H16O	0,2	0,5
METHYLBENZALDEHYDE	0,9	2,3
METHYLBENZALDEHYDE	0,6	1,7
TRIMETHYL BENZENE	0,3	0,7
PROPYL BENZENE	0,5	1,3
TRIMETHYL BENZENE	0,8	2,2
METHYLETHYLBENZENE	0,7	1,8
TRIMETHYL BENZENE	3,4	8,9
ISOMERE C9H16	2,7	7,0
ISOMERE C9H18	1,7	4,5
ISOMERE C9H18	0,2	0,5
ISOMERE C9H20	0,3	0,7
ISOMERE C9H20	0,3	0,9

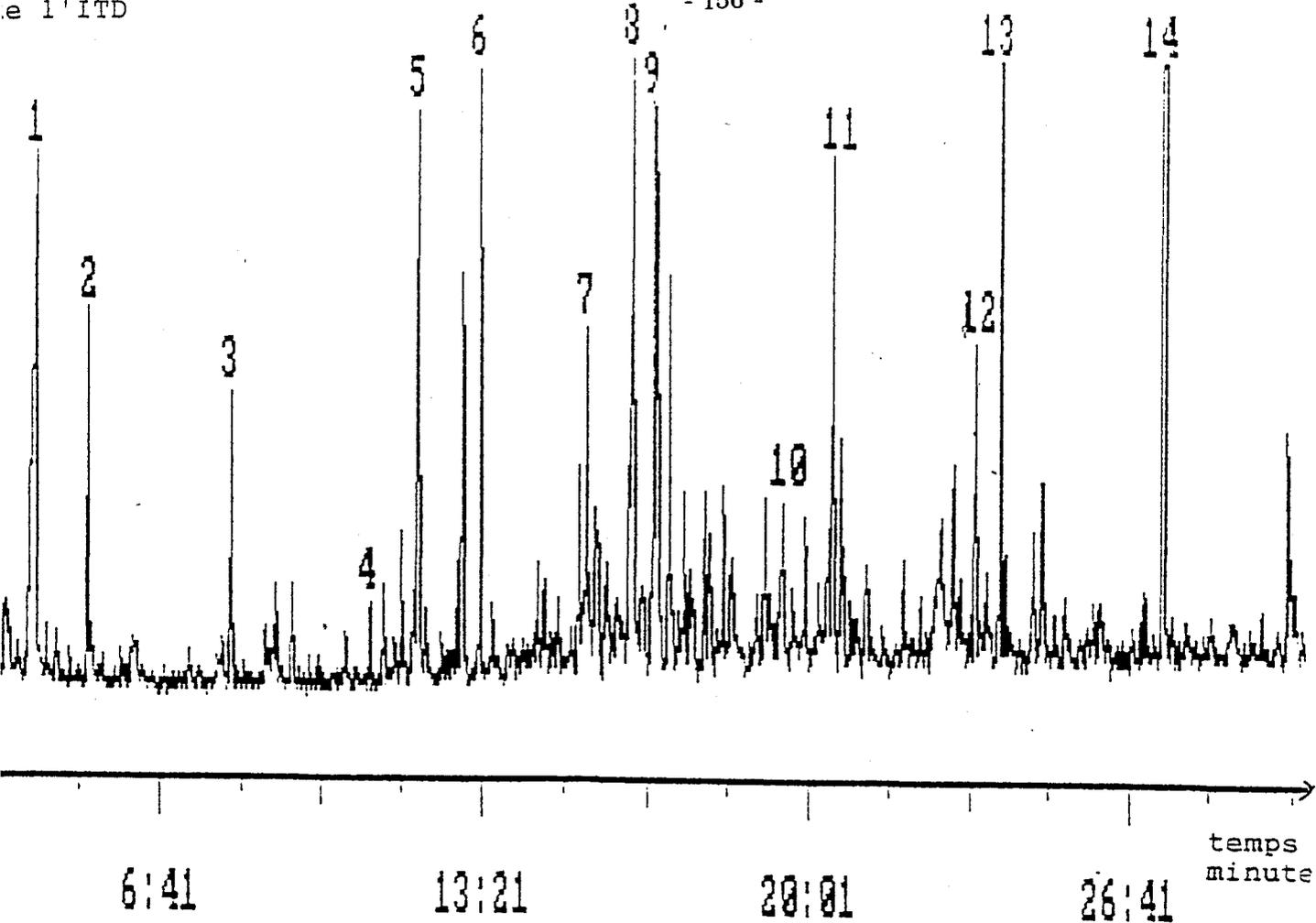
NOM DES COMPOSES	%	CONC (µg/m3)
ISOMERE C9H20	0,2	0,6
NONANE	1,8	4,6
NAPHTALENE	1,4	3,5
ISOMERE C9H10O	0,4	1,1
BUTYLBENZENE	0,9	2,3
DIETHYLBENZENE	0,7	1,7
DIETHYLBENZENE	0,8	2,1
ISOMERE C7H5NS	0,4	1,0
ISOMERE C8H8O2	0,3	0,9
BENZOFURANNE	2,1	5,5
DICHLOROBENZENE	0,8	2,2
DICHLOROBENZENE	0,6	1,5
ISOMERE C8H4O3	0,8	2,0
ISOMERE C9H10O2	0,7	1,9
ISOMERE C9H10O2	0,5	1,2
ISOMERE C9H10O2	0,7	1,9
ISOMERE C11H22	0,3	0,7
ISOMERE C10H20O	0,4	1,1
ISOMERE C11H24	1,1	2,9
ISOMERE C11H24	0,6	1,5
UNDECANE	0,3	0,9
ISOMERE C13H26	1,5	3,9
ISOMERE C13H28	0,2	0,5
ISOMERE C13H28	0,3	0,8
COMPOSES NON IDENTIFIES	1,5	4,0
Somme des COV spécifiques non méthaniques	100	260

Tableau XXIX : Analyses qualitative et quantitative des hydrocarbures
prélevés à 16 h 00 à Ford Mardyck



No	Nom	Temps de Ret. min	Quantite ng
1	ETHANE	3.29	4.2
2	ETHENE	4.09	8.0
3	PROPANE	6.54	6.2
4	PROPENE	11.20	1.6
5	ISOBUTANE	14.02	1.8
6	BUTANE	14.86	2.2

Figure 74 : Chromatogramme correspondant à l'analyse des hydrocarbures légers prélevés à 16 heures



No	Nom	Temps de Ret. min	Quantite ng
1	ACIDE ACETIQUE	4.13	19.1
2	BENZENE	5.18	4.2
3	TOLUENE	8.08	3.2
4	CHLOROENZENE	10.98	1.1
5	P+M XYLENE	11.93	10.5
6	NONANE	13.22	6.9
7	BENZALDEHYDE	15.35	4.2
8	PHENOL	16.23	11.0
9	BENZOFURAN	16.75	8.3
10	METHYLBENZALDEHYDE	19.30	3.5
11	ISOMERE C8H14	20.33	6.5
12	NAPHATALENE	23.23	5.3
13	ISOMERE C9H16	23.76	10.5
14	ISOMERE C9H18	27.15	39.3

Figure 75 : Chromatogramme correspondant à l'analyse des hydrocarbures lourds prélevés à 16 heures

Tableau XXX : Concentration des principaux composés oxygénés et chlorés présents dans l'atmosphère de Fort-Mardyck (prélèvements du 8 Avril 1992)

	Teneur ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Prélèvement effectué à 12 h 30	Teneur ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Prélèvement effectué à 16 h 00
Acide acétique	14,2	12,7
Chlorobenzène	1,9	0,7
Benzaldéhyde	13,4	2,8
Méthylbenzaldéhyde	4,7	4,0
Dichlorobenzène	5,7	3,7
Trichloroéthane	1,7	-
Tétrachloroéthène	0,9	-
Benzofuranne	15,4	5,5
Phénol	25,4	7,3

L'analyse du méthane est réalisée à l'aide de ballons de baudruche de cinq litres remplis au moment des prélèvements sur cartouche. Etant données les teneurs relativement importantes de méthane dans l'atmosphère, l'échantillon ainsi prélevé est injecté dans une colonne remplie d'un chromatographe en phase gazeuse par l'intermédiaire d'une boucle d'échantillonnage.

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

- volume injecté : 1 ml,
- température de l'injecteur : 100°C,
- gaz vecteur : azote U,
- caractéristique de la colonne : nature : acier inox
diamètre 3 mm
longueur 3 m
phase stationnaire : alumine imprégnée
de 7 % de squalane (ST 104),
- température du détecteur (FID) : 150°C

Les concentrations en méthane mesurées sont de :

- 2,4 ppmC pour le prélèvement effectué à 12 h 30,
- 2,1 ppmC pour le prélèvement effectué à 16 h 00.

A titre indicatif, les concentrations des autres polluants enregistrées à l'aide d'appareils de mesure spécifiques de notre véhicule laboratoire, sont reportées dans le tableau XXXI. On peut remarquer la bonne corrélation entre les valeurs en hydrocarbures totaux mesurées à l'aide de l'analyseur HCT et celles obtenues en effectuant la somme des concentrations en hydrocarbures spécifiques mesurées par chromatographie en phase gazeuse.

Tableau XXXI : Concentrations des polluants mesurées par les différents analyseurs

	Teneur Prélèvement effectué à 12 h 30	Teneur Prélèvement effectué à 16 h 00
SO ₂ (ppb)	6	86
O ₃ (ppb)	46	50
NO (ppb)	24	75
NO ₂ (ppb)	22	40
HCT (ppmC) - Analyseur hydrocarbures totaux	2,8	2,5
HCT (ppmC) - Somme des COV spécifiques + méthane	2,9	2,6

Il est à noter que le méthane représente près de 80 % de la teneur en hydrocarbures totaux, cette valeur n'est donc pas caractéristique de la pollution par les COV. Il sera préférable, lors des prochaines campagnes, d'utiliser un analyseur d'hydrocarbures non méthaniques si l'on désire mesurer rapidement la teneur globale des précurseurs hydrocarbonés.

Ces premiers résultats méritent d'être confirmés ultérieurement par un nombre plus important de mesures avant de parvenir à mettre en oeuvre, dans l'agglomération de Dunkerque, un ensemble de moyens qui permettront d'obtenir un maximum de données de qualité concernant les teneurs en polluants primaires et secondaires intervenant dans le processus de formation de l'ozone et des oxydants photochimiques.

C O N C L U S I O N

Que ce soit dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air ou dans celui des recherches visant à l'amélioration des connaissances du processus de formation des oxydants photochimiques, la détermination des concentrations en hydrocarbures totaux dans la troposphère n'est pas suffisante. Il apparaît indispensable de connaître également la nature et la quantité de chacun des quelque 200 Composés Organiques Volatils présents dans une atmosphère polluée.

Si la chromatographie en phase gazeuse est connue pour son pouvoir de séparation et la spectrométrie de masse pour ses qualités d'identification, la chaîne analytique complète permettant de passer du prélèvement de l'échantillon à des résultats fiables pour chaque COV ne relève pas encore de la pratique courante. L'objectif de ce travail était donc de parvenir à l'élaboration d'une technique de prélèvement d'échantillons atmosphériques simple et fiable, suivie d'une méthode d'analyse permettant l'identification et la quantification d'un maximum de composés organiques volatils.

Compte tenu de la nature et des propriétés de ces corps, nous avons choisi de retenir une technique de prélèvement et de préconcentration des échantillons sur plusieurs adsorbants, les composés étant ensuite désorbés thermiquement, séparés par chromatographie en phase gazeuse, identifiés par spectrométrie de masse et dosés après étalonnage de l'ensemble analytique.

Ce mémoire décrit les différents tests réalisés sur chacune des parties de la chaîne, depuis le choix de la nature et de la quantité des adsorbants à utiliser jusqu'à la mise au point des meilleures conditions de désorption, de séparation et de détection. Plusieurs dispositifs de préparation des étalons nécessaires aux déterminations quantitatives sont présentés.

La volonté de ne pas avoir recours à la cryogénie, difficile à mettre en oeuvre sur le terrain, nous a conduit à retenir, parmi les adsorbants, un tamis moléculaire à structure graphitisée, seul piège efficace, à température ambiante, des hydrocarbures à faible masse molaire. A cette qualité de rétention est malheureusement associé un caractère hydrophile important, qui crée une difficulté au cours de la phase de désorption, avec notre appareillage, en cas de présence de vapeur d'eau dans l'échantillon. Ceci nous a conduit à introduire, dans la ligne de prélèvement, un système de dessiccation constitué d'une membrane à perméation dont l'efficacité et la sélectivité ont été testées.

L'étude de l'incidence de la température ambiante sur le prélèvement a été réalisée, ainsi que celle de l'interaction éventuelle entre l'ozone et les COV présents dans la cartouche de prélèvement. D'autre part, des essais ont été réalisés pour définir les conditions d'une bonne conservation des échantillons après leur prélèvement.

Sur le plan analytique, les colonnes chromatographiques actuellement commercialisées ne permettent pas une séparation de l'ensemble des COV à partir d'une seule injection. Aussi, notre méthode comporte deux opérations menées en parallèle, la première concerne le prélèvement et l'analyse des hydrocarbures possédant entre cinq et quinze atomes de carbone, la seconde permet l'étude des composés constitués de deux à cinq atomes de carbone.

Depuis peu, nous disposons d'un chromatographe équipé d'un dispositif de commutation de colonnes capillaires permettant la séparation des hydrocarbures légers et lourds à partir d'une seule injection. Ce système permettra la réalisation de l'analyse de l'ensemble des COV à partir d'un seul prélèvement et, par là, une diminution de la durée de l'analyse alliée à une meilleure précision des mesures.

Afin de compléter l'analyse qualitative, effectuée par spectrométrie de masse, nous développerons prochainement un couplage alliant la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier pour obtenir une identification plus précise des isomères de structure ainsi que des composés oxygénés tels que les alcools. L'analyse des aldéhydes et des cétones par chromatographie liquide à haute performance est actuellement mise au point au laboratoire. Ainsi nous disposerons, dans un proche avenir, des moyens analytiques couvrant l'ensemble des composés organiques volatils présents dans l'atmosphère.

Notre technique de prélèvement et d'analyse des COV présents dans la troposphère a été testée sur le terrain, au cours d'une première campagne de mesures dans l'agglomération de Dunkerque, site à caractère urbain et industriel. Des analyses d'essences, de gaz d'échappement et d'air ambiant de la zone urbaine de Mexico ont contribué à apporter une réponse aux questions concernant l'incidence qu'aurait pu avoir un changement de la composition de l'essence sur les concentrations en ozone dans cette agglomération.

Enfin, compte tenu de l'existence prochaine d'une directive européenne relative à l'ozone, polluant de la troposphère, les réseaux de surveillance de la qualité de l'air des différents états membres auront à assurer le suivi des concentrations atmosphériques en ozone mais aussi en Composés Organiques Volatils. Il apparaît donc important de disposer de chaînes de prélèvement et d'analyse telles que celle que nous avons mise au point, tant dans le domaine de la recherche que pour répondre aux besoins de surveillance de la qualité de l'air en vue, finalement, de protéger la végétation et la santé de l'homme

B I B L I O G R A P H I E

- (1) **SINGH H.B., LUDWIG F.L. and JOHNSON W.B.** -Tropospheric ozone : concentration and variabilities in clean remote atmosphere.- *Atm. Environ*, 1978, 12, 2185.
- (2) **GROSJEAN D.** -Distribution of atmospheric nitrogenous pollutants at a Los Angeles area smog receptor site.- *Environ. Sci. Technol.*, 1983, 17, 13.
- (3) **GALLOO J.C.**, Thèse 3ème cycle, Université de Lille I, 1985.
- (4) **CODDEVILLE P.**, Thèse 3ème cycle, Université de Lille I, 1989.
- (5) **ZIMMERMANN V.**, Thèse 3ème cycle, Université de LILLE I, 1989
- (6) **HANST P.L., WILSON W.E., PATTERSON R.K., GAY B.W. and CHANEY L.W.** -A spectroscopic study of California smog.- EPA report 650/4-75-006, 1975.
- (7) Numéro spécial *Pollution Atmosphérique -photooxydation atmosphérique-*, n° 117, Janvier-Mars 1988.
- (8) **ATKINSON R.** -Kinetics and mechanism of the gas phase reaction of the hydroxyl radical with organic compound under atmospheric conditions.- *Chem. Rev.* 1986, 86, 69.
- (9) **CHOVIN P. et ROUSSEL A.** -Physicochimie et physiologie des polluants atmosphériques.- Edition MASSON et Cie, 1973.
- (10) **FINLAYSON-PITTS J.B. and PITTS J.N.** -Atmospheric chemistry : fundamentals and experimental techniques.- Wiley-interscience publication, 1986.

- (11) GUDERIAN R.. -Air pollution by photochemical oxydant.- Ecological studies, 1985, 52.
- (12) MOUVIER G.. -Chimie atmosphérique, formation des photooxydants.- Poll. Atm., Octobre-Décembre 1990, 414-416.
- (13) DEMERJIAN, KERR and CALVERT.-The mechanism of photochemical smog formation- Environ. Sci. Technol., 1974, 4, 1.
- (14) TOUPANCE G.. -L'ozone dans la basse troposphère, théorie et pratique.- Poll. Atm., Janvier-Mars 1988, 32-42.
- (15) Stratégie de lutte contre les oxydants photochimiques en Europe, O.C.D.E., Paris 1990.
- (16) L'état de l'environnement, rapport O.C.D.E., Paris 1991.
- (17) Secrétariat d'état auprès du premier ministre chargé de l'environnement et de la prévention des risques majeurs, "Pollution photochimique : la politique française de réduction des émissions d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote", Septembre 1989.
- (18) Photochemicalsmog - Contribution of volatil organic compounds, O.C.D.E., 1982.
- (19) DERWENT R.G.. -Rapport de Genève ONU- non référencé.
- (20) ZIMMERMANN P.J., CHATFIELD R.B., FISHMAN J., CRUTZEN P.J. and HANSTP P.L.. -Estimates of the production of CO and H₂ from the oxydation of hydrocarbon emissions from vegetation.- Geophys. Res. Lett., 1978, 5, 679-682.
- (21) HANST P.L., SPENCE J.W., EDNEY E.O.. -Carbon monoxyde production in photooxydation of organic molecules in air.- Atm. Environ., 1980, 14, 1077-1088.
- (22) JUNGE C.E.. -Air chemistry and radioactivity.-International geophysical series, Van Mieghem J. (ed), vol. 4, New York Academic Press, 1963.
- (23) RASMUSSEN R.A., CHATFIELD R.D., HOLDREN M. and ROBINSON E.. -Hydrocarbons levels in a Midwest open forested area.- Technical report to coordinating research council Inc, 219, Perimeter Center Parkway, Altanta, 1976.

- (24) **ARNTS R.R., PETERSEN W.B., SEILA R.L. and GAY B.W.** -Estimates of α -pinene emissions from a labially pine forest using an atmospheric diffusion model.- *Atm. Environ.*, 1982, 16, 2127-2132.
- (25) **GREEWBERG J.P., ZIMMERMAN P.R. and CHATFIELD R.B.** -Hydrocarbons and carbon monoxide in Savannah air.- *J. Geophys. Res.*, 1985, 12, 3, 113-116.
- (26) **GREGORY G.L., HARRISS R.C., TALBOT R.W.** -Air chemistry over the tropical forest of Guyana.- *J. Geophys. Res.*, 1986, 91, 8603-8612.
- (27) Inventaire des émissions françaises en 1985 de composés organiques volatils (COV), CITEPA, Paris, 1988.
- (28) Analyse des gaz émis par des cheminées de l'Usine Renault de Douai, Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai.
- (29) **MA T.H., WOODS W.A., PANESAR A., BROWN P., DENT J.C. and LAMBERT N.**, -Tracing the sources of hydrocarbon emissions in engines - A review of several research programmes made over the past five years.-, *Proc. Inst. Mech.*, C-326, 1987.
- (30) **DEGOBERT P.** -Influence des propriétés des carburants sur les émissions.- *Poll. Atm.*, Janvier-Mars 1989, 43-56.
- (31) **PRIGENT M.** -Réduction des émissions des véhicules à essence.- *Poll. Atm.*, Janvier-Mars 1989, 38-42.
- (32) **RINCKEL R. et ARONDEL N.** -Génération des pots catalytiques et leurs influences sur la conception des lignes d'échappement.- *S.I.A.*, Novembre 1989, 139-143.
- (33) **BARON P.** -Querelles de pot.- non référencé.
- (34) *Revue industrielle et technique* N 666, Novembre 1989.
- (35) **LOMBART E. et SEGUIN T.** -La pollution automobile et ses solutions catalytiques- Etude bibliographique, Ecole des Mines de Douai, 1990.
- (36) "Situation actuelle et perspectives des composés oxygénés dans les carburants", *L'actualité chimique*, 174-180, Juillet-Août-Septembre 1990.

- (37) MUTHS R.. -Pertes d'hydrocarbures par évaporation.- non référencé.
- (38) Société BEREX (Bureau d'Etudes et de Recherche Exploratoires), Dieppe.
- (39) "Lancement du programme de recherche pour un véhicule automobile propre et économe en énergie", Dossier de Presse, Paris, 23 Janvier 1990.
- (40) BIGNON J.. -Effets sur la santé respiratoire de l'homme du dioxyde d'azote, de l'ozone et autres polluants oxydants de l'atmosphère.- Poll. Atm., Octobre-Décembre 1990, 431-440.
- (41) GRASSO P.. -Effets sur la santé des gaz d'échappement des véhicules automobiles.- Poll. Atm., Avril-Juin 1990, 187-192.
- (42) CHOUROULINKOV I. et MICHIELS M.F.. -Effets biologiques des émissions diesel : impact sur la santé.- Poll. Atm., Janvier-Mars 1990, 18-23.
- (43) LANDMANN G..-Dépérissement des forêts et pollution atmosphérique.- Poll. Atm., Janvier-Mars 1991, 64-69.
- (44) OLIER J.Ph et ELICHEGARAY C.. -Pluies acides et pollution automobile.- Poll. Atm., Janvier-Mars 1989.
- (45) CRABTREE J. and KEMPT A.R.. -Accelerated ozone weathering test for rubber.- Ing. Eng. Chem., 1976, 18, 769.
- (46) FAUGERE J.G., DERION J. et DUFOIR J.. -Effets des polluants sur les matériaux : impact des rejets automobiles sur les immeubles et monuments en pierre.- Poll. Atm., Janvier-Mars 1989, 27-30.
- (47) CARTER W.P.L., WINER .M., DARNALL K.R., PITTS J.N. Jr. -Smog chamber studies of temperature effects in photochemical smog.- Environ. Sci. Technol., 1979, 13, 1094.
- (48) BUFALINI J.J., WALTER T.A. and BUFALINI M.J.. -Contamination effects on ozone formation in smog chambers.- Environ. Sci. Technol., 1977, 11, 1181.
- (49) KLOPPER W., HAAG F., KOHL E.G. and FRANK R.. -Testing of the abiotic degradation of chemicals in the atmosphere : the smog chamber approach.- Ecotox. Environ. Saf., 1988, 15 , 298-319.

- (50) HESS G.D.. -A photochemical model for air quality assessment : model description and verification.- *Atm. Environ*, 1989, 23, 3, 643-660.
- (51) KLEINDIENST T.E. and al, CLAXTON L.D. and CUPITT L.T.. -Wood Smok : measurement of the mutagenic activities of its gas and particulat-phase photooxidation products.- *Environ. Sci. Technol.*, 1986, 20, 5, 493-501.
- (52) EVANS L.F., WEEKS I.A. and ECCLESTON A.J.. -A chamber study of photochemical smog in Melbourne, Australia-Present and futur.- *Atm. Environ.*, 1986, 20, 7, 1355-1368.
- (53) FOSTER P., PERRAUD R., LAFFOND M. et MASSUT R.. -Etude en atmosphère simulée de l'interaction de polluants atmosphériques.- *Analisis*, 1985, 13, 8, 356-362.
- (54) FOSTER P., DEHAUDT Ph. et BESSON J.. -Construction d'une enceinte de simulation pour l'étude de la réactivité chimique de polluants gazeux en présence de poussières.- *Poll. Atm.*, Octobre-Décembre 1984, 245-253.
- (55) PASQUILL F. and SMITH F.B., *Atmospheric diffusion*, Ellis Harwood Limited, 3ème édition, 382, 1983.
- (56) DERWENT R.G. et HOUGH A.M.. -The impact of emission reduction scenarios on photochemical ozone and other pollutants formed downwind of Longdon.- Report AERE-R-12859, UK Atomic Energy Authority, HARWELL Laboratory, Oxfordshire, OX11 0RA, Royaume-Uni, 1987.
- (57) DERWENT R.G. et HOUGH A.M.. -Ozone precursor relationship in the United Kingdom.- Report AERE-R-12408, UK Atomic Energy Authority, Harwell Laboratory, Oxfordshire OX11 0RA, Royaume-Uni, 1986.
- (58) ELIASSEN A., HOV O., ISAKSEN I.S.A., SALTBOONES J. and STORDAL F.. -A lagrangian long-range transport model with atmospheric boundary layer chemistry.- *J. Appl. Met.*, 21, 1645-1661, 1982.
- (59) ELIASSEN A., HOV O., ISAKSEN I.S.A., SALTBOONES J. and STORDAL F.. -A lagrangian long-range transport model with atmospheric boundary layer chemistry", In : *Air Pollution by Nitrogen Oxides* (eds T. SCHNEIDER and L. GRANT), Amsterdam, Pays-Bas, 347-356, 1982.

- (60) **LIU M.K., MORRIS R.E. and KILLUS J.P.** -Development and application of a regional oxidant model to the northeast United States.- *Atm. Environ.*, 1984, 18, 1145-1161.
- (61) **LIU M.K. and REYNOLDS S.D.** -Development of a regional-scale air quality model. In proceedings : EPA-OECD International Conference on Long-Range Transport Models for Photochemical Oxidants and Their Precursors.- Report EPA-600/9-84-006, Environmental Sciences Research Laboratory, Research Triangle Park, North Carolina, USA, 194-244, 1984.
- (62) **HOV O., ELIASSEN A., SALTBOES J., ISAKSEN I.S.A., and STORDAL F.** -Regional model for oxidants : the Norwegian Lagrangian long-range transport model with atmospheric boundary layer chemistry. In proceedings : EPA-OECD International Conference on Long-Range Transport Models for Photochemical Oxidants and Their Precursors.- Report EPA-600/9-84-006, Environmental Sciences Research Laboratory, Research Triangle Park, North Carolina, USA, 94-127, 1984.
- (63) **KILLUS J.P., MORRIS R.E. and LIU M.K.** -Application of a regional oxidant model to the northeast United States. In proceeding : EPA-OECD International Conference on Long-Range Transport Models for Photochemical Oxidants and Their Precursors.- Report EPA 600/9-84-006, Environmental Sciences Research Laboratory, Research Triangle Park, North Carolina, USA, 153-189, 1984.
- (64) **LAMB R.G. and NOVAK J.H.** -US EPA regional oxidant model for transport of photochemical oxidants and their precursors. In proceeding : EPA-OECD International Conference on Long-Range Transport Models for Photochemical Oxidants and Their Precursors.- Report EPA 600/9-84-006, Environmental Sciences Research Laboratory, Research Triangle Park, North Carolina, USA, 67-86, 1984.
- (65) **SCHERE K.L. and NOVAK J.A.** -Regional oxidant modeling of the northeast US. In : *Air Pollution Modeling and Its Application V.* - (eds. C. de Wispelaere, F.A. Schiermeier and N.V. Gillani), Plenum Press, New York, Etats-Unis, 45-59, 1985.
- (66) **STERN R.M. and BULTJES P.J.H.** -Long-range transport modeling of the formation, transport and deposition of photochemical oxidants and acidifying pollutants.- Presented at the 4th European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants", 22-25 Septembre 1986, Stresa, Italie.

- (67) **BARTAIRE J.G. et ZIEROCK K.H.**. -Rôle des modèles de dispersion dans la politique de la CEE contre les oxydants photochimiques.- Poll. Atm., Juillet-Septembre 1987.
- (68) **GOODIN W.R.**. -Advanced air quality modeling. -Engineering Bull., Dames and Moore, 1981, 58, 21-36.
- (69) U.S. Environment Protection Agency, Uses, "Limitation and technical basics of procedures for quantifying relationships between photochemical oxidants and precursors", EPA 450/2-77-021a, 1977.
- (70) **REYNOLDS S.D., STERN R. and BUILTJES P.H.J.**, 16th NATO ITN on air pollution, "Modeling and its application", Lindau RFA, 6-10 Avril 1987.
- (71) **DECHAUX J.C., ZIMMERMANN V. et CODDEVILLE P.**. -Elaboration d'une stratégie de lutte contre les oxydants photochimiques et les pluies acides, étude sur le terrain dans le Nord - Pas de Calais, et simulation sur ordinateur.- Rapport n° 87033, Ministère de l'Environnement, Janvier 1988.
- (72) **CODDEVILLE P., GUILLERMO R., DECHAUX J.C. et ZIMMERMANN V.**. -Pollution photooxydante et modélisation lagrangienne. Validation du modèle EKMA au cours d'un épisode de smog photochimique mis en évidence lors de la campagne de mesures dans le bassin de Fos-Berre en 1987.- Poll. atm., Juillet-Septembre 91.
- (73) **CAZIER F.**, Thèse 3ème cycle, Université de Lille I, 1990.
- (74) **NOLLET V. et DECHAUX J.C.**. -Etude par simulation numérique de l'intérêt d'un dosage exhaustif des composés organiques volatils atmosphériques.- Poll. atm., Octobre-Décembre 1991, 466-478.
- (75) **OLIER J.P., VIDAL J.P. et STROEBEL R.**. -Surveillance des composés organiques volatils (COV) en France.- Poll. Atm., Juillet-Septembre 1989, 291-297.
- (76) Norme AFNOR NFX 43-301, -Détermination d'un indice relatif aux composés organiques en phase gazeuse - Méthode par ionisation de flamme.- Décembre 1991.

- (77) **ALTSHULLER A.P., LONNEMAN W.A. and KOPCZYNSKI S.L.** -Non-methane hydrocarbon air quality measurements.- J. Air Poll. Control Assoc., 1973, 23, 7, 597-599.
- (78) **RUDOLPH J., EHHALT H., KHEDIN A. and JEBSEN C.** -Determination of C₂-C₅ hydrocarbons in the atmosphere at low parts per 10⁹ to high parts per 10¹² levels.- J. Chromatogr., 1981, 217, 301-310.
- (79) **RUDOLPH J., MULLER K.P. and KOPPMANN R.** -Sampling of organic volatiles in the atmosphere at moderate and low pollution levels.- Analytica Chimica Acta, 1990, 236, 197-211.
- (80) **MULLER S. and OEHME M.** -Analysis of C₁ and C₂ halocarbons in ambient air from areas using stainless steel canister sampling, cold trap injection HRGC and a static CALIBRATION technique.- Norwegian Institute for air research, P.O. Box 64 N-2001, Lillstrom, Norway.
- (81) **NAMIESNIK J.** -Preconcentration of gaseous organic pollutants in the atmosphere.- Talanta, 35, 7, 567-587, 1988.
- (82) **GUENIER J.P. et FERRARI P.** -Echantillonnage des polluants gazeux : les badges, utilisation et comparaison avec les tubes à charbon actif.- Cahier de notes documentaire, 1981, 105, 493-507.
- (83) **MULLER J. et GUENIER J.P.** -Echantillonnage des polluants gazeux : le point sur les échantillonneurs passifs (badges).- Cahier de notes documentaire, 1984, 116, 313-326.
- (84) **SHEPSON P.B., KLEINDIENST T.E. and Mc ELHOE H.B.** -A cryogenic trap/porous polymer sampling technique for the quantitative determination of ambient volatile organic compound concentrations.- Atm. Environ., 1987, 21, 3, 579-587.
- (85) **NETRAVALKAR A.J. and MOHANRAO A.M.** -Estimation of C₂-C₅ hydrocarbons in air by preconcentration on silica gel at dry ice temperature.- Chromatographia, 1986, 22, 183-186.
- (86) **BETZ W.R.**, Supelco, INC, PA 16823-048.

- (87) **GUENIER J.P. et MULLER J.** -Echantillonnage des polluants organiques dans les atmosphères de travail : adsorption sur gel de silice.- Cahier de notes documentaire, 1986, 125.
- (88) **GUENIER J.P., LHUILLIER F. and MULLER J.** -Sampling of gaseous pollutants on silica gel with 1400 mg tubes.- Ann. Occup. Hyg., 1986, 30, 1, 104-114.
- (89) **PRZYJAZNY A.** -Preconcentration of volatile organic compounds from the atmosphere on selected porous polymers.- J. Chromatogr., 1985, 333, 327-336.
- (90) **RIBA M.L., TSIROPOULOS N. and TORRES L.** -Efficiency of adsorption-desorption of volatile compounds : application to isoprene on tenax GC.- J. Chromatogr., 1988, 437, 139-146.
- (91) **BROWN R.H. and PURNELL C.J.** -Collection and analysis of trace organic vapour pollutants in ambient atmospheres : the performance of a tenax GC adsorbant tube.- J. Chromatogr., 178, 79-90, 1979.
- (92) **MATHIEU J., GROB R., BIZUICK M. et LAROCHE J.** -Contrôle des polluants organiques volatils de l'atmosphère aux alentours d'une zone industrielle par thermodésorption et analyse GC/MS.- non référencé.
- (93) **WALLING J.F., BUNGARNER J.E., DRISCOLL D.J., MORRIS C.M., RILEY A.E. and WRIGHT L.H.** -Apparent reaction products desorbed from tenax used to sample ambient air.6 non référencé.
- (94) **CICCIOLI P., BRANCALEONI A., CECINATO A., DI PALO C., BRACHETTI A. and LIBERTI A.** 6Gas chromatographic evaluation of the organic compounds present in the atmosphere at trace levels with the aid of carbopack B for preconcentration of the sample.- J. Chromatogr., 1986, 351, 433-449.
- (95) **BETZ W.R., MAROLDO S.G., WACHOB G.D. and FIRTH M.C.** -Characterization of carbon molecular sieves and activated charcoal for use in airborne contaminant sampling.- Ann. Ind. Hyg., Assoc. J., 1989, 50, 4, 181-187.
- (96) **BETZ W.R. and SUPINA W.R.** -Use of thermally modified carbon black and molecular sieve adsorbants in sampling air contaminants.- non référencé.

- (97) **CICCIOLI P., CECINATO A., BRANCALEONI E., FRATTONI M. and LIBERTI A.** -Use of carbon adsorption traps combined with high resolution gas chromatography-mass spectrometrie for the analysis of polar and non polar C₄-C₁₄ hydrocarbons involved in photochemical smog formation.- J. High Resol.Chromatogr., 1992, 15, 75-84.
- (98) **SENUM G.I.** -Theoretical collection efficiencies of adsorbant samplers.- Environ. Sci. Technol., 1981, 15, 1073-1075.
- (99) **NAMIESNIK J., TORRES L., KOZLOWSKI E. and MATHIEU J.** -Evolution of the suitability of selected porous polymers for preconcentration of volatile organic compounds.- J. Chromatogr., 1981, 208, 239-252.
- (100) "Prélèvement et analyse de polluants organiques gazeux", INRS, Cahier de notes documentaire, 114, 55-61, 1984.
- (101) **TOURRES D. et MATYJASIK Y.** -Dosage des tracés de benzène dans l'atmosphère : étude de la capacité d'adsorption des pièges de charbon actif utilisés.- Analisis, 1987, 15, 10, 540-545.
- (102) **PANKOW J.F.** -Error magnitudes in extrapolated approximations of sorbent retention volumes obtained by using temperature-dependente vapor pressures.- Atm. Environ., 1989, 23, 5, 1113-1115.
- (103) **VAN DER STRAETEN D., VAN LANGENHOVE H. and SCHAMP N.** -Comparaison between theoretical and experimental sampling effeciencies on tenax GC.- J. Chromatogr., 1985, 331, 207-208.
- (104) **LITTLE A.D.** -Characterization of sorbant resins for use in environment sampling.- Industrial Environmental Research Lab., Research Triangle Park, NC, EPA 600/7-78-054, March 1978.
- (105) **GUENIER J.P. et MULLER J.** -Echantillonnage des polluants gazeux : étude de l'adsorption sur charbon actif.- INRS, Cahier de notes documentaire, 103, 1981.
- (106) **FOUSSARD T., GARRAULT C., THIAULT B. et MOREL J.** -Analyse de tracés à l'aide d'un dispositif original d'injection dynamique en chromatographie en phase gazeuse.- Analisis, 1990, 18, 553-559.

- (107) Chrompack Thermal and Cold Trap, Chrompack France.
- (108) Supelco Thermal desorption unit, Supelco France.
- (109) **TSUGE S., MATSUSHIMA Y., WATANABE N., SHINTAI A., NISHIMURA K. and HOSHIKA Y.** -New automated thermal desorption system for gas chromatography of volatile compound in environmental and polymeric samples.- *Anal. Sci.*, 1987, 3, 101-107.
- (110) Norme AFNOR T 90-115, Septembre 1988.
- (111) **KUWATA K., UEBORI M. and YAMASAKI Y.** -Determination of aliphatic and aromatic aldehydes in polluted air as their 2,4-dinitrophenylhydrazones by high performance liquid chromatography.- *J. Chromatogr. Sci.*, 1979, 17, 264-268.
- (112) **FRANK H. and FRANK W.** -Quantitative determination of airborne C₁ and C₂ halocarbons by GC/ECD.- *J. High Resol. Chromatogr. and Chromatogr. Com.*, 1988, 11, 51-56.
- (113) **PICHARD H., CAUDE M., MORIN Ph., RICHARD H. et ROSSET R.** -Application de divers couplages chromatographies-spectroscopies à l'identification des constituants d'une huile essentielle de poivre.- *Analisis*, 1990, 18, 3, 167-178.
- (114) **RUDOLPH J. and EHHALT D.H.** -Measurement of C₂-C₅ hydrocarbons over the north Atlantic.- *J. Geophys. Res.*, 1981, 86, c12, 11, 956-11, 964.
- (115) **SEXTON K. and WESTBERG H.** -Non methane hydrocarbons composition of urban and rural atmosphere.- *Atm. Environ.*, 1984, 18, 6, 1125-1132.
- (116) **BERTHOOT R.** -Récents développements dans le domaine des colonnes capillaires pour chromatographie en phase gazeuse.- *Analisis*, 1991, 19, 277-284.
- (117) **VOGT W., JACOBS K., OHNESOR A.B. and SHWERT-FEGER G.**, *J. Chromatogr.*, 1981, 217, 91-98.

- (118) **BUDZINSKI H., HERMANGE Y., PIERARD C., GARRIGUES P. and BELLOCQ J.**
-Structural characterization of environmental important compounds by gas chromatography/Fourier transform infrared spectrometry (GC/FTIR) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS).- *Analisis*, 1992, 20, 155-163.
- (119) **GRIFFITHS P.R. and DE HASETH J.A.** -Fourier transform infrared spectrometry.- Wiley and Sons Ed., New York, 1986.
- (120) **BERTIE J.E.**, *Vibrational spectra and structures*, 14, 221, 1985.
- (121) **POLLARD M. and JAKLEVIC J.** -Fourier transform infrared spectrometry of ambient aerosols.- Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, 1988.
- (122) **WURREY C.J.** -Application of gas chromatography Fourier transform IR spectrometry in environmental analyses.- *Anal. Chem.*, 1989, 8, 2, 52-58.
- (123) **LOUW C.W. and RICHARDS J.F.** -The determination of volatile organic compounds in city air by gas chromatography combined with standard addition, selection, selective subtraction infrared spectrometry.- *Atm. Environ.*, 1977, 11, 703-717.
- (124) **GURKA D.F. and PYLE S.M.** -Qualitative and quantitative environmental analysis by capillary column gas chromatography/Light-pipe Fourier transform infrared spectrometry.- *Environ. Sci. Technol.*, 1988, 22, 8 963-967.
- (125) **DOUMENQ P., GUILLIANO M. et MILLE G.** -Méthodologie d'étude de mélanges chimiques complexes par couplage chromatographe en phase gazeuse/spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier.- *Analisis*, 1989, 17, 39-49.
- (126) **EVANS S., SMIH R.D. and WELLBY J.K.** -The use of quadrupole and ion trap spectrometers for the determination of air and water pollutants.- *International journal of mass spectrometry and ion processes*, 1984, 60, 239-249.
- (127) **STAFFORD G.C.Jr, KELLEY P.E., SYKA J.E.P., REYNOLDS W.E. and TODD J.F.J.**
-Recent improvements in and analytical application of advanced ion trap technology.- *International journal of mass spectrometry and ion processes*, 1984, 60, 85-98.

- (128) DE GRAEVE J., BERTHOU F. et PROST M.. -Méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse.- Masson Ed., 1986.
- (129) LEVSEN K., Organic mass spectrometry, 23, 406-415, 1988.
- (130) LEVI P. et CARRONE M., Analisis 16, 58-63, 1988.
- (131) GURKA D.F., FARNHAM I., POTTER B.B., PYLE S., TITUS R. and DUNCAN W..
-Quantitation capability of directly linked gas chromatography/Fourier transform infrared/mass spectrometry system.- Anal. Chem., 1989, 61, 14, 1584-1588.
- (132) CROPPER F.R. and KAMINSKY S.. -Détermination of toxic organic compounds in admixture in the atmosphere by gaz chromatography.- Anal. Chem., 1963, 35, 6, 735-743.
- (133) Mc CURRY J.D., STOLL I., MITCHELL K.M. and ZWICK R.D.. -Evaluation of desorption efficiency determination methods for acetone.- Am. Ind. Assoc. J., 1989, 50, 10, 520-525.
- (134) BUTLER L.D. and BURKE M.F.. -Chromatographic characterization of porous polymers for use as adsorbents in sampling columns.- J. chromatogr. Sci., 1976, 14, 117-122.
- (135) TANAKA T.. -Chromatographic characterization of porous polymer adsorbents in a trapping column for trace organic vapor in air.- J. chromatogr., 1978, 153, 7-13.
- (136) CICCIOLO P., BERTONI G., BRANCALEONI E., FRATARCANGELI R. and BRUNER F..
-Evaluation of organic pollutants in the open air and atmospheres in industrial sites using graphitized carbon black traps and GC/MS analysis with specific detectors.- J. chromatogr., 1976, 126, 757-770.
- (137) PANKOW J.F.. -Gas phase retention volume behavior of organic compounds on the sorbent poly-(oxy-m-terphenyl-2', 5'-xylene).- Anal. Chem., 1988, 60, 950-958.
- (138) PELLIZZARI E.D., BUNCH J.E. and CARPENTIER B.H.. -Collection and analysis of trace organic vapor pollutants in ambient atmospheres.- Environ. Sci. Technol., 1975, 9, 6, 552-555.

- (139) **HORI H., TANAKA I. and AKIYAMA T.** -A new generator of multicomponent organic solvent vapors for laboratory use.- *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1988, 49, 1-15.
- (140) **RUSSEL J.W.** -Analysis of air pollutants using sampling tubes and gas chromatography.- *Environ. Sci. Technol.*, 1975, 9, 13, 1175-1178.
- (141) **COMES P., GONZALEZ N., GRIMALT J. et GOMEZ R.** -Mise au point d'un générateur d'atmosphères dynamiques polluées pour la validation de méthodes de prélèvement de composés organiques volatils.- *Poll. Atm.*, Avril-Juin 1991, 211-218.
- (142) **ALLEN J.M., JAYANTY R.K.M. and VON LEHMEN D.J.** -Comparaison of sample loops constructed of several different materials for gas chromatographic analysis of ppb level organic gas mixtures.- *Anal. Chem.*, 1987, 59, 1882-1884.
- (143) **WOOD G.O.** -A model for adsorption capacities of charcoal beds, relative humidity effectd.- *Am. Ind. Hyg. J.*, 1987, 48, 622-625.
- (144) **JELTES R. and BURGHARDT E.** -Automatic gas chromatographic measurement of C₁-C₅ hydrocarbons in air.- *Atmospheric Environment Pergamon Press*, 6, 793-806, 1972.
- (145) **DE FRE R., PEPPERSTRAETE H., RYMEN T., VERDUYN G. and WAUTERS E.** -Trace and ultra-trace analysis of toxic organic chemicals in environmental air on stack gases.- non référencé.
- (146) **TOURRES D. et VESSELY H.** -Pollution atmosphérique par les hydrocarbures : mise en oeuvre de moyens modernes pour la mesurer.- *Analisis*, 1981, 9, 7, 340-347.
- (147) **PLEID J.D., OLIVER K.D. and Mc CLENNY W.A.** -Enhanced performance of Nafion dryers in removing water from air samples prior to gas chromatographic analysis.- *JAPCA*, 1987, 37, 244-248.
- (148) **Mc CLENNY W.A., PLEIL J.D., HOLDREN M.W. and SMITH R.N.** -Automated cryogenic preconcentration of volatils organic compounds in air.- *Anal. Chem.*, 1984, 56, 2947-2951.
- (149) **COHEN M.A.** -Indoor/outdoor measurements of volatile organic compounds in the Kanawha valley of west Virginia.- *JAPCA*, 1989, 39, 1086-1093.

- (150) JUTTNER F.. -A cryotrap technique for the quantitation of monoterpenes in humid and ozone rich forest air.- J. Chromatogr., 1988, 442, 157-163.
- (151) SCHMIDBAUER N. and OEHME M.. -Improvement of a cryogenic preconcentration unit for C₂-C₆ hydrocarbons in ambient air at ppb levels.- J. High Resol. Chromatogr. and Chromatogr. Com., 1986, 9, 502-505.
- (152) LANZERSTORFER CH. and PUXBAUN H.. -Volatile hydrocarbons in and around Vienna, Austria.- Water, air, and soil pollution, 1990, 51, 345-355.
- (153) SCHMIDBAUER N. and OEHME M.. -Comparison of solid adsorbent and stainless canister for very low ppb concentration of organic compounds (> C₆) in ambient air from remote areas.- Anal. Chem., 1988, 331, 14-19.
- (154) COX R.D. and EARP R.F.. -Determination of trace level organic in ambient air by high resolution gas chromatography with simultaneous photoionisation and flame ionisation detection.- Anal. Chem. 1982, 54, 2265-2270.
- (155) STUMP F.D. and DROPKIN D.L.. -Gas chromatographic method of quantitative determination of C₂ to C₁₃ hydrocarbons in roadway vehicle emissions.- Anal. Chem., 1985, 57, 2626-2634.
- (156) LOFFE B.V., ISIDOROV V.A. and ZENKEVICH I.C.. -Certain regularities in the composition of volatile organic pollutants in the urban atmosphere.- Environ. Sci. Technol., 1979, 13, 7, 864-868.
- (157) MATUSKA P., KOVAL M. and SEILER W.. -A high resolution GC analysis method for determination of C₂-C₁₀ hydrocarbons in air samples.- J. High Resol. Chromatogr. and Chromatogr. Com., 1986, 9, 577-583.
- (158) SHAH J.J. and SINGH H.B.. -Determination of volatile organic chemicals in outdoor and indoor air.- Environ. Sci. Technol., 1988, 22, 12, 1381-1388.
- (159) -Automated organic vapor concentrator for the continuous measurement of COVs in air.- Model 930, XONTECH, INC.

- (160) **JAYANTY R.K.M.** -Evolution of sampling and analytical methods for monitoring toxic organic in air.- *Atm. Environ.*, 1989, 23, 4, 777-782.
- (161) **MOWRER J. and LINDSKOG A.** -Automatic unattended sampling and analysis of background levels of C₂-C₅ hydrocarbons.- *Atm. Environ.*, 1991, 23A, 9, 1971-1979.
- (162) **HEDMOND H.F.** -A backpack portable mass spectrometer for measurement of volatile compounds in the environment.- *Rev. Sci. Instrum.*, 1991, 62, 6, 1420-1425.
- (163) **RAYMOND A.**, Thèse 3ème cycle, Université de Paris VI, 1973.
- (164) **BRUMER F., CRESCENTINI G. and MANGANI F.** -Graphitized carbon black : A unique adsorbent for gas chromatography and related techniques.- *Chromatographia*, 1990, 30, 9/10, 565-571.
- (165) **BUGAJNY C., GUILLERMO R., DECHAUX J.L.** -Etude de la pollution de l'atmosphère par les oxydants photochimiques dans la ville de Mexico.-Exposé du 9^e congrès mondiale sur l'air pur, Montréal 1992

