



EXPERTS IN GAS ANALYSIS

Problématique :

L'ANALYSE DES COV DANS L'AIR AMBIANT

L'ozone a augmenté d'un facteur 5 depuis la fin du siècle dernier aux latitudes moyennes de l'hémisphère nord, passant en moyenne de **10 PPB en 1874 à environ 50 PPB actuellement**. Ceci correspond à un taux de croissance de 1,6 % par an, la tendance étant probablement plus élevée (**2,4 % par an**) dans les dernières décennies. ([Lettre n°1 du Programme International Géosphère Biosphère-Programme Mondial de Recherches sur le Climat](#)).

Pour enrayer ce phénomène, des directives ont été lancées notamment en ce qui concerne la **diminution des émissions des gaz précurseurs** de l'ozone (NOX et COV) en donnant des plafonds nationaux d'émissions (**Directive 2000/96/EC** sur les émissions de

Benzène : objectif de **5ug/m3** en moyenne par an **d'ici 2010** pour les pays de l'UE) mais aussi par la manière dont doivent être réalisées les analyses de suivi.

En ce qui concerne l'analyse des COV, la **directive Européenne 2002/3/CE** conseille entre autre une analyse sur **31 COV**, et ce **en continu et 24h/24**. L'**US Environmental Protection Agency** propose quant à elle l'analyse sur **56 COV** dans le cadre de son programme **PAMS** (Photochemical Assessment Monitoring Stations), et pour **le Japon**, ce sont **58 COV** (Alpha et Beta pinène). Nos appareils ont été développés avec pour objectifs de satisfaire à ces exigences.

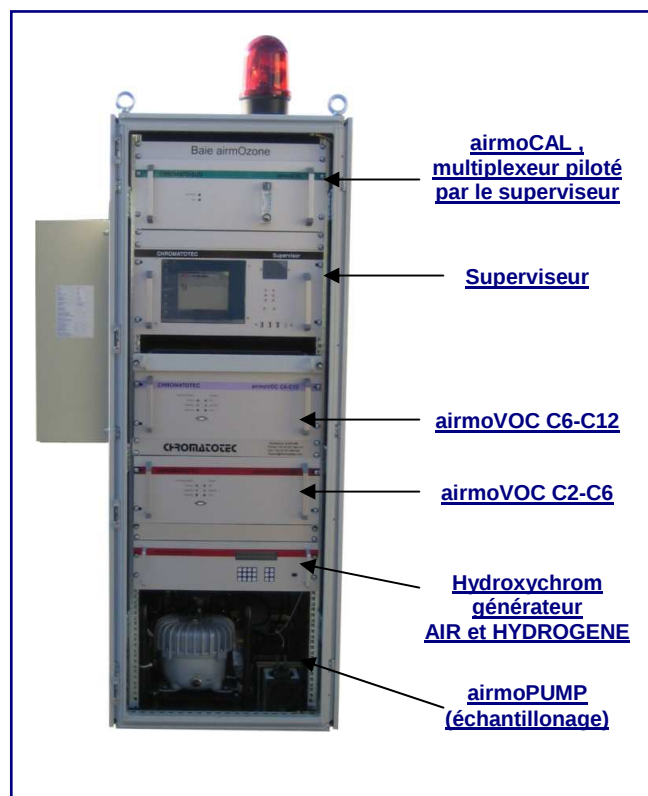
Solution :

Baie d'analyse airmoZone

Les baies d'analyse **airmoZone** comprennent un **airmoVOC C2-C6** et un **airmoVOC C6-C12**. La combinaison de ces deux appareils permet l'analyse des COV légers et COV lourds avec une excellente qualité de séparation des composés et une **très bonne sensibilité grâce à leur détecteur FID** (jusqu'à **quelques PPT**). Les appareils ont été calibrés avec des mélanges de **gaz standard primaires certifiés à ±2%**.

Parfaitement autonomes, nos appareils disposent d'une calibration interne (**airmoCAL**). Le logiciel **VISTACHROM** contrôle les analyseurs et permet de mémoriser et de visualiser les chromatogrammes par l'intermédiaire du logiciel Peak Viewer. Les données sont transférables à un data logger grâce aux protocoles de communications MODBUS, JBUS ou BAYERN HESSEN PROTOCOL.

Toutes ces qualités font de l'**airmoZone** une solution idéale pour l'analyse des COV in situ.



APPLICATION 31 COV :

Liste des composés (directive Européenne 2002/3/CE) :

1	ethane	Composés analysés par l'airmoVOC C2-C6	#	Name	Rt Min	Rt Max	Alarm Min	Alarm Max	Factor
2	éthène / éthylène		1	ETHANE	50,00	60,00	0,00	9999,00	1,00
3	propane		2	ETHYLENE	72,00	82,00	0,00	9999,00	0,96
4	propene		3	PROPANE	10,00	110,00	0,00	9999,00	1,00
5	isobutane (2-méthyl propane)		4	PROPENE	202,00	212,00	0,00	9999,00	0,96
6	n-butane		5	I-BUTANE	225,00	235,00	0,00	9999,00	1,00
7	acétylène		6	N-BUTANE	242,00	252,00	0,00	9999,00	1,00
8	trans-2-butène		7	ACETYLENE	295,00	305,00	0,00	9999,00	0,96
9	1-butène		8	TRANS-2-BUTENE	350,00	360,00	0,00	9999,00	0,96
10	cis-2-butène		9	1-BUTENE	363,00	373,00	0,00	9999,00	0,96
11	isopentane (2-méthyl butane)		10	CIS-2-BUTENE	385,00	395,00	0,00	9999,00	0,96
12	n-pentane		11	I-PENTANE	395,00	405,00	0,00	9999,00	1,00
13	1-3 butadiène		12	N-PENTANE	412,00	422,00	0,00	9999,00	1,00
14	1-pentène		13	1-3-BUTADIENE	465,00	475,00	0,00	9999,00	0,93
15	trans-2-pentène		14	TRANS-2-PENTENE	483,00	493,00	0,00	9999,00	0,93
16	cis-2-pentène		15	1-PENTENE	500,00	510,00	0,00	9999,00	0,93
17	n-hexane		16	CIS-2-PENTENE	515,00	525,00	0,00	9999,00	0,93
18	isoprène		17	N-HEXANE	558,00	568,00	0,00	9999,00	1,00
19	1-hexène		18	ISOPRENE	590,00	600,00	0,00	9999,00	1,00
20	benzène	Composés analysés par l'airmoVOC C6-C12	19	1-HEXENE	635,00	645,00	0,00	9999,00	0,97
21	iso-octane		#	Name	Rt Min	Rt Max	Alarm Min	Alarm Max	Factor
22	n-heptane		1	BENZENE	225,00	233,00	0,00	9999,00	1,00
23	toluène		2	CYCLOHEXANE	243,00	251,00	0,00	9999,00	1,00
24	n-octane		3	224-TME-PENTANE	317,00	325,00	0,00	9999,00	1,00
25	ethylbenzène		4	N-HEPTANE	346,00	354,00	0,00	9999,00	1,14
26	m-xylène		5	TOLUENE	500,00	510,00	0,00	9999,00	1,05
27	p-xylène		6	N-OCTANE	613,00	623,00	0,00	9999,00	1,00
28	o-xylène		7	ETHYLBENZENE	703,00	713,00	0,00	9999,00	1,10
29	1,3,5 triméthylbenzène		8	M&P-XYLENES	718,00	728,00	0,00	9999,00	1,10
30	1,2,4 triméthylbenzène		9	STYRENE	745,00	754,00	0,00	9999,00	1,10
31	1,2,3 triméthylbenzène		10	O-XYLENE	753,00	763,00	0,00	9999,00	1,10
			11	N-NONANE	776,00	786,00	0,00	9999,00	1,14
			12	135-TMB	852,00	862,00	0,00	9999,00	1,14
			13	124-TMB	879,00	889,00	0,00	9999,00	1,14
			14	N-DECANE	892,00	902,00	0,00	9999,00	1,13
			15	123-TMB	907,00	917,00	0,00	9999,00	1,14

Ci à droite : les tables de substances programmées pour l'application 31 COV.

- **RT MIN** et **RT MAX** : la fenêtre de temps dans laquelle sort le composé.
- **Factor** : le **facteur de réponse** du composé (ces facteurs ont des valeurs fixes et le composé de référence a un facteur égal à 1 (BENZENE ou N-BUTANE suivant l'analyseur). Lors d'une calibration un paramètre (**Base Sensitivity**) est calculé pour le composé de référence puis appliqué à tous les autres composés.

Pour cette application 31 COV, nous proposons des **méthodes standard 30 minutes** qui permettent l'identification des 31 composés. **Nous ajoutons volontairement quatre composés (soulignés en rouge) qui sont connus pour être d'éventuels interférents (Cyclohexane avec le Benzène**

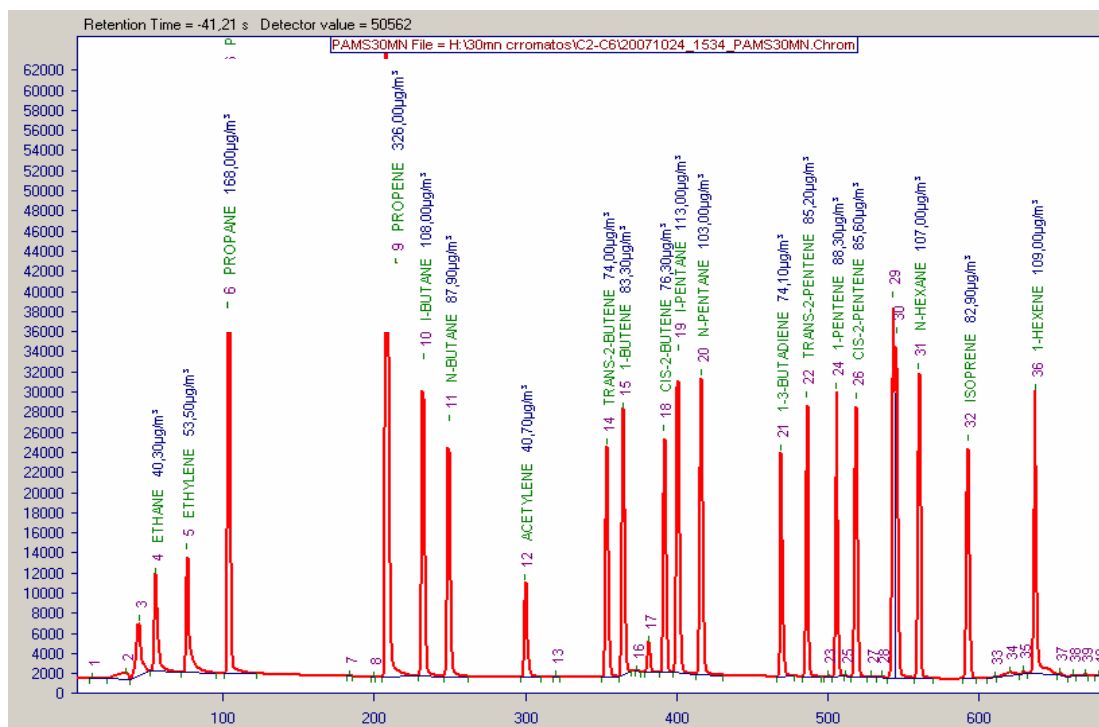
ou Styrene avec le O-Xylène) mais que nous séparons sans problème. Nous ajoutons aussi le **Décane** et le **Nonane** présents dans l'air ambiant.

Pour information, nous pouvons attribuer à plusieurs composés des sources spécifiques :

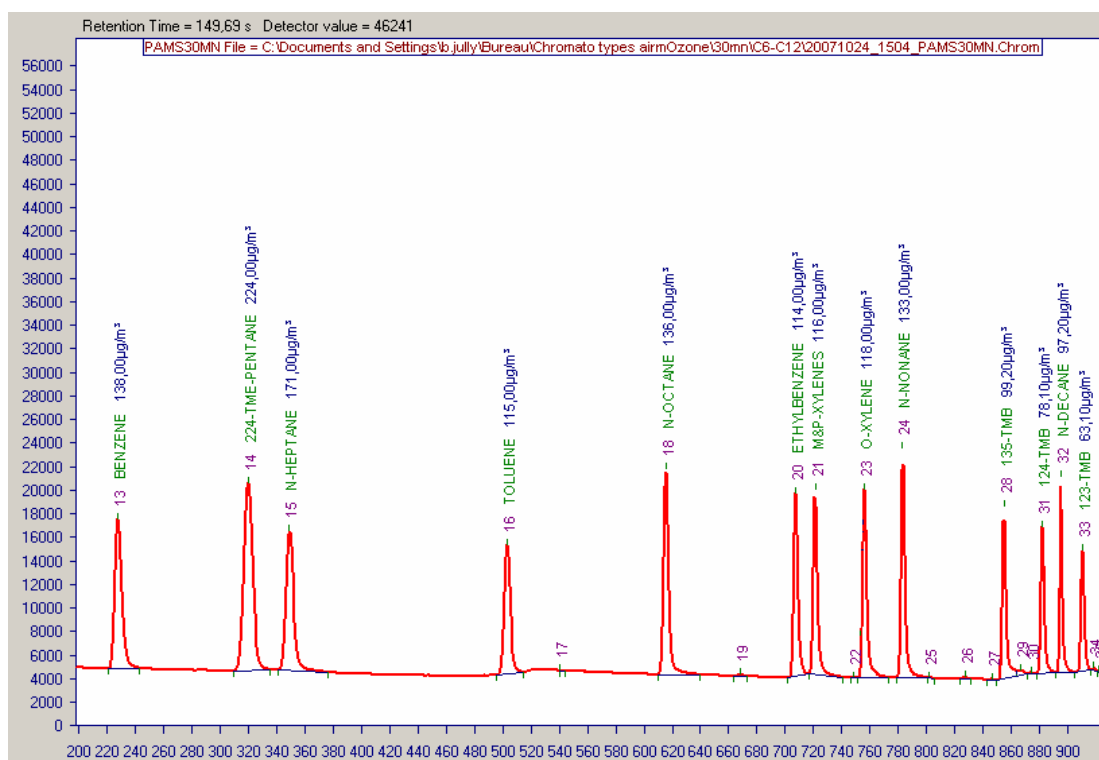
- **Styrène** : pétrochimie
- **BTEX** : trafic routier (moteurs 4 temps)
- **Acétylène** : trafic routier
- **Cyclohexane** : usage de solvants, moteurs deux temps (cyclomoteurs...)
- **1,3-butadiène** : industrie chimique et trafic routier
- **Isoprène** : origine biogénique, végétaux, c'est un précurseur de terpènes (α et β pinènes, limonène...)

Chromatogrammes tests obtenus avec une bouteille contenant un mélange de 33 COV : (N-Nonane, N-Décane + les 31 de la liste européenne)

airmoVOC C2-C6 :
Méthode 30 minutes



airmoVOC C6-C12 :
Méthode 30 minutes



www.chromatotec.com

Exemple d'utilisateur : Association Agréée pour la Surveillance de la Qualité de l'Air en France (AASQA).

Matériel :

L'association en question dispose d'un système airmoZone complet et suit les concentrations en COV dans l'air ambiant dans une zone périurbaine à proximité d'une grande ville.

- airmoVOC C2-C6
- airmoVOC C6-C12 avec superviseur intégré (PC + écran LCD)
- airmoCAL (multiplexeur (zéro/calib/ambiant) + four de calibration (trois tubes de perméation : **N-Butane, N-Hexane et Benzene**)
- airmoPURE (générateur d'air zéro)
- **HYDROXYCHROM** (générateur d'hydrogène)

Transfert de données :

Les données (substance, concentration, type de méthode (calibration, analyse), temps de rétention, alarmes...) sont transférées de notre superviseur à un data logger grace au protocole de communication MODBUS et le data logger transfert ces données sur un autre site par ligne téléphonique.

Méthode et séquence d'analyse :

L'association utilise une séquence composée de cycles de 30 minutes :

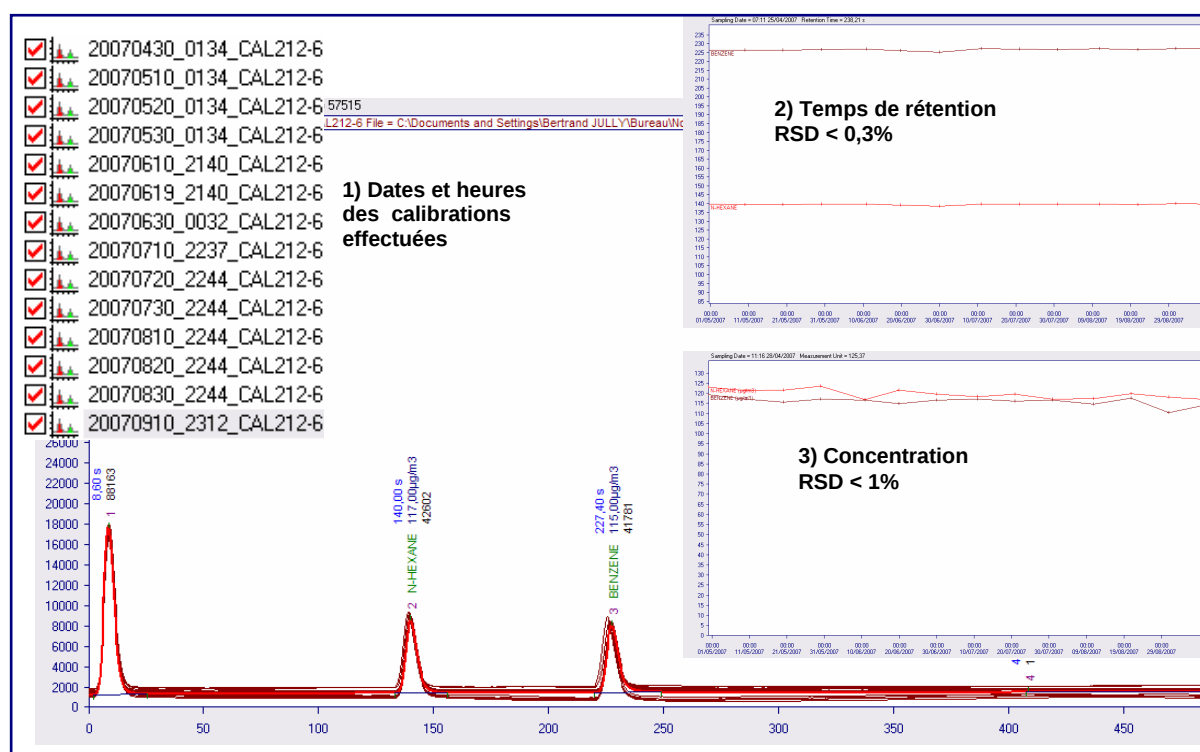
- 1 méthode de CALIBRATION (mesure de la concentration du standard de calibration)
- 47 méthodes d'analyse AIR AMBIANT

Calibration/Autocalibration :

La calibration interne permet de suivre et de réajuster la **Base Sensitivity** propre à l'appareil et prise en compte pour le calcul des concentrations de chaque composé.

Les standards de calibration sont des tubes de perméation calibrés et certifiés ($\pm 10\%$), ils sont placés dans le four de calibration thermostaté de l'unité airmoCAL. Pour ce type d'appareil utilisant des FID, l'autocalibration n'est pas nécessaire :

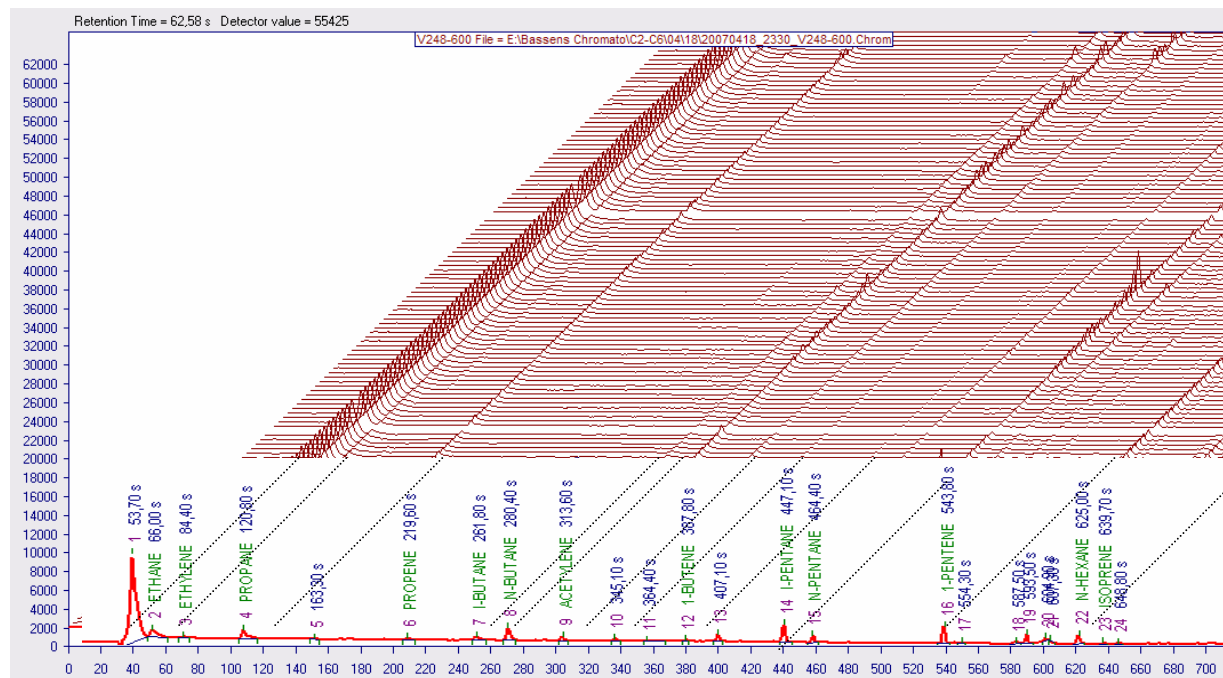
Ci-dessous : superposition de 5 mois de calibrations horodatées ((1) mai à septembre 2007 sur l'unité C6-C12 de l'airmoZone). On notera la **stabilité des temps de rétention (2) et des concentrations (3) de Benzène et Hexane.**



Echantillon de données recueillies :

La station fixe que nous avons équipée fonctionne maintenant depuis plus de six mois en autonomie totale.

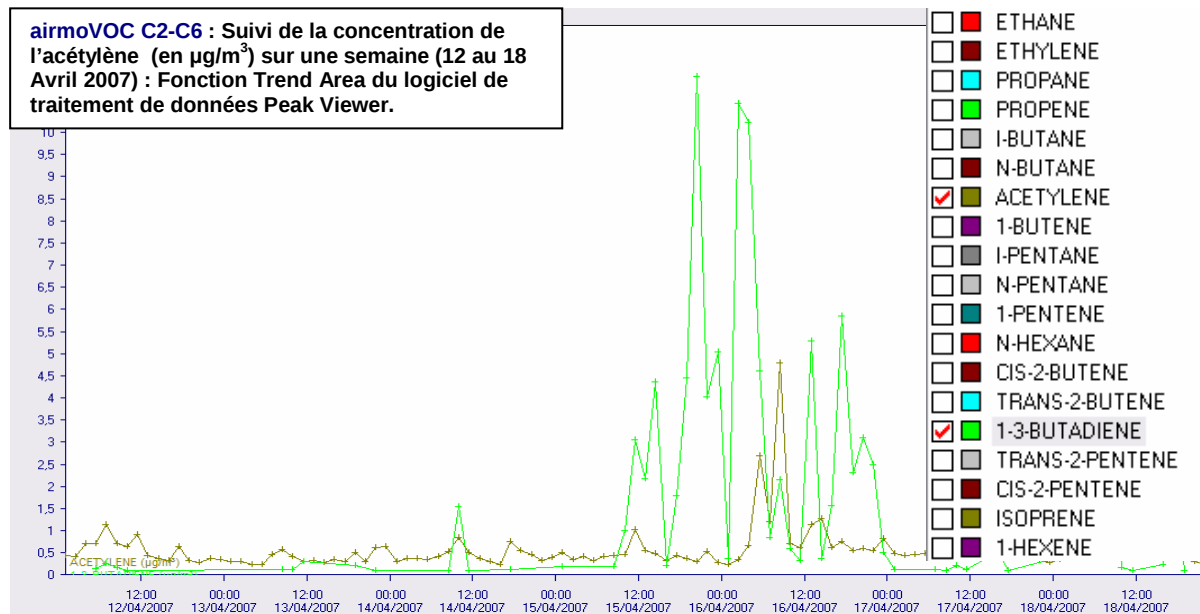
Voici 1 semaine de données d'analyse d'air ambiant (12 au 18 avril 2007) visualisée avec notre logiciel de traitement PEAK VIEWER :

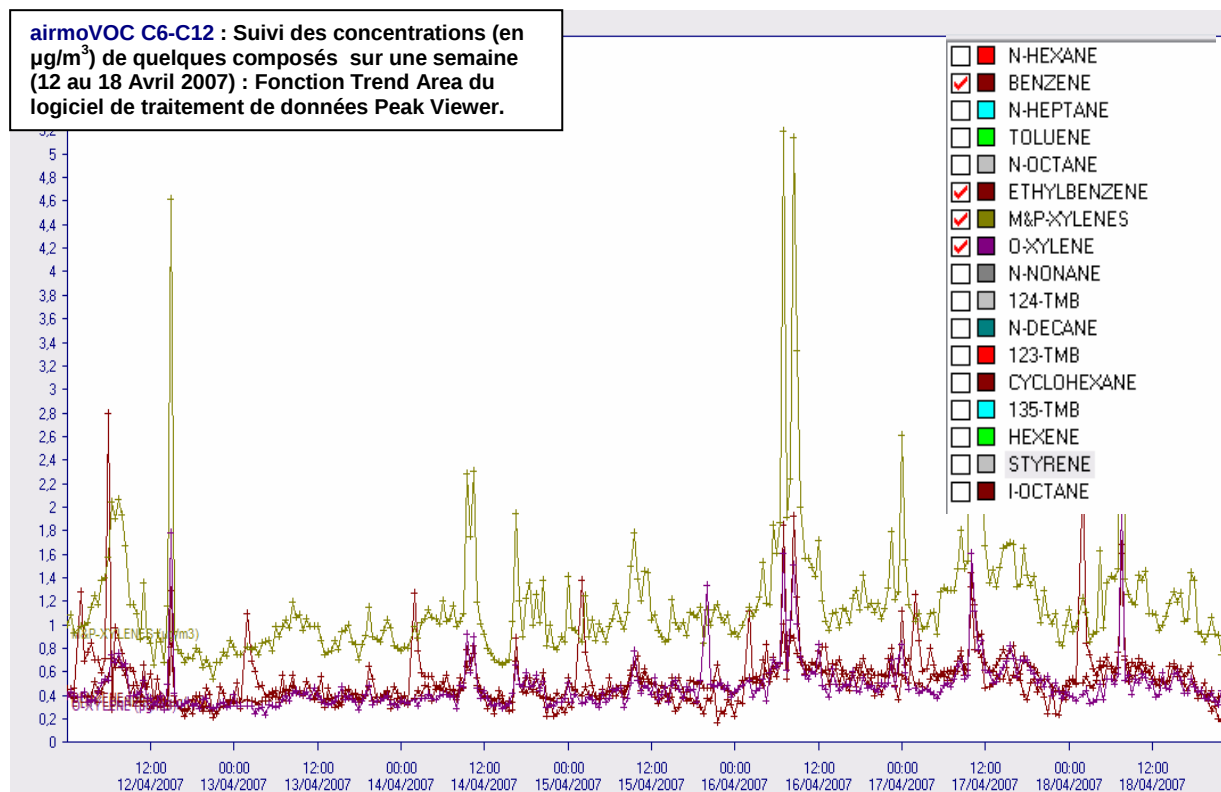


En superposant des suivis de concentrations de divers composés sur une même période, on peut identifier des sources de pollutions par leur profil d'émission.

Le suivi des concentrations peut être visible en utilisant la fonction Trend Result de notre logiciel Peak Viewer.

airmoVOC C2-C6 : Suivi de la concentration de l'acétylène (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) sur une semaine (12 au 18 Avril 2007) : Fonction Trend Area du logiciel de traitement de données Peak Viewer.





Résultats :

L'**acétylène** est souvent considéré comme un **traceur de l'émission COV du trafic routier**.

On notera que la concentration reste entre 0,5 et 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec des maxima le matin vers 9H et en fin d'après midi (heures d'affluence du trafic). Le plus grand pic est observé à 9H le 16 avril où la concentration dans l'air atteint 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Sur l'unité de l'airmoVOC C6-C12, durant cette semaine du 12 au 18 avril 2007, les variations d'**éthylbenzène**, **xylènes** se suivent parfaitement, ceci est caractéristique du profil

d'émission que l'on peut observer pour le trafic routier (cf :Thèse de Caroline Badol, Lille 1, 2005). Cette hypothèse est validée si on compare l'évolution de la concentration de l'acétylène à celle des BTEX. On notera aussi que dans cette zone périurbaine, la concentration moyenne de benzène est proche de 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ce qui reste bien inférieur au seuil moyen annuel que les pays de l'union Européenne doivent respecter d'ici fin 2010. Les horaires des pics de pollution coïncident avec les heures du trafic routier

APPLICATION 56 COV :

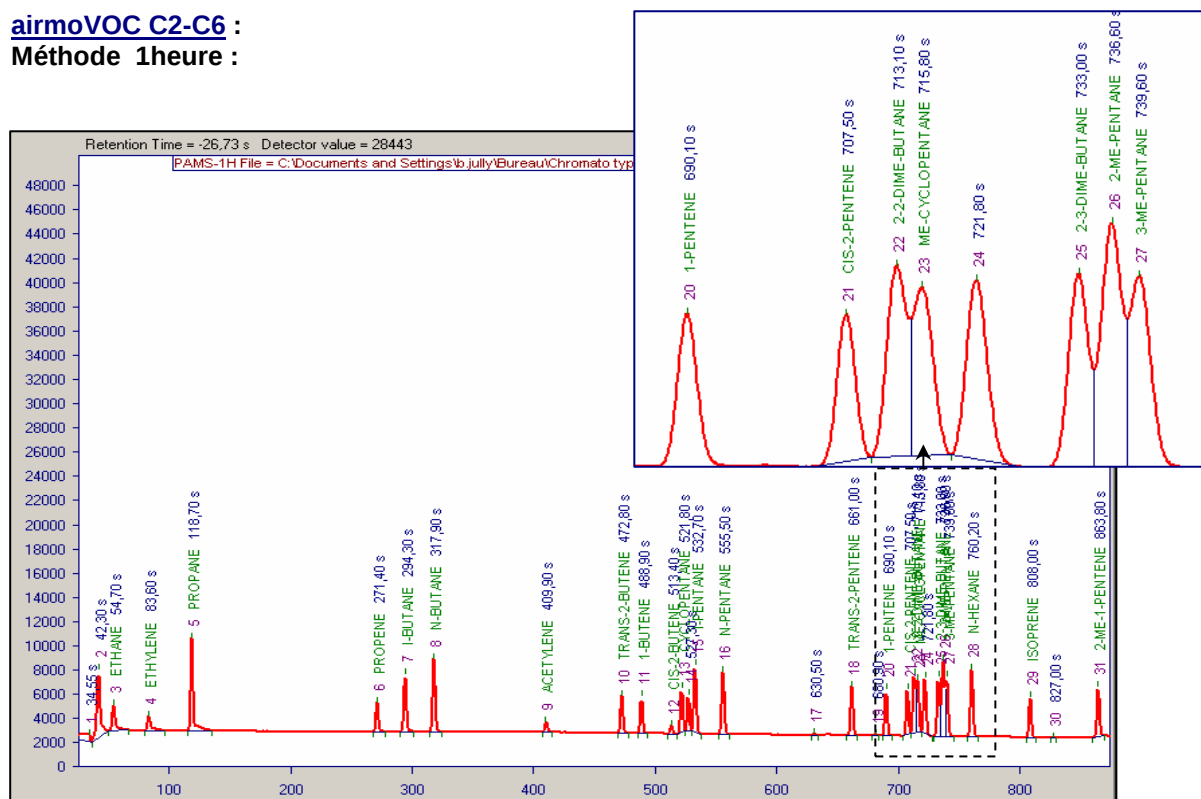
Liste des composés (Programme Photochemical Assessment Monitoring Stations de l'US Environmental Protection Agency) :

1	ethane	Composés analysés par l'airmoVOC C2-C6	#	Name	Rt Min	Rt Max	Alarm Min	Alarm Max	Factor
2	ethene / ethylene		1	ETHANE	51,00	61,00	0,00	9999,00	1,00
3	propane		2	ETHYLENE	80,00	90,00	0,00	9999,00	0,96
4	propene		3	PROPANE	115,00	125,00	0,00	9999,00	1,00
5	isobutane (2-méthyl propane)		4	PROPENE	268,00	278,00	0,00	9999,00	0,96
6	n-butane		5	I-BUTANE	290,00	300,00	0,00	9999,00	1,00
7	acéthylène		6	N-BUTANE	314,00	324,00	0,00	9999,00	1,00
8	trans-2-butène		7	ACETYLENE	405,00	415,00	0,00	9999,00	0,96
9	1-butène		8	TRANS-2-BUTENE	465,00	475,00	0,00	9999,00	0,96
10	cis-2-butène		9	1-BUTENE	483,00	493,00	0,00	9999,00	0,96
11	cyclopentane		10	CIS-2-BUTENE	508,00	518,00	0,00	9999,00	0,96
12	isopentane (2-méthyl butane)		11	CYCLOPENTANE	518,00	522,00	0,00	9999,00	1,00
13	n-pentane		12	I-PENTANE	527,00	537,00	0,00	9999,00	1,00
14	trans-2-pentene		13	N-PENTANE	550,00	560,00	0,00	9999,00	1,00
15	1-pentène		14	TRANS-2-PENTENE	653,00	663,00	0,00	9999,00	0,96
16	cis-2-pentène		15	1-PENTENE	683,00	693,00	0,00	9999,00	0,96
17	2,2-dimethylbutane		16	CIS-2-PENTENE	700,00	709,00	0,00	9999,00	0,96
18	methylcyclopentane		17	2-2-DIME-BUTANE	709,00	714,00	0,00	9999,00	1,00
19	2,3-dimethylbutane		18	ME-CYCLOPENTANE	714,00	718,00	0,00	9999,00	1,00
20	2-methylpentane		19	2-3-DIME-BUTANE	728,00	734,00	0,00	9999,00	1,00
21	3-methylpentane		20	2-ME-PENTANE	734,00	738,00	0,00	9999,00	1,00
22	n-hexane		21	3-ME-PENTANE	738,00	748,00	0,00	9999,00	1,00
23	isoprène		22	N-HEXANE	755,00	765,00	0,00	9999,00	1,00
24	2-méthyl-1-pentene		23	ISOPRENE	803,00	813,00	0,00	9999,00	1,00
25	2,4-dimethylpentane		24	2-ME-1-PENTENE	858,00	868,00	0,00	9999,00	1,00
26	benzène	Composés analysés par l'airmoVOC C6-C12	#	Name	Rt Min	Rt Max	Alarm Min	Alarm Max	Factor
27	cychohexane		1	2-4-DIME-PENTANE	196,00	205,00	0,00	9999,00	1,06
28	2-methylhexane		2	BENZENE	238,00	248,00	0,00	9999,00	1,00
29	2,3-dimethylpentane		3	CYCLOHEXANE	255,00	265,00	0,00	9999,00	1,00
30	3-methylhexane		4	2-3-DIMEC5+2MEC6	280,00	285,00	0,00	9999,00	1,10
31	2,2,4-trimethylpentane		5	3-ME-HEXANE	297,00	307,00	0,00	9999,00	1,10
32	n-heptane		6	224-TME-PENTANE	333,00	343,00	0,00	9999,00	1,10
33	methylcyclohexane		7	N-HEPTANE	363,00	373,00	0,00	9999,00	1,10
34	2,3,4-trimethylpentane		8	ME-CYCLOHEXANE	425,00	430,00	0,00	9999,00	1,10
35	toluène		9	234-TME-PENTANE	520,00	530,00	0,00	9999,00	1,10
36	2-methylheptane		10	TOLUENE	530,00	540,00	0,00	9999,00	1,05
37	3-methylheptane		11	2-ME-HEPTANE	572,00	582,00	0,00	9999,00	1,10
38	n-octane		12	3-ME-HEPTANE	593,00	603,00	0,00	9999,00	1,10
39	ethylbenzène		13	N-OCTANE	660,00	670,00	0,00	9999,00	1,10
40	m-xylène		14	ETHYLBENZENE	767,00	775,00	0,00	9999,00	1,10
41	p-xylène		15	M&P-XYLENES	785,00	793,00	0,00	9999,00	1,10
42	styrene		16	STYRENE	817,00	826,00	0,00	9999,00	1,10
43	o-xylène		17	O-XYLENE	826,00	836,00	0,00	9999,00	1,10
44	n-nonane		18	N-NONANE	860,00	870,00	0,00	9999,00	1,10
45	isopropylbenzene		19	I-PROPYLBENZENE	884,00	894,00	0,00	9999,00	1,09
46	n-propylbenzene		20	N-PROPYLBENZENE	930,00	940,00	0,00	9999,00	1,08
47	m-ethyltoluene		21	M-ETHYLTOLUENE	940,00	947,00	0,00	9999,00	1,04
48	p-ethyltoluene		22	P-ETHYLTOLUENE	947,00	953,00	0,00	9999,00	1,04
49	1,3,5 triméthylbenzène		23	135-TMB	955,00	965,00	0,00	9999,00	1,14
50	o-ethyltoluene		24	O-ETHYLTOLUENE	970,00	980,00	0,00	9999,00	1,06
51	1,2,4 triméthylbenzène		25	124-TMB	990,00	1000,00	0,00	9999,00	1,15
52	decane		26	N-DECANE	1010,00	1020,00	0,00	9999,00	1,10
53	1,2,3 triméthylbenzène		27	123-TMB	1030,00	1040,00	0,00	9999,00	1,14
54	m-diethylbenzene		28	M-DIETHYLBENZENE	1060,00	1070,00	0,00	9999,00	1,17
55	p-diethylbenzene		29	P-DIETHYLBENZENE	1070,00	1080,00	0,00	9999,00	1,18
56	undecane		30	N-UNDECANE	1130,00	1140,00	0,00	9999,00	1,20
			31	N-DODECANE	1240,00	1250,00	0,00	9999,00	1,20

Nous ajoutons le N-Dodécane sur la table de substances de l'airmoVOC C6-C12 (données Coreé du Sud)

Chromatogrammes tests obtenus avec une bouteille contenant un mélange des 56 COV :

airmoVOC C2-C6 :
Méthode 1heure :



airmoVOC C6-C12 :
Méthode 1heure :

