

PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

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

**LABORATOIRE NATIONAL DE METROLOGIE
ET D'ESSAIS**

DIVISION METROLOGIE CHIMIQUE

**Etude sur la mise en place d'étalons
de référence pour les COV toxiques**

**Caroline CHMIELIEWSKI
Jean-Pierre KOSINSKI
Béatrice LALERE
Ana SURGET
Christophe SUTOUR
Tatiana MACE**

Convention : 005000052

Novembre 2005

ECOLE DES MINES DE DOUAI
DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

**Etude sur la mise en place d'étalons
de référence pour les COV toxiques**

Nadine LOCOGE
avec la collaboration technique de
Thierry LEONARDIS

Novembre 2005

RESUME

Actuellement, la problématique des composés organiques volatils (COV) est de plus en plus abordée par les médias.

Certains de ces composés présentent des risques pour la santé ; d'autres en se dégradant peuvent perturber les équilibres chimiques et être précurseurs de polluants tels que l'ozone. Ces composés n'étant pas anodins pour l'homme et pour l'environnement, un certain nombre sont soumis à une réglementation très précise.

De cette réglementation s'ensuit la nécessité d'en réaliser des mesures dans un premier temps, puis dans un second temps d'en assurer la traçabilité.

L'objectif de cette étude était :

- ✓ D'une part, de développer des étalons de référence pour certains COV toxiques (dichlorométhane, 1,2-dichloroéthane, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène, styrène et benzène) : ces étalons de référence sont des mélanges gazeux de référence gravimétrique à 20 nmol/mol,
- ✓ D'autre part, de mettre au point une méthode d'étalonnage des mélanges gazeux utilisés par les réseaux de mesure sur site.

La première étape a consisté à préparer des mélanges gazeux de référence à 20 nmol/mol par la méthode gravimétrique.

Cependant, cette préparation nécessitait la fabrication de mélanges gazeux de référence gravimétriques « intermédiaires » à 1 μ mol/mol qu'il convenait de valider.

La seconde étape a porté sur le développement de 2 techniques analytiques pour pouvoir valider la préparation de ces mélanges gazeux de référence gravimétriques « intermédiaires » à 1 μ mol/mol :

- ✓ La mise en œuvre de la méthode de dilution isotopique / chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse conduit à des écarts entre les concentrations analytiques et gravimétriques inférieurs à 1 %, à condition d'utiliser plusieurs types de Trap.
Par ailleurs, les incertitudes élargies sur les concentrations analytiques sont de l'ordre de 6 % : la source majoritaire d'incertitude provient des mesures des rapports des aires entre la molécule recherchée et la molécule marquée.
- ✓ La mise en œuvre de la méthode de chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) conduit à des écarts entre les concentrations analytiques et gravimétriques inférieurs à 1,4 %.
Les résultats montrent que la reproductibilité dans le temps de cette méthode d'analyse est inférieure à 1,7 % avec une répétabilité inférieure à 1 %, pour l'ensemble des 6 COV toxiques.
Par ailleurs, les incertitudes élargies sur les concentrations analytiques sont inférieures à 2 %.

Par conséquent, pour l'instant, en raison des incertitudes élevées sur les concentrations analytiques, la méthode de dilution isotopique / chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse nécessite des développements ultérieurs pour pouvoir être utilisée dans le cadre de la validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques « intermédiaires » de COV toxiques à environ 1 μ mol/mol qui interviennent dans la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques à 20 nmol/mol.

Par contre, au vu des incertitudes gravimétriques (1 %) et analytiques (2 %) de la méthode de chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID), on peut considérer que les concentrations gravimétriques et analytiques des deux mélanges

gazeux de référence gravimétriques préparés indépendamment ne sont pas significativement différentes.

De ce fait, la méthode de chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) est la plus adaptée pour la validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques des 6 COV toxiques (dichlorométhane, 1-2 dichloroéthane, benzène, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et styrène) à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$.

La troisième étape a porté sur le développement et la mise au point d'une méthode d'analyse des COV toxiques à une concentration de l'ordre de 20 nmol/mol par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) : les résultats montrent que la reproductibilité dans le temps de cette méthode d'analyse est inférieure à 1,5 % avec une répétabilité inférieure à 1 %, pour l'ensemble des 6 COV toxiques.

Au vu des résultats obtenus et des incertitudes associées, on peut considérer que la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol est validée pour 4 COV toxiques (dichlorométhane, benzène, trichloroéthylène et tétrachloroéthylène).

Par contre, les résultats montrent que la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol ne peut pas être validée pour le styrène et le 1-2 dichloroéthane.

Ceci peut s'expliquer par deux raisons :

- ✓ L'analyse du styrène est plus délicate que pour les 5 autres COV toxiques. Les résultats montrent qu'il est difficile d'obtenir un blanc exempt de styrène. En effet, après analyse, il reste des résidus de styrène dans le système analytique (prélèvement, électrovannes, tuyauteries...) que l'on ne parvient pas à éliminer complètement.
- ✓ Un problème a pu survenir lors de la préparation des mélanges gazeux de référence à 20 nmol/mol par voie gravimétrique (réactions secondaires des composés chimiques...).

Cette étude a donc permis de développer :

- ✓ Des étalons de référence pour 6 COV toxiques (dichlorométhane, 1-2 dichloroéthane, benzène, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et styrène) qui sont des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$,
- ✓ Des étalons de référence pour 4 COV toxiques (dichlorométhane, benzène, trichloroéthylène et tétrachloroéthylène) qui sont des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol,
- ✓ Une méthode d'étalonnage des mélanges gazeux du commerce de COV toxiques à environ 20 nmol/mol utilisés par les réseaux de mesure pour étalonner leur chromatographes.

En 2006, les mélanges gazeux de référence gravimétriques de COV toxiques à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$ seront comparés à un mélange gazeux de référence du NPL pour pouvoir estimer leur justesse.

De plus, les mélanges gazeux de référence gravimétriques de COV toxiques à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$ et à environ 20 nmol/mol seront régulièrement comparés entre eux (en principe tous les mois) pour pouvoir estimer leur stabilité au cours du temps.

Enfin, des rotations d'un des 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol vont être initiées entre le LNE et l'EMD afin d'estimer leur justesse par rapport à des mélanges gazeux de référence (NPL...) et de déterminer l'influence des transports sur leur stabilité dans le temps.

SOMMAIRE

1. BUT DE L'ETUDE	1
2. PREPARATION DE MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES	1
2.1. Objectif	1
2.2. Principe	1
2.3. Schéma de la rampe de fabrication	1
2.4. Description succincte du mode opératoire	2
2.5. Calcul de la concentration des composés	3
2.6. Synthèse des mélanges gazeux de COV toxiques préparés en 2005	4
3. MISE EN ŒUVRE DE LA DILUTION ISOTOPIQUE / CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE	8
3.1. Objectif	8
3.2. Principe	8
3.3. Préparation du mélange gazeux des composés à doser	8
3.4. Optimisation de la méthode chromatographique	10
3.5. Mise en place de la dilution isotopique	11
3.6. Résultats obtenus	12
3.7. Conclusions	16
4. MISE EN ŒUVRE DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A UN DETECTEUR A IONISATION DE FLAMME (FID)	17
4.1. Objectif	17
4.2. Principe	17
4.3. Mise en œuvre du chromatographe	17
4.4. Mise au point de la méthode d'analyse	18
4.5. Etude des mélanges gazeux de référence gravimétriques à 1 µmol/mol	19
4.6. Etude des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol	29
4.7. Conclusion	33

5. METHODE A METTRE EN ŒUVRE POUR L'ETALONNAGE DE MELANGES GAZEUX DE COV TOXIQUES DU COMMERCE.....	34
5.1. Description des conditions opératoires	34
5.2. Procédure mise en oeuvre	34
6. CONCLUSION GENERALE	35
7. PERSPECTIVES.....	37
8. ANNEXES.....	37
8.1. Annexe 1 : Programme de travail 2005	38
8.2. Annexe 2 : Exemple de chromatogramme	40
8.3. Annexe 3 : Exemple de chromatogramme	41
8.4. Annexe 4 : Exemple de chromatogramme	42
8.5. Annexe 5 : Exemple de chromatogramme	43

1. BUT DE L'ETUDE

Actuellement, **la problématique des composés organiques volatils (COV)** est de plus en plus abordée par les médias. Certains de ces composés présentent des risques pour la santé ; d'autres en se dégradant peuvent perturber les équilibres chimiques et être précurseurs de polluants tels que l'ozone. Ces composés n'étant pas anodins pour l'homme et pour l'environnement, un certain nombre sont soumis à une réglementation très précise.

De cette réglementation s'ensuit la nécessité d'en **réaliser des mesures** dans un premier temps, puis dans un second temps d'en **assurer la traçabilité**.

Par conséquent, le but de cette étude est de :

- ✓ Développer des étalons de référence pour certains COV toxiques, à savoir pour 4 composés organohalogénés (le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène), pour le styrène en supplément du benzène.
- ✓ Mettre au point une méthode d'analyse des mélanges gazeux utilisés par les réseaux de mesure pour étalonner leurs chromatographes en phase gazeuse sur site.

NB : Le programme de travail défini initialement pour l'année 2005 est fourni en annexe 1.

2. PREPARATION DE MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES

2.1. OBJECTIF

L'objectif est de développer des étalons de référence pour certains COV toxiques qui seront des mélanges gazeux de référence préparés par la méthode gravimétrique.

2.2. PRINCIPE

La préparation de mélanges gazeux de référence gravimétriques consiste à peser des masses de composés sous forme gazeuse ou liquide qui sont ensuite introduites dans une bouteille préalablement mise sous vide et pesée.

Les concentrations molaires sont calculées à partir des masses pesées et des masses molaires des différents constituants.

2.3. SCHEMA DE LA RAMPE DE FABRICATION

La rampe de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques a été assemblée par le LNE et est schématisée ci-après.

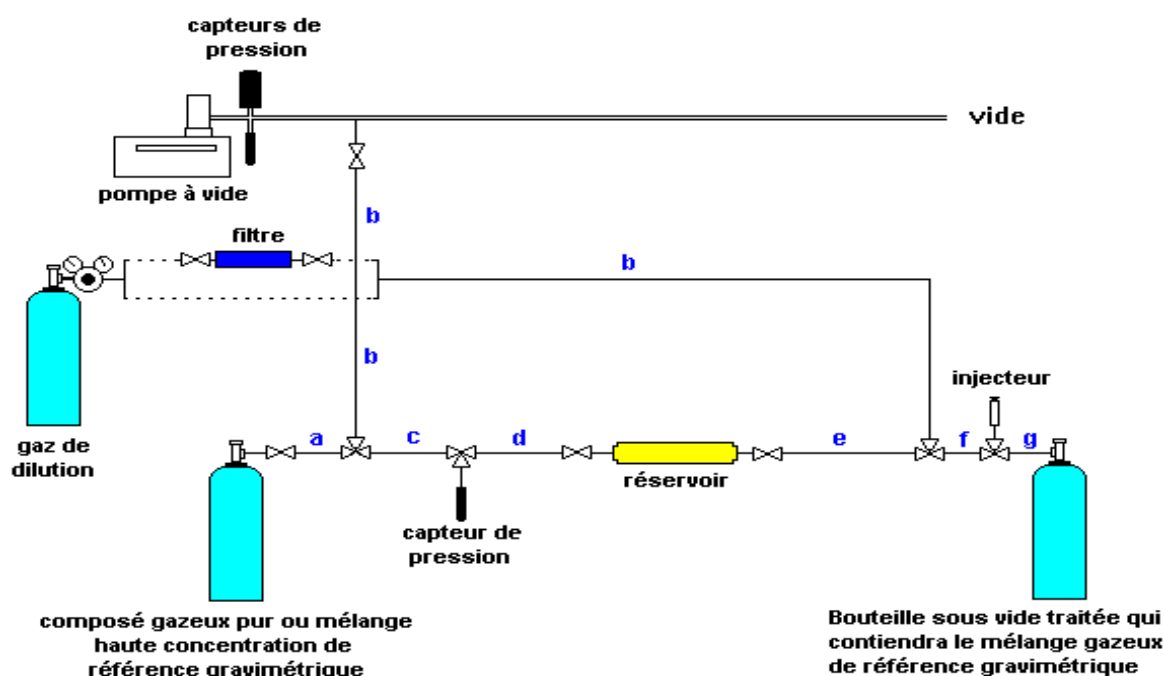


Figure 1 : Schéma de la rampe de fabrication

2.4. DESCRIPTION SUCCINCTE DU MODE OPERATOIRE

2.4.1. Mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration »

Les principales étapes de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration » pour les COV toxiques sont les suivantes :

- ✓ La bouteille destinée à recevoir le mélange gazeux de référence gravimétrique « haute concentration » et la bouteille d'azote sont placées dans la rampe de fabrication.
- ✓ Le vide est réalisé dans l'ensemble de la rampe et dans la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique « haute concentration » grâce à une pompe turbomoléculaire.
- ✓ La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique « haute concentration » est ensuite fermée, retirée de la rampe, pesée sur une balance de haute précision notée « Balance n°1 », puis replacée dans la rampe de fabrication.
- ✓ Le vide est à nouveau réalisé dans l'ensemble de la rampe de fabrication.
- ✓ Un mélange liquide contenant les 6 COV toxiques est réalisé par pesée sur une balance de haute précision notée « Balance n°2 ».
- ✓ Une quantité de ce mélange liquide est prélevée avec une seringue et pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°2 ».
- ✓ La seringue est positionnée dans l'injecteur et son contenu est vaporisé dans la bouteille sous vide du mélange gazeux de référence gravimétrique « haute concentration » par l'intermédiaire du septum.

- ✓ Le remplissage de la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique « haute concentration » est réalisé avec l'azote à la pression désirée.
- ✓ La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique « haute concentration » est fermée, démontée puis à nouveau pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°1 ».

2.4.2. Mélanges gazeux gazeux de référence gravimétriques « basse concentration »

Les principales étapes de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques « basse concentration » pour les COV toxiques sont les suivantes :

- ✓ La bouteille destinée à recevoir le mélange gazeux de référence gravimétrique « basse concentration » et la bouteille d'azote sont placées dans la rampe de fabrication.
- ✓ Le vide est réalisé dans l'ensemble de la rampe et dans la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique « basse concentration » grâce à une pompe turbomoléculaire.
- ✓ La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique « basse concentration » est ensuite fermée, retirée de la rampe, pesée sur une balance de haute précision notée « Balance n°1 », puis replacée dans la rampe de fabrication.
- ✓ Le vide est à nouveau réalisé dans l'ensemble de la rampe de fabrication.
- ✓ Une quantité du mélange gazeux de référence gravimétrique « haute concentration » est introduite dans le réservoir qui après avoir été retiré de la rampe de fabrication est pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°3 ».
- ✓ Le réservoir est replacé dans la rampe de fabrication et son contenu est injecté dans la bouteille sous vide du mélange gazeux de référence gravimétrique « basse concentration ».
- ✓ Le remplissage de la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique « basse concentration » est réalisé avec l'azote à la pression désirée.
- ✓ La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique « basse concentration » est fermée, démontée puis à nouveau pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°1 ».

2.5. CALCUL DE LA CONCENTRATION DES COMPOSES

Les masses des différents composés et du gaz de dilution sont déterminées à partir des différentes pesées effectuées.

La concentration molaire gravimétrique C_A du composé A dans le mélange gazeux de référence est calculée en utilisant la formule suivante :

$$C_A = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i}}$$

Avec : m_A la masse de composé A introduite
 M_A la masse molaire du composé A
 m_i la masse de chaque composé i, $i=1, \dots, n$ introduite
 M_i la masse molaire de chaque composé i, $i=1, \dots, n$

2.6. SYNTHÈSE DES MÉLANGES GAZEUX DE COV TOXIQUES PRÉPARÉS EN 2005

2.6.1. Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0005 à environ 20 nmol/mol

La préparation du mélange gazeux COV 0005 à environ 20 nmol/mol a nécessité la préparation d'un mélange liquide et de 2 mélanges gazeux intermédiaires, ce qui a conduit à une fabrication en 4 étapes qui sont les suivantes :

- ✓ Préparation d'un mélange liquide COVliq 0001 contenant les 6 COV toxiques,
- ✓ Préparation d'un mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0001 à environ 30 $\mu\text{mol/mol}$ à partir du mélange liquide COVliq 0001 et d'azote pur,
- ✓ Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0001 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0002 à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$,
- ✓ Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0002 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0005 à environ 20 nmol/mol.

Les différentes étapes de cette préparation ainsi que les concentrations et les incertitudes élargies associées sont reportées dans le tableau ci-après.

Date de préparation	Référence	Composé	Concentration gravimétrique	Incertitude élargie	Incertitude élargie relative
16/02/2005	COVliq 0001 Mélange liquide	Benzène	167813 µmol/mol	70 µmol/mol	0,04 %
		Styrène	166719 µmol/mol	64 µmol/mol	0,04 %
		Dichlorométhane	161339 µmol/mol	130 µmol/mol	0,08 %
		1,2-dichloroéthane	168330 µmol/mol	65 µmol/mol	0,04 %
		Trichloroéthylène	163326 µmol/mol	60 µmol/mol	0,04 %
		Tétrachloroéthylène	168286 µmol/mol	59 µmol/mol	0,04 %
17/02/2005	COV 0001 (Mélange gazeux intermédiaire)	Benzène	31,315 µmol/mol	0,037 µmol/mol	0,12 %
		Styrène	31,111 µmol/mol	0,037 µmol/mol	0,12 %
		Dichlorométhane	30,107 µmol/mol	0,051 µmol/mol	0,17 %
		1,2-dichloroéthane	31,411 µmol/mol	0,037 µmol/mol	0,12 %
		Trichloroéthylène	30,478 µmol/mol	0,035 µmol/mol	0,11 %
		Tétrachloroéthylène	31,403 µmol/mol	0,035 µmol/mol	0,11 %
21/02/2005	COV 0002 (Mélange gazeux intermédiaire)	Benzène	1,208 µmol/mol	0,012 µmol/mol	0,99 %
		Styrène	1,200 µmol/mol	0,012 µmol/mol	1,00 %
		Dichlorométhane	1,162 µmol/mol	0,012 µmol/mol	1,03 %
		1,2-dichloroéthane	1,212 µmol/mol	0,012 µmol/mol	0,99 %
		Trichloroéthylène	1,176 µmol/mol	0,012 µmol/mol	1,02 %
		Tétrachloroéthylène	1,212 µmol/mol	0,012 µmol/mol	0,99 %
15/09/2005	COV 0005	Benzène	23,57 nmol/mol	0,41 nmol/mol	1,74 %
		Styrène	23,42 nmol/mol	0,41 nmol/mol	1,75 %
		Dichlorométhane	22,66 nmol/mol	0,40 nmol/mol	1,77 %
		1,2-dichloroéthane	23,64 nmol/mol	0,41 nmol/mol	1,73 %
		Trichloroéthylène	22,94 nmol/mol	0,40 nmol/mol	1,74 %
		Tétrachloroéthylène	23,64 nmol/mol	0,41 nmol/mol	1,73 %

Tableau 1 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de COV toxiques dans l'azote (COV 0005)

2.6.2. Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0006 à environ 20 nmol/mol

La préparation du mélange gazeux COV 0006 à environ 20 nmol/mol a nécessité la préparation d'un mélange liquide et de 2 mélanges gazeux intermédiaires, ce qui a conduit à une fabrication en 4 étapes qui sont les suivantes :

- ✓ Préparation d'un mélange liquide COVliq 0002 contenant les 6 COV toxiques,
- ✓ Préparation d'un mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0003 à environ 30 µmol/mol à partir du mélange liquide COVliq 0002 et d'azote pur,

- ✓ Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0003 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0004 à environ 1 µmol/mol,
- ✓ Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0004 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0006 à environ 20 nmol/mol.

Les différentes étapes de cette préparation ainsi que les concentrations et les incertitudes élargies associées sont reportées dans le tableau ci-après.

Date de préparation	Référence	Composé	Concentration gravimétrique	Incertitude élargie	Incertitude élargie relative
23/02/2005	COVliq 0002 Mélange liquide	Benzène	167717 µmol/mol	70 µmol/mol	0,04 %
		Styrène	163617 µmol/mol	64 µmol/mol	0,04 %
		Dichlorométhane	163975 µmol/mol	131 µmol/mol	0,08 %
		1,2-dichloroéthane	168043 µmol/mol	66 µmol/mol	0,04 %
		Trichloroéthylène	165584 µmol/mol	61 µmol/mol	0,04 %
		Tétrachloroéthylène	166826 µmol/mol	59 µmol/mol	0,04 %
24/02/2005	COV 0003 (Mélange gazeux intermédiaire)	Benzène	26,930 µmol/mol	0,031 µmol/mol	0,12 %
		Styrène	26,272 µmol/mol	0,029 µmol/mol	0,11 %
		Dichlorométhane	26,329 µmol/mol	0,043 µmol/mol	0,16 %
		1,2-dichloroéthane	26,983 µmol/mol	0,030 µmol/mol	0,11 %
		Trichloroéthylène	26,588 µmol/mol	0,029 µmol/mol	0,11 %
		Tétrachloroéthylène	26,787 µmol/mol	0,027 µmol/mol	0,10 %
28/02/2005	COV 0004 (Mélange gazeux intermédiaire)	Benzène	1,193 µmol/mol	0,011 µmol/mol	0,92 %
		Styrène	1,164 µmol/mol	0,011 µmol/mol	0,95 %
		Dichlorométhane	1,167 µmol/mol	0,012 µmol/mol	1,03 %
		1,2-dichloroéthane	1,196 µmol/mol	0,012 µmol/mol	1,00 %
		Trichloroéthylène	1,178 µmol/mol	0,012 µmol/mol	1,02 %
		Tétrachloroéthylène	1,187 µmol/mol	0,012 µmol/mol	1,01 %
19/09/2005	COV 0006	Benzène	23,71 nmol/mol	0,42 nmol/mol	1,77 %
		Styrène	23,13 nmol/mol	0,41 nmol/mol	1,77 %
		Dichlorométhane	23,18 nmol/mol	0,41 nmol/mol	1,77 %
		1,2-dichloroéthane	23,76 nmol/mol	0,42 nmol/mol	1,77 %
		Trichloroéthylène	23,41 nmol/mol	0,41 nmol/mol	1,75 %
		Tétrachloroéthylène	23,58 nmol/mol	0,42 nmol/mol	1,78 %

Tableau 2 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de COV toxiques dans l'azote (COV 0006)

2.6.3. Préparation d'un mélange gazeux marqué COVd 0002 à environ 1 µmol/mol

Afin de mettre en œuvre la dilution isotopique, un mélange gazeux de COV toxiques marqués a été préparé par voie gravimétrique.

Chaque composé est dosé par rapport à son homologue marqué.

Le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène étant très proches chromatographiquement, le trichloroéthylène marqué servira au dosage de ces deux composés.

La préparation du mélange gazeux marqué COVd 0002 à environ 1 µmol/mol a nécessité la préparation d'un mélange liquide et d'un mélange gazeux intermédiaire, ce qui a conduit à une fabrication en 3 étapes qui sont les suivantes (cf. tableau ci-après) :

- ✓ Préparation d'un mélange liquide COVliqd 0001 contenant les 5 COV toxiques marqués,
- ✓ Préparation d'un mélange gazeux marqué COVd 0001 à environ 30 µmol/mol à partir du mélange liquide COVliqd 0001 et d'azote pur,
- ✓ Dilution gravimétrique du mélange gazeux marqué COVd 0001 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux marqué COVd 0002 à environ 1 µmol/mol.

Date de préparation	Référence	Composé	Concentration gravimétrique
14/03/2005	COVliqd 0001 Mélange liquide	Styrène*	217156 µmol/mol
		Trichloroéthylène*	256252 µmol/mol
		Dichloroéthane*	199311 µmol/mol
		Benzène*	162886 µmol/mol
		Dichlorométhane*	164396 µmol/mol
12/04/2005	COVd 0001 (Mélange gazeux intermédiaire)	Styrène*	34,00 µmol/mol
		Trichloroéthylène*	44,84 µmol/mol
		Dichloroéthane*	34,37 µmol/mol
		Benzène*	34,57 µmol/mol
		Dichlorométhane*	34,62 µmol/mol
14/04/2005	COVd 0002	Styrène*	23,71 nmol/mol
		Trichloroéthylène*	23,18 nmol/mol
		Dichloroéthane*	23,76 nmol/mol
		Benzène*	23,41 nmol/mol
		Dichlorométhane*	23,58 nmol/mol

Tableau 3 : Préparation du mélange gazeux marqué de COV toxiques dans l'azote (COVd 0002)

NB : Les essais réalisés ne nécessitaient pas d'estimer les incertitudes sur les concentrations des composés marqués.

3. MISE EN ŒUVRE DE LA DILUTION ISOTOPIQUE / CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE

3.1. OBJECTIF

L'objectif est de développer une méthode permettant de valider la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques « intermédiaires » de COV toxiques à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$ qui interviennent dans la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques à 20 nmol/mol (cf. 2.6.1. et 2.6.2.).

3.2. PRINCIPE

Les essais ont consisté à mettre au point une méthode de validation en se basant sur la dilution isotopique / chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Le principe de la dilution isotopique est d'ajouter à l'échantillon une quantité connue du composé recherché sous forme marqué. L'intérêt principal est que le composé marqué présente des propriétés chimiques proches du composé étudié et que cette méthode est primaire.

Lors de ces essais, un mélange gazeux contenant le composé recherché et son homologue marqué va être réalisé, puis l'analyse se fera par thermodésorption, chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (DI/GC-MS). La concentration analytique sera alors comparée à la concentration gravimétrique.

3.3. PREPARATION DU MELANGE GAZEUX DES COMPOSES A DOSER

3.3.1. Description du système de génération du mélange gazeux contenant les composés recherchés et leurs homologues marqués

Une étape importante de la dilution isotopique est la préparation du mélange gazeux contenant le composé recherché et son homologue marqué.

Pour ce faire, des systèmes de régulation de débit massique (RDM) étalonnés au préalable par le LNE ont été utilisés.

Le mélange gazeux est ensuite réalisé dans une chambre comme le présente le schéma fluidique ci-dessous.

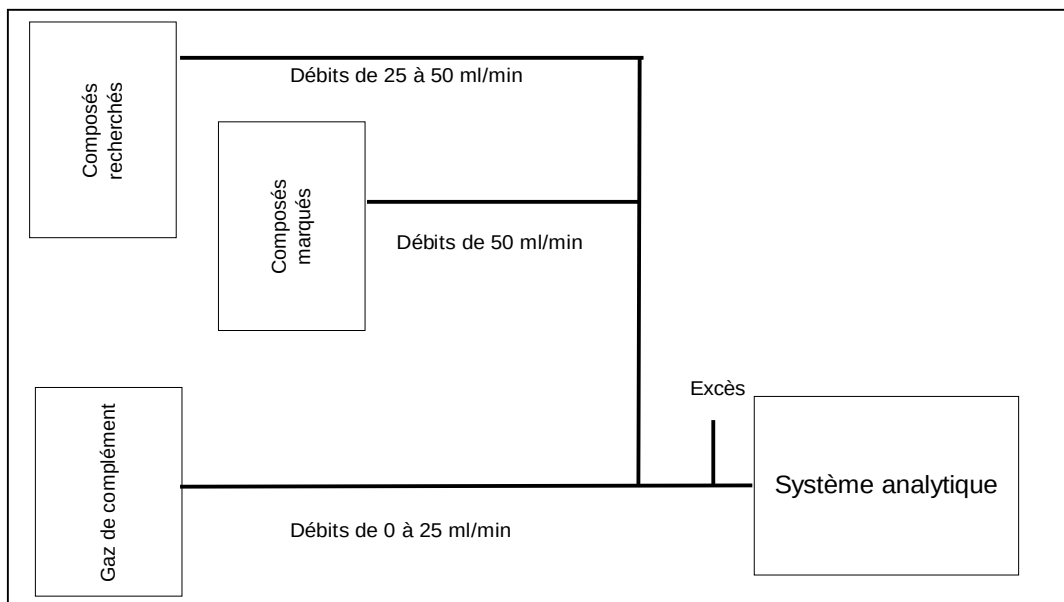


Figure 2 : Schéma fluidique du système de génération du mélange gazeux contenant le composé recherché et son homologue marqué

3.3.2. Vérification de la linéarité du système de génération

Pour vérifier la linéarité du système de génération, on a fait varier les débits des bouteilles contenant les composés recherchés, leurs homologues marqués et le gaz de complément pour obtenir des mélanges gazeux ayant des concentrations différentes comprises entre 3 $\mu\text{mol/mol}$ et 0,5 $\mu\text{mol/mol}$.

Les mélanges gazeux ainsi obtenus ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Pour chaque COV toxique, l'équation de la courbe de réponse du rapport des aires des composés recherchés sur leurs homologues marqués en fonction du rapport des concentrations a été déterminée.

Un exemple d'une courbe de réponse obtenue pour le dichlorométhane est donné sur la figure ci-après.

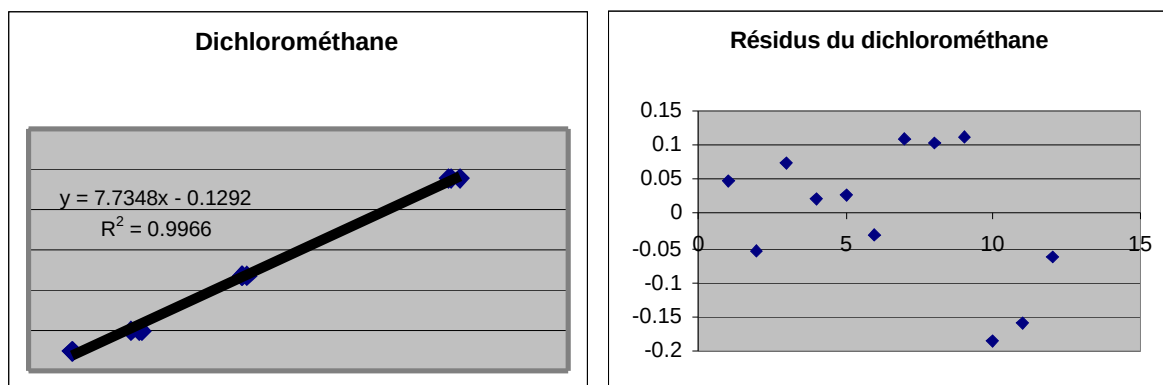


Figure 3 : Courbe de réponse du dichlorométhane et résidus du modèle linéaire

Pour le dichlorométhane, le coefficient de corrélation est de 0,998 et les résidus, proches du zéro, sont distribués de manière aléatoire autour de cette valeur.

Par conséquent, pour le dichlorométhane, la réponse instrumentale est bien proportionnelle à la quantité injectée.

Des résultats similaires ont été obtenus pour les 5 autres COV toxiques.

Ces essais permettent donc de conclure que le système de génération est linéaire pour l'ensemble des COV toxiques.

3.4. OPTIMISATION DE LA METHODE CHROMATOGRAPHIQUE

La méthode chromatographique a été optimisée, ce qui conduit à la programmation du four suivante :

- ✓ Chauffage à 30°C,
- ✓ Chauffage de 5°C/min jusqu'à 110°C.

Sur le chromatogramme ci-après, les composés recherchés et leurs homologues marqués ne sont pas séparés. Il sera donc nécessaire de déterminer les ions spécifiques.

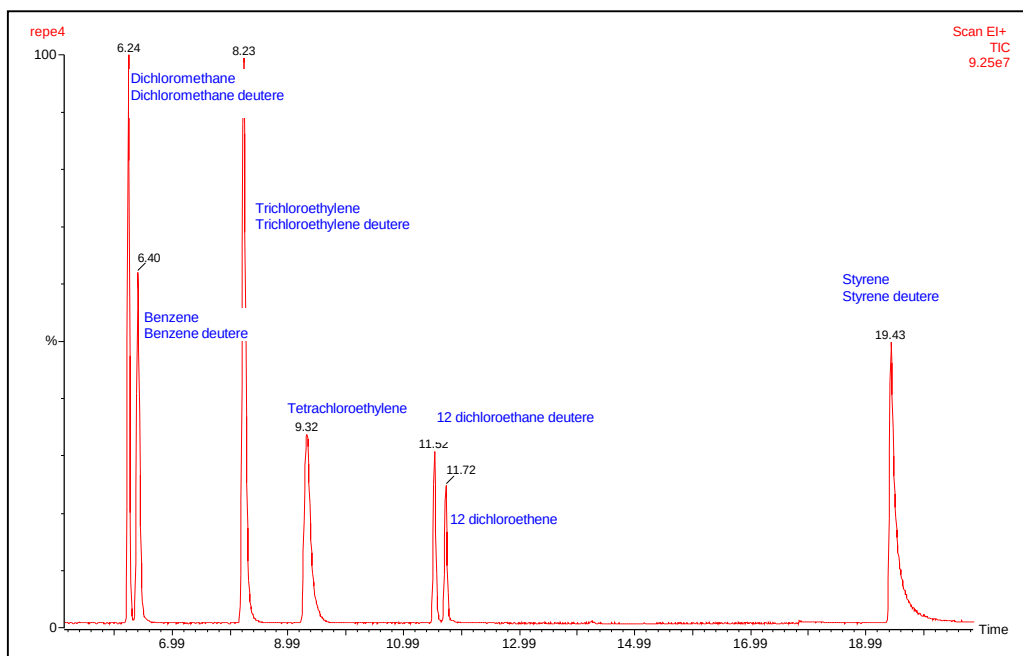


Figure 4 : Chromatogramme du mélange gazeux des composés organiques volatils recherchés et de leurs homologues marqués

3.5. MISE EN PLACE DE LA DILUTION ISOTOPIQUE

3.5.1. Mode opératoire

✓ Etape 1

Le **mélange gazeux pris comme référence** est généré par voie dynamique à partir du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0004 et du mélange gazeux marqué COVD 0002 en utilisant le système décrit sur la figure n °2.

Il est ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

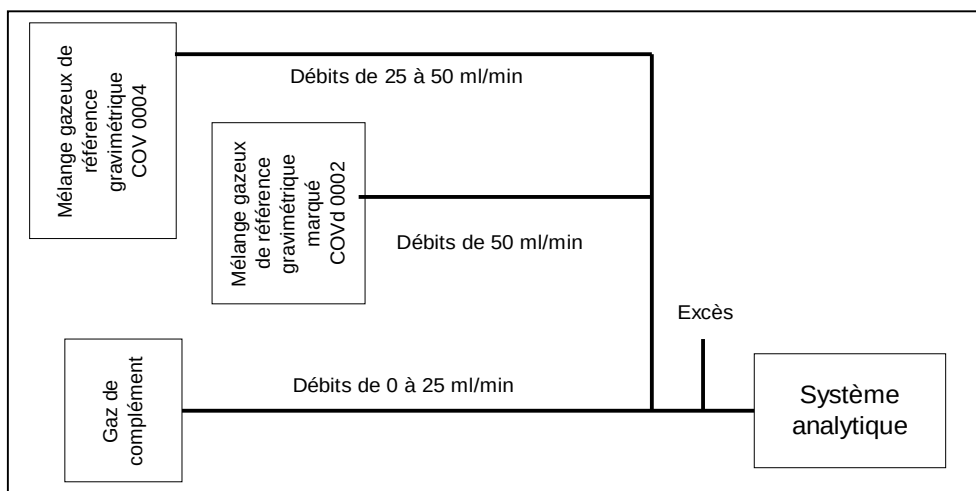


Figure 5 : Génération du mélange gazeux considéré comme référence à partir du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0004

✓ Etape 2

Puis, avec le même système de génération que précédemment, le **mélange gazeux à titrer** est généré à partir du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0002 et du mélange gazeux marqué COVD 0002 comme décrit sur la figure ci-après.

Il est ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

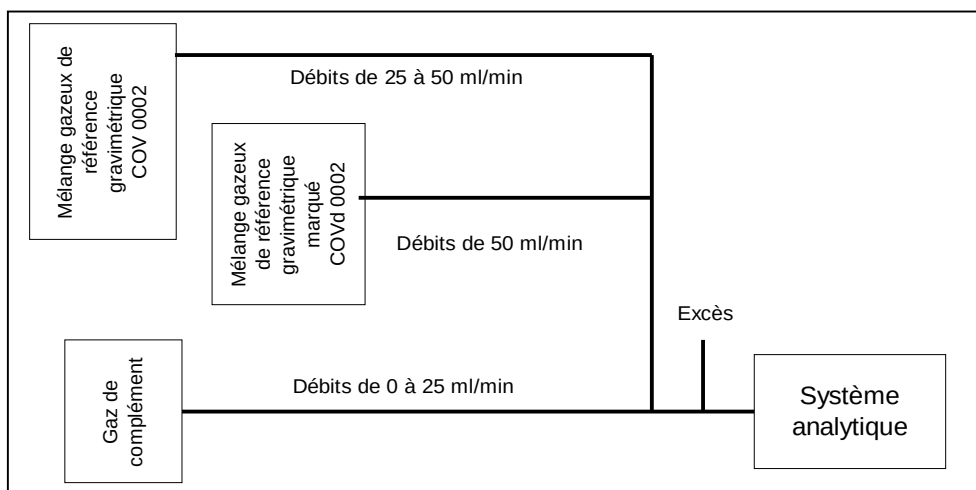


Figure 6 : Génération du mélange gazeux COV 0002 à titrer à partir du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0002

3.5.2. Calcul de la concentration

La concentration de chaque COV toxique est calculée en utilisant la formule ci-dessous :

$$C_{Echantillon} = C_{Etalon} \times \frac{D_{Etalon} \times D_{Echantillon}^*}{D_{Echantillon} \times D_{Etalon}^*} \times \frac{R_{Echantillon}}{R_{Etalon}}$$

Avec :

- $C_{Echantillon}$ la concentration du COV toxique X dans le mélange gazeux à titrer (COV 0002),
- C_{Etalon} la concentration du COV toxique X dans le mélange gazeux de référence (COV 0004),
- $D_{Echantillon}$ le débit de la bouteille contenant le mélange gazeux à titrer (COV 0002) dans l'étape 2,
- D_{Etalon} le débit de la bouteille contenant le mélange gazeux de référence (COV 0004) dans l'étape 1,
- $D_{Echantillon}^*$ le débit de la bouteille contenant le mélange gazeux marqué COVd 0002 dans l'étape 2,
- D_{Etalon}^* le débit de la bouteille contenant le mélange gazeux marqué COVd 0002 dans l'étape 1,
- $R_{Echantillon}$ le rapport de l'aire du COV toxique X recherché et de l'aire du COV toxique X marqué dans le cas du mélange gazeux à titrer (COV 0002) (étape 2),
- R_{Etalon} le rapport de l'aire du COV toxique X recherché et de l'aire du COV toxique X marqué dans le cas du mélange gazeux de référence (COV 0004) (étape 1).

3.6. RESULTATS OBTENUS

3.6.1. Résultats obtenus avec une trap en tenax

3.6.1.1. Comparaison des concentrations gravimétriques et analytiques

Les concentrations obtenues par l'analyse en DI/GC-MS sont comparées aux concentrations gravimétriques pour chaque COV toxique du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0002.

Composés	Valeurs analytiques		Valeurs gravimétriques		Ecart relatif absolu (%)
	Concentration (μmol/mol)	Incertitude relative (%)	Concentration (μmol/mol)	Incertitude relative (%)	
Dichlorométhane	1,22	6,3	1,162	1,03	4,99
Benzène	1,18	5,0	1,208	0,99	2,32
Trichloroéthylène	1,22	5,5	1,176	1,02	3,74
Tétrachloroéthylène	1,21	4,6	1,212	0,99	0,17
1-2 Dichloroéthane	1,22	4,6	1,212	0,99	0,66
Styrène	1,19	4,9	1,200	1,00	0,83

Tableau 4 : Comparaison des concentrations gravimétriques et analytiques pour chaque COV toxique du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0002 (trap en tenax)

Les résultats montrent des écarts entre les concentrations gravimétriques et analytiques compris entre 2 et 5 % pour les composés légers tels que le dichlorométhane, le benzène et le trichloroéthylène. Par contre, pour les composés les plus lourds, ces écarts sont inférieurs à 1 %.

Toutefois, au vu des incertitudes, il est important de noter que les concentrations gravimétriques et analytiques ne sont pas significativement différentes comme l'illustrent les diagrammes ci-après.

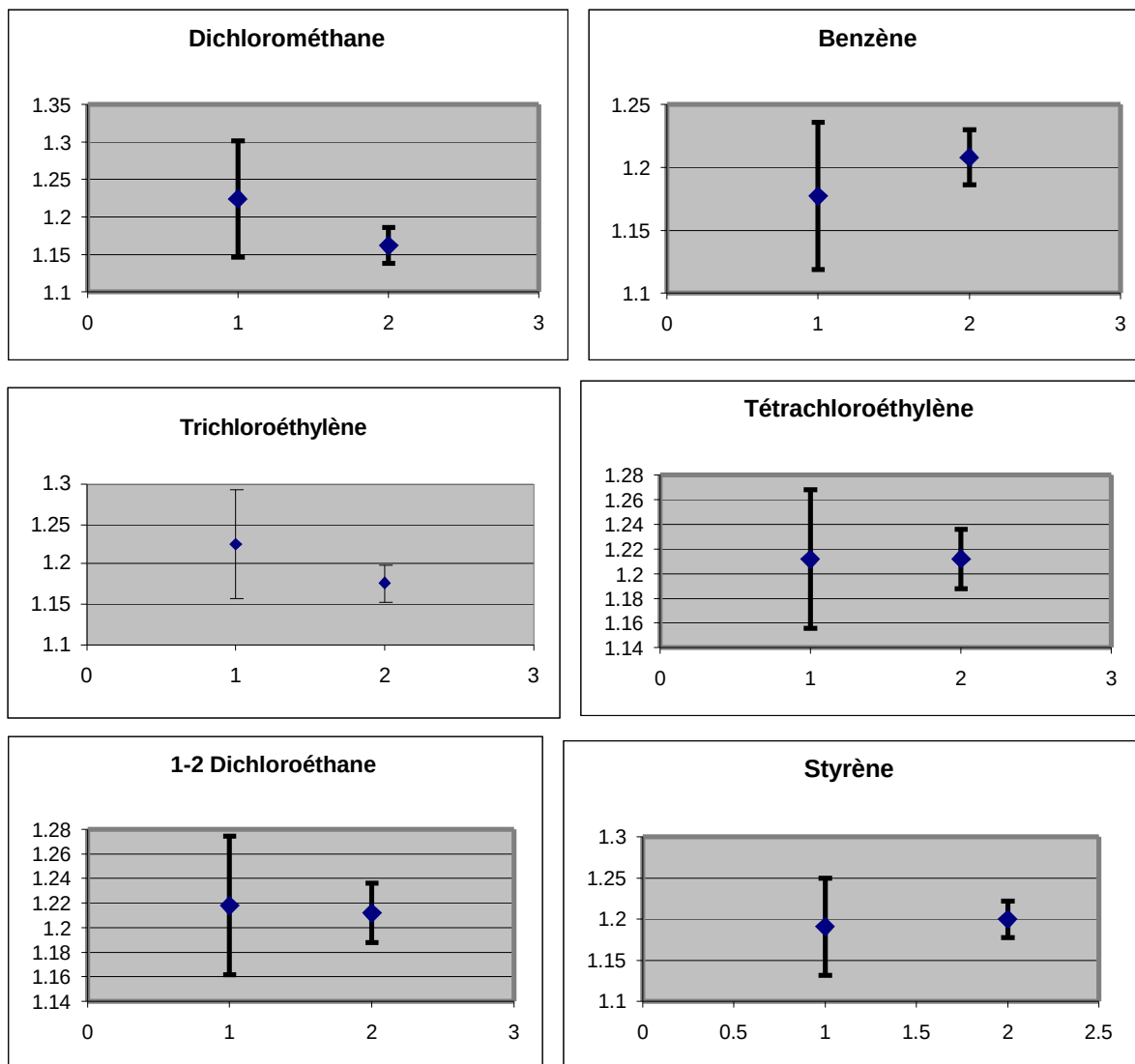


Figure 5 : Comparaison des concentrations analytiques (point 1) et gravimétriques (point 2) avec leurs intervalles de confiance (trap en tenax)

En effet, ces diagrammes montrent que les intervalles de confiance se chevauchent, ce qui se traduit par le fait que les concentrations gravimétriques et analytiques ne sont pas significativement différentes pour l'ensemble des COV toxiques étudiés.

3.6.1.2. Interprétation des résultats obtenus

Afin de cibler les éléments à améliorer pour diminuer les différences entre les concentrations gravimétriques et analytiques, une évaluation des incertitudes a été réalisée.

Cette évaluation montre, dans le schéma ci-après, que la source principale de l'incertitude analytique provient des mesures des rapports des aires entre la molécule recherchée et la molécule marquée, ce qui se traduit par des incertitudes sur les rapports $R_{\text{Echantillon}}$ et R_{Etalon} largement majoritaires.

Par contre, les incertitudes sur les débits ne sont pas limitantes pour cette analyse.

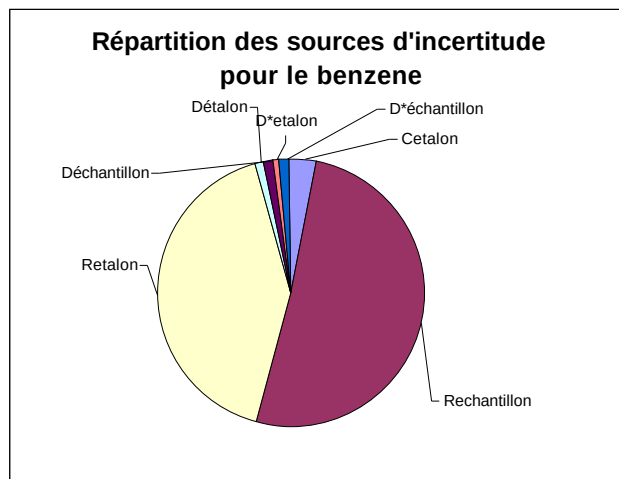


Figure 6 : Répartition des sources d'incertitude pour le benzène (trap en tenax)

Pour améliorer les résultats, il faut donc diminuer l'incertitude sur les rapports $R_{\text{Echantillon}}$ et R_{Etalon} .

Toutefois, il est nécessaire de savoir si ces incertitudes et différences importantes sont dues à la répétabilité de la thermodésorption ou de la spectrométrie de masse.

Etant donné que les différences sur les composés les plus lourds (styrène, tétrachloroéthylène et 1,2-dichloroéthane) sont inférieures à 1%, les différences importantes pour les composés légers proviendraient plutôt de la thermodésorption. Un des éléments qui serait susceptible d'améliorer ces résultats est le changement de trap au niveau du thermodésorbiteur.

3.6.2. Résultats obtenus avec une trap multi-lits

La trap multi-lits est constituée de plusieurs adsorbants. Elle présente l'avantage d'avoir des adsorbants, à priori, plus spécifiques pour chacun des COV toxiques.

3.6.2.1. Comparaison des concentrations gravimétriques et analytiques

Les concentrations obtenues par l'analyse en DI/GC-MS sont comparées aux concentrations gravimétriques pour chaque COV toxique du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0002.

Composés	Concentration analytique (μmol/mol)	Concentration gravimétrique (μmol/mol)	Ecart relatif absolu (%)
Dichlorométhane	1,15	1,162	1,0
Benzène	1,22	1,208	1,0
Trichloroéthylène	1,23	1,176	4,6
Tétrachloroéthylène	1,13	1,212	6,8
1-2 Dichloroéthane	1,20	1,212	1,0
Styrène	1,15	1,200	4,2

Tableau 5 : Comparaison des concentrations gravimétriques et analytiques pour chaque COV toxique du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0002 (Trap multi-lits)

Les écarts obtenus entre les concentrations gravimétriques et analytiques en utilisant la trap multi-lits sont inférieurs à 1% pour les composés les plus légers tels que le dichlorométhane et le benzène.

Par contre, pour le trichloroéthylène, les résultats n'ont pas pu être améliorés et pour le tétrachloroéthylène et le styrène, les résultats ont été dégradés.

3.6.2.2. Interprétation des résultats obtenus

L'évaluation des incertitudes montre, comme précédemment, que la source principale d'incertitude provient des mesures des rapports des aires entre la molécule recherchée et la molécule marquée.

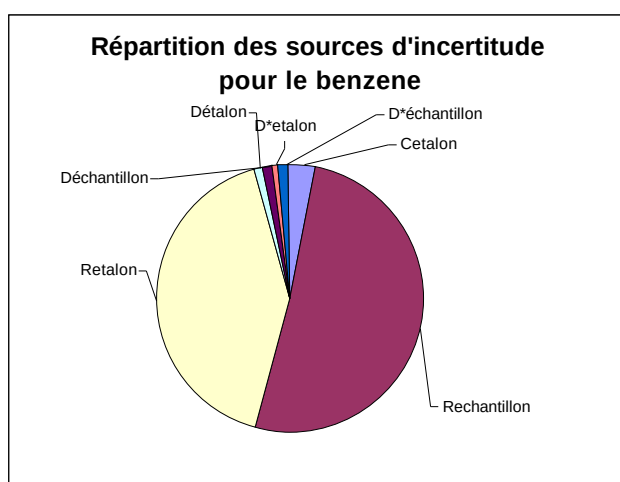


Figure 7 : Répartition des sources d'incertitude pour le benzène (trap multi-lits)

3.7. CONCLUSIONS

Pour les mélanges gazeux de référence gravimétriques de COV toxiques à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$, la mise en œuvre de la méthode de dilution isotopique / chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse conduit à des écarts entre les concentrations analytiques et gravimétriques :

- ✓ Compris entre 0,2 et 0,9 % pour le tétrachloroéthylène, le 1-2 dichloroéthane et le styrène, en utilisant une trap en tenax,
- ✓ De l'ordre de 1 % pour le dichlorométhane et le benzène en utilisant une trap multi-lits,
- ✓ De l'ordre de 4 à 5 % pour le trichloroéthylène que ce soit avec la trap en tenax ou la trap multi-lits.

Les incertitudes élargies sur les concentrations analytiques sont de l'ordre de 6 %, ce qui est relativement important : la source majoritaire d'incertitude provient des mesures des rapports des aires entre la molécule recherchée et la molécule marquée.

Par conséquent, pour l'instant, en raison des incertitudes élevées sur les concentrations analytiques, la méthode de dilution isotopique / chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse nécessite des développements ultérieurs pour pouvoir être utilisée dans le cadre de la validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques « intermédiaires » de COV toxiques à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$ qui interviennent dans la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques à 20 nmol/mol .

Il a donc été décidé de développer une autre méthode d'analyse des mélanges gazeux de référence gravimétriques de COV toxiques à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$ en mettant en œuvre la chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID).

4. MISE EN ŒUVRE DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A UN DETECTEUR A IONISATION DE FLAMME (FID)

4.1. OBJECTIF

Dans le but de valider la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques, l'objectif est de développer une méthode permettant d'analyser :

- ✓ les mélanges gazeux de référence gravimétriques « intermédiaires » de COV toxiques à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$, qui interviennent dans la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques à 20 nmol/mol (cf. 2.6.1. et 2.6.2.), puisque la dilution isotopique / chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse n'était pas totalement adaptée à ces analyses,
- ✓ les mélanges gazeux de référence gravimétriques de COV toxiques à environ 20 nmol/mol.

Une fois développée, cette méthode pourra être mise en œuvre pour raccorder les mélanges gazeux de COV toxiques des réseaux de mesure en utilisant directement les mélanges gazeux de référence gravimétriques de COV toxiques à environ 20 nmol/mol comme étalons de référence.

4.2. PRINCIPE

Un mélange gazeux de référence est analysé pour effectuer l'étalonnage d'un chromatographe en phase gazeuse pour les différents composés.
Le mélange gazeux à titrer est ensuite injecté dans le chromatographe étalonné.
Les concentrations du mélange gazeux à titrer sont calculées à partir des surfaces des pics chromatographiques.

4.3. MISE EN ŒUVRE DU CHROMATOGRAPHE

4.3.1. Description

L'appareillage utilisé est un chromatographe "varian 3800" (CHR 0008) de la société VARIAN muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'un piège froid (adsorbant : Tenax GR, CAR B, CS III).

Le gaz vecteur est de l'hélium de pureté supérieure à 99,9995 %.

Le détecteur à ionisation de flamme est alimenté par de l'air (99,9997 %) et de l'hydrogène (99,999 %). Un make-up est assuré par de l'azote de pureté supérieure à 99,9999 %.

La colonne utilisée est une colonne capillaire CP-SIL 5CB WCOT Fused Silica, de longueur 30 m, de diamètre intérieur 0,32 mm et d'épaisseur de phase 5 μm .

4.3.2. Fonctionnement

Le principe de fonctionnement du chromatographe "varian 3800" est schématisé sur la figure ci-après.

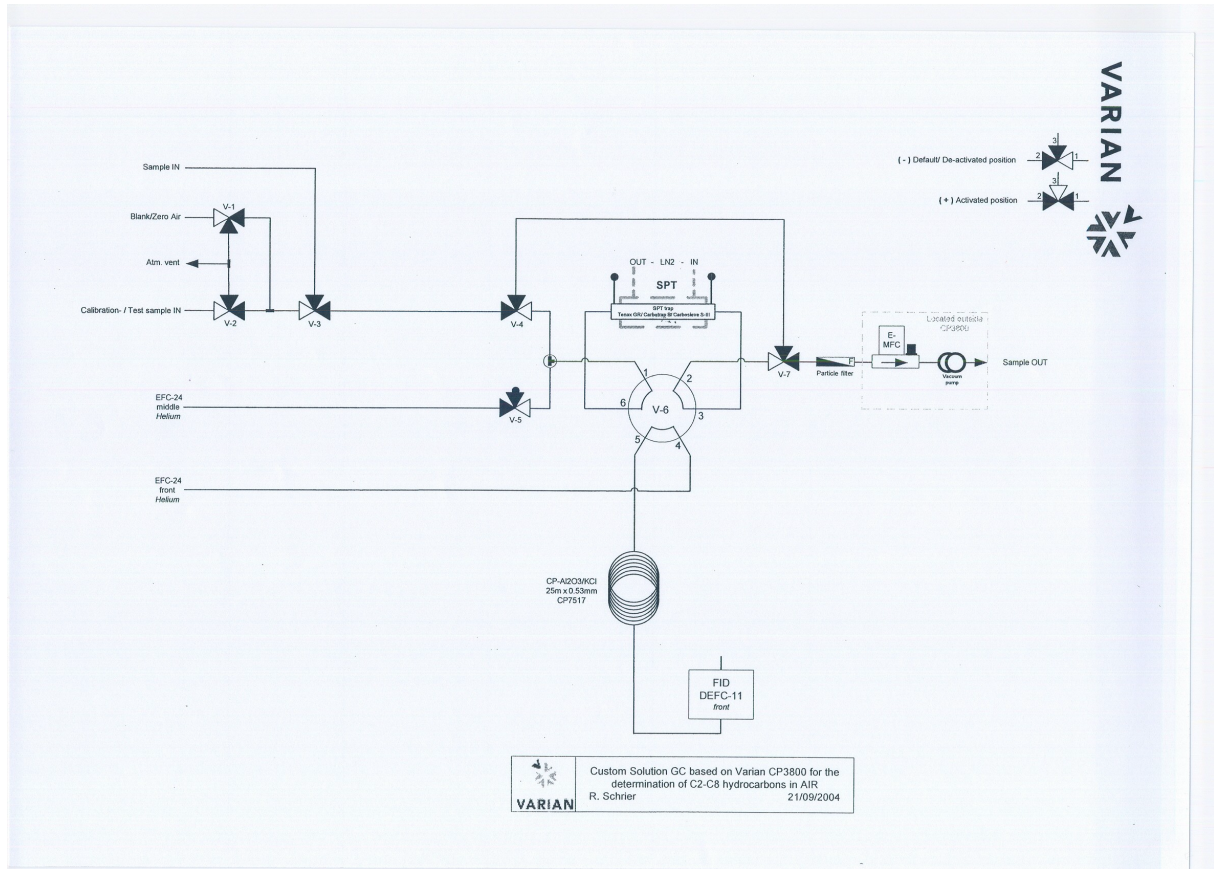


Figure 8 : Schéma du principe de fonctionnement du chromatographe "varian 3800" (VARIAN)

4.4. MISE AU POINT DE LA METHODE D'ANALYSE

Après avoir déterminé le type de piège et de colonne à utiliser (cf. paragraphe 4.3.1.), la première phase a consisté à définir les conditions opératoires de la méthode d'analyse des COV toxiques et à programmer les différentes étapes pour obtenir une bonne séparation des 6 composés.

La méthode d'analyse dont les principales étapes sont résumées dans les paragraphes ci-après a été enregistrée sous l'intitulé « COV2 ».

4.4.1. Prélèvement

L'échantillon est prélevé à un débit de 10 ml/min grâce à un débitmètre massique pendant 5 minutes : la pression est régulée en sortie à 1050 mbar.

4.4.2. Adsorbant/piège froid

L'adsorbant est un tube rempli de Tenax GR, CAR B, CS III utilisé pour piéger les différents composés.

Pendant la phase de prélèvement de l'échantillon (5 minutes), l'adsorbant est maintenu à une température de -20°C afin de faciliter la fixation des molécules contenues dans l'échantillon.

4.4.3. Désorption et injection

Le piège froid est chauffé rapidement de -20 à +200 °C et maintenu à cette température pendant 3,90 minutes. Les composés sont libérés du piège par la montée rapide en température, puis entraînés en tête de colonne.

4.4.4. Programmation en température du four

La programmation en température du four à partir de l'injection est la suivante :

- ✓ 30°C pendant 12 minutes,
- ✓ 20°C/min jusqu'à 150°C,
- ✓ 150°C pendant 5 minutes.

4.4.5. Détection

Le détecteur est maintenu à une température de 150°C et la flamme alimentée par de l'air et de l'hydrogène.

4.5. ETUDE DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES A 1 µMOL/MOL

4.5.1. Estimation de la répétabilité de la méthode d'analyse COV2

4.5.1.1. Mode opératoire

Tout d'abord, la répétabilité de la méthode d'analyse COV2 a été estimée pour chaque COV toxique en injectant 10 fois de suite le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0004.

4.5.1.2. Résultats obtenus

Les résultats bruts obtenus pour chaque COV toxique sont représentés sur la figure ci-après.

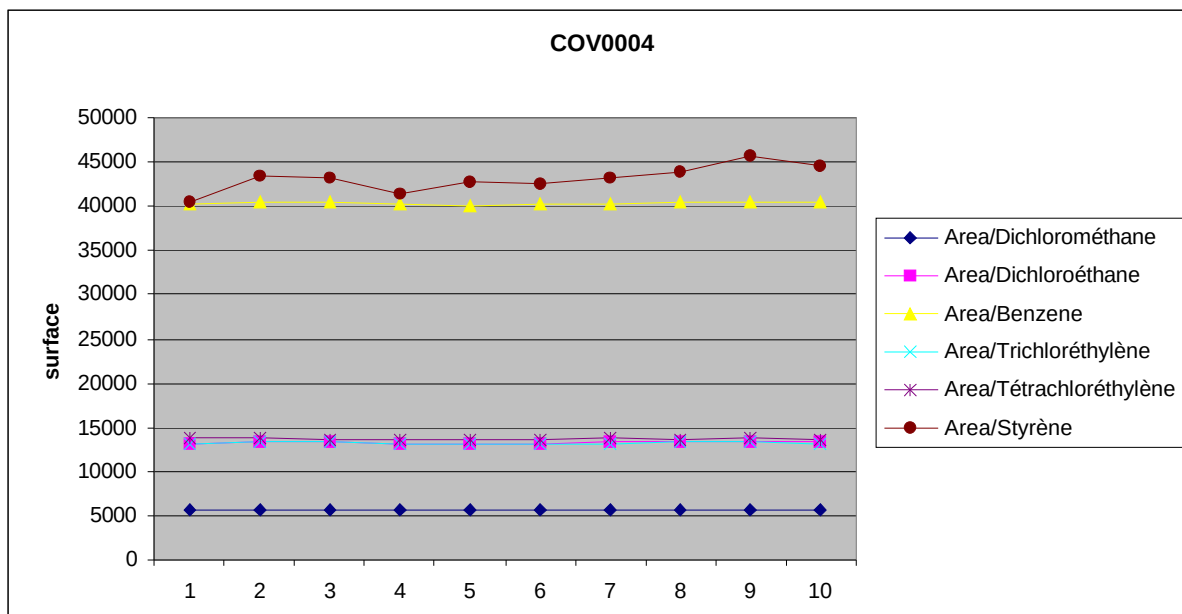


Figure 9 : Essais de répétabilité (méthode d'analyse COV2)

Ces résultats ont été ensuite moyennés et les écarts-types sur les moyennes ont été calculés (cf. tableau ci-après).

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloroéthylène	Tétrachloroéthylène	Styrène
Moyenne des surfaces	5613,18	13242,73	40354,96	13209,64	13645,48	43117,49
Ecart-type des surfaces	12,54	87,37	130,52	43,49	94,70	1477,55
Ecart-type relatif (%)	0,22	0,66	0,32	0,33	0,69	3,43

Tableau 6 : Estimation de la répétabilité de la méthode COV2

Les résultats montrent que la surface du styrène a tendance à augmenter au cours du temps, ce qui conduit à un écart-type relatif beaucoup plus important pour le styrène que pour les autres composés.

Par conséquent, pour essayer d'améliorer ce résultat, la méthode d'analyse COV2 a été modifiée.

4.5.1.3. Conclusion

La modification effectuée sur la méthode d'analyse COV2 a uniquement porté sur l'étape de désorption (cf. 4.4.3.).

En effet, elle a consisté à chauffer rapidement le piège froid de -20 à +150 °C qui est ensuite maintenu à cette température pendant 1,40 minutes. Puis, un backflush à 200°C est réalisé durant 2,50 minutes.

La nouvelle méthode d'analyse a été enregistrée sous l'intitulé « COV3 ».

4.5.2. Estimation de la répétabilité de la méthode d'analyse COV3

4.5.2.1. Mode opératoire

Après modification, la répétabilité de la nouvelle méthode d'analyse « COV3 » a été estimée pour chaque COV toxique en injectant à nouveau 10 fois de suite le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0004.

4.5.2.2. Résultats obtenus

Les résultats bruts obtenus pour chaque COV toxique sont représentés sur la figure ci-après.

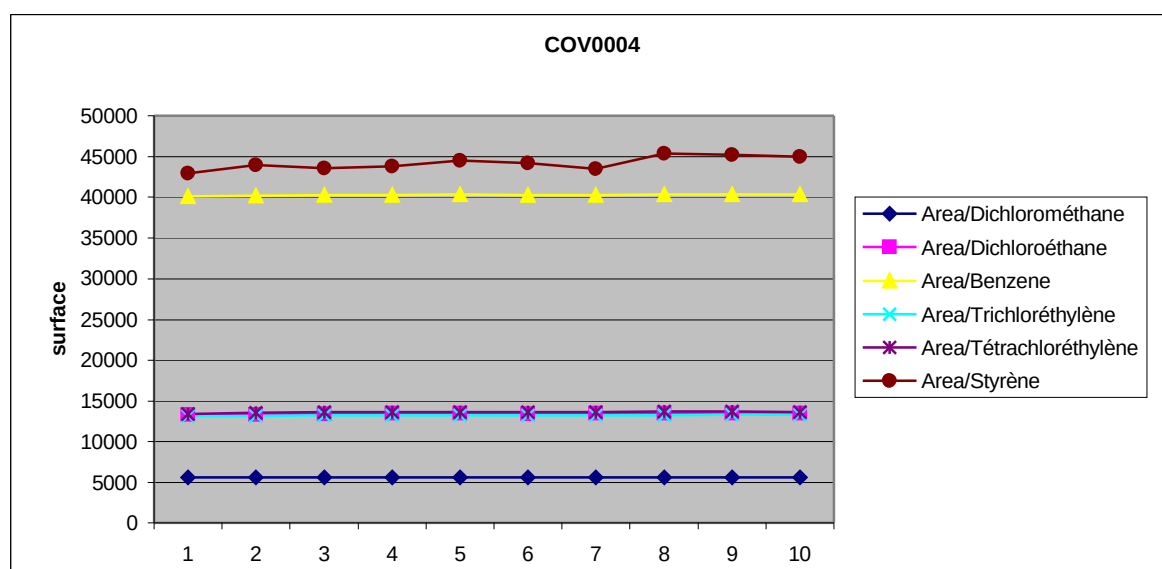


Figure 10 : Essais de répétabilité (méthode d'analyse COV3)

Ces résultats ont été ensuite moyennés et les écarts-types sur les moyennes ont été calculés (cf. tableau ci-après).

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloroéthylène	Tétrachloroéthylène	Styrène
Moyenne des surfaces	5589,35	13420,72	40234,28	13236,77	13605,33	44184,95
Ecart-type des surfaces	10,36	66,34	91,43	35,91	94,17	800,18
Ecart-type relatif (%)	0,19	0,49	0,23	0,27	0,69	1,81

Tableau 7 : Estimation de la répétabilité de la méthode COV3

Les résultats montrent que la modification des paramètres de désorption a permis de diminuer de moitié l'écart-type relatif de répétabilité pour le styrène (de 3,5 % à 1,8 %).

Par contre, pour les autres COV toxiques, la répétabilité reste identique à celle estimée dans la méthode d'analyse « COV2 ».

4.5.2.3. Conclusion

La modification apportée à la méthode d'analyse a permis de diminuer de façon significative l'écart-type relatif de répétabilité pour le styrène (de l'ordre de 2 %) : toutefois, celui-ci restait tout de même élevé par rapport à ceux des autres COV toxiques.

Par conséquent, il a été décidé de modifier certains paramètres afin d'optimiser la méthode d'analyse COV3 et de la rendre plus répétable notamment pour le styrène.

4.5.3. Optimisation de la méthode d'analyse COV3

4.5.3.1. Schéma du montage

Le montage utilisé pour réaliser les essais est schématisé ci-après.

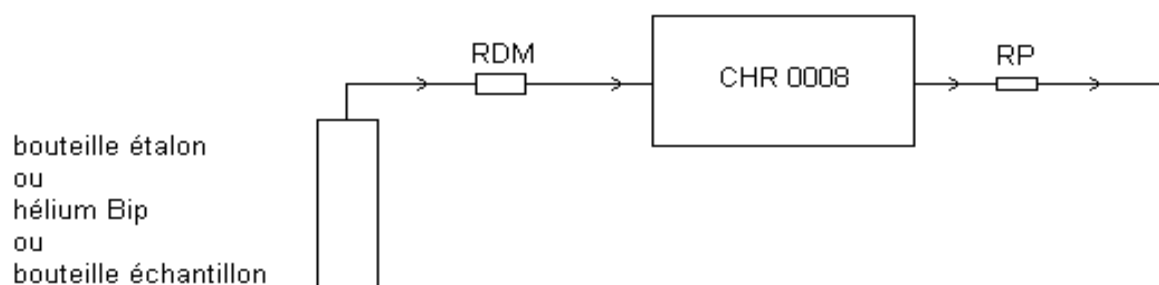


Figure 11 : Schéma du montage

RDM : Régulateur de débit massique de 100ml/min
RP : Régulateur de pression
CHR 0008 : Chromatographe 3800 (Varian)

4.5.3.2. Mode opératoire

Les essais ont été réalisés en analysant les deux mélanges gazeux COV 0002 et COV 0004 à environ 1 µmol/mol suivant le mode opératoire décrit ci-après :

- ✓ 8 injections du premier mélange gazeux et détermination de la moyenne des surfaces sur les 5 ou 6 derniers chromatogrammes ;
- ✓ 8 injections du deuxième mélange gazeux et détermination de la moyenne des surfaces sur les 5 ou 6 derniers chromatogrammes.

Un exemple de chromatogramme est donné en annexe 2.

4.5.3.3. Résultats obtenus

✓ Première série d'essais

Les résultats bruts obtenus pour chaque mélange gazeux de référence gravimétrique sont donnés dans les tableaux ci-après.

Mélange gazeux COV 0002

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloroéthylène	Tétrachloroéthylène	Styrène
Moyenne des surfaces	5431,28	12906,5	38256,74	12299,02	12318,66	37023,62
Ecart-type des surfaces	51,29	183,72	580,43	193,73	212,88	1633,80
Ecart-type relatif (%)	0,94	1,42	1,52	1,58	1,73	4,41

Mélange gazeux COV 0004

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloroéthylène	Tétrachloroéthylène	Styrène
Moyenne des surfaces	5580,67	13453,94	40157,27	13194,24	13535,33	44516,13
Ecart-type des surfaces	9,29	36,58	123,11	69,32	117,62	550,09
Ecart-type relatif (%)	0,17	0,27	0,31	0,53	0,87	1,24

Tableau 8 : Optimisation de la méthode COV3 – 1^{ère} série d'essais

Ces premiers résultats montrent un problème de stabilisation des surfaces chromatographiques pour le mélange gazeux COV 0002.

Après analyse du processus de mesure, un doute est émis sur le mano-détendeur installé sur la bouteille.

En effet, il se peut que le mano-détendeur n'ait pas été suffisamment purgé. Par conséquent, une deuxième série de mesures est effectuée après avoir purgé plusieurs fois le mano-détendeur.

✓ Deuxième série d'essais

Les résultats bruts obtenus pour chaque mélange gazeux de référence gravimétrique sont donnés dans les tableaux ci-après.

Mélange gazeux COV 0002

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloroéthylène	Tétrachloroéthylène	Styrène
Moyenne des surfaces	5444,71	13015,24	38776,13	12549,84	12574,30	37785,49
Ecart-type des surfaces	40,16	160,90	427,88	136,77	167,71	1082,47
Ecart-type relatif (%)	0,74	1,24	1,10	1,09	1,33	2,86

Mélange gazeux COV 0004

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloroéthylène	Tétrachloroéthylène	Styrène
Moyenne des surfaces	5571,57	13468,7	40201,98	13231,98	13621,25	43728,6
Ecart-type des surfaces	8,95	39,41	73,87	27,21	45,15	518,94
Ecart-type relatif (%)	0,16	0,29	0,18	0,21	0,33	1,19

Tableau 9 : Optimisation de la méthode COV3 – 2^{ème} série d'essais (après plusieurs purges du mano-détendeur)

Les résultats montrent qu'après plusieurs séries de purge du mano-détendeur, la stabilité des mesures est légèrement améliorée pour le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0002 notamment pour le styrène. Toutefois, le mano-détendeur est à nouveau mis en doute : en effet, il était possible qu'il présente des fuites.

Par conséquent, il est décidé de réaliser une troisième série de mesures en remplaçant le mano-détendeur par un autre mano-détendeur.

✓ Troisième série d'essais

Les résultats bruts obtenus pour chaque mélange gazeux de référence gravimétrique sont donnés dans les tableaux ci-après.

Mélange gazeux COV 0002

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloroéthylène	Tétrachloroéthylène	Styrène
Moyenne des surfaces	5519,92	13562,50	40391,90	13161,52	13649,12	43837,60
Ecart-type des surfaces	6,42	37,45	79,63	37,45	63,52	289,69
Ecart-type relatif (%)	0,12	0,28	0,20	0,28	0,47	0,66

Mélange gazeux COV 0004

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloroéthylène	Tétrachloroéthylène	Styrène
Moyenne des surfaces	5549,95	13401,27	39977,7	13132,33	13473,85	42734,93
Ecart-type des surfaces	4,20	44,92	80,31	55,97	144,34	349,32
Ecart-type relatif (%)	0,08	0,34	0,20	0,43	1,07	0,82

Tableau 10 : Optimisation de la méthode COV3 – 3^{ème} série d'essais (remplacement du mano-détendeur)

Les résultats montrent que le fait de remplacer le mano-détendeur a permis de diminuer l'écart-type relatif de répétabilité des surfaces pour le styrène dans le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0002 de façon significative (inférieur à 1 %).

De plus, les écarts-types relatifs de répétabilité des surfaces sont globalement équivalents pour les deux mélanges gazeux de référence gravimétriques COV 0002 et COV 0004.

Ces résultats étant encourageants, il est décidé de réitérer les essais dans les mêmes conditions opératoires.

✓ Quatrième série d'essais

Les résultats bruts obtenus pour chaque mélange gazeux de référence gravimétrique sont donnés dans les tableaux ci-après.

Mélange gazeux COV 0002

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloroéthylène	Tétrachloroéthylène	Styrène
Moyenne des surfaces	5505,38	13484,64	40206,38	13085,24	13540,08	43567,52
Ecart-type des surfaces	8,18	52,52	110,43	59,35	92,09	313,24
Ecart-type relatif (%)	0,15	0,39	0,27	0,45	0,68	0,72

Mélange gazeux COV 0004

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloroéthylène	Tétrachloroéthylène	Styrène
Moyenne des surfaces	5552,3	13355,76	40025,26	13156,88	13537,08	42906,16
Ecart-type des surfaces	4,49	22,75	60,30	21,71	83,44	477,87
Ecart-type relatif (%)	0,08	0,17	0,15	0,17	0,62	1,11

Tableau 11 : Optimisation de la méthode COV3 – 4^{ème} série d'essais (remplacement du mano-détendeur)

Les résultats obtenus lors de la 3^{ème} série d'essais et ceux obtenus lors de cette 4^{ème} série d'essais sont concordants entre eux.

Toutefois, certains écarts-types relatifs de répétabilité restent élevés notamment pour le styrène.

Une nouvelle hypothèse a été émise pour tenter d'expliquer ces écarts-types relatifs plus élevés.

En effet, ces résultats pourraient s'expliquer par un effet mémoire du styrène : par conséquent, un essai de « nettoyage » du système par de l'hélium bip (électrovannes, colonne...) a été effectué pour déterminer le laps de temps au bout duquel les composés sont évacués (cf. figure ci-après).

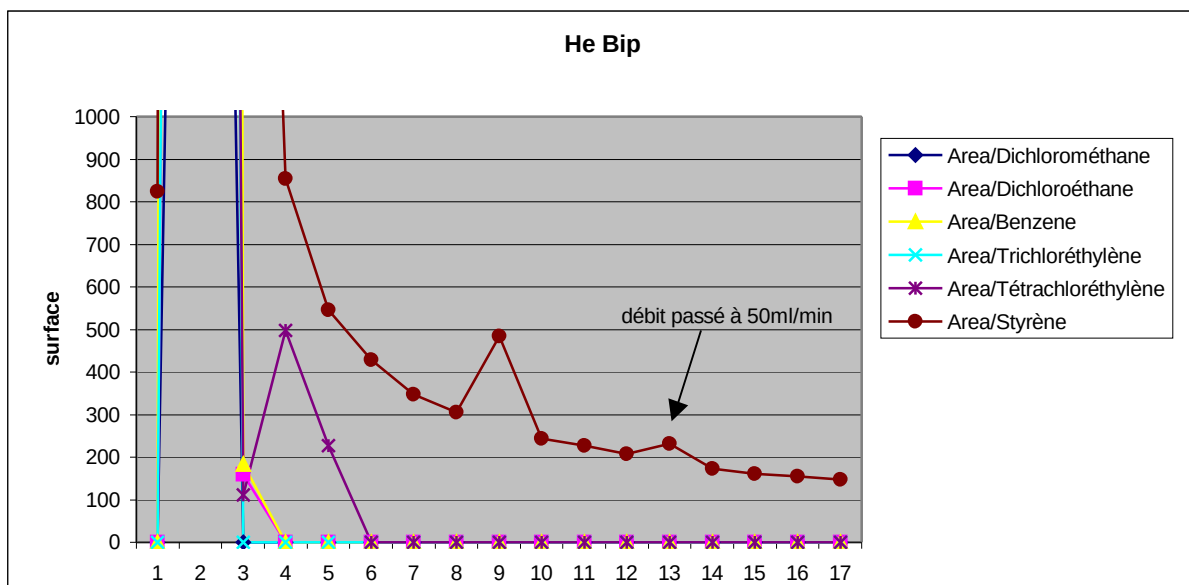


Figure 12 : Effet mémoire (Mélanges gazeux à environ 1 µmol/mol)

Les résultats montrent qu'effectivement, il est difficile d'éliminer le styrène contrairement aux autres composés et que sa surface (dite « de blanc ») n'est pas vraiment négligeable.

Ce comportement reste le même après avoir augmenté le débit de prélèvement à 50 ml/min : toutefois, à ce débit, la surface dite « de blanc » restant identique, elle aurait alors un impact moindre sur une surface d'échantillon ainsi quintuplée.

La méthode est donc de nouveau modifiée dans ce sens, à savoir en réalisant un prélèvement à un débit de 50 ml/min.

Un exemple de chromatogramme est donné en annexe 3.

✓ Cinquième série d'essais

Les résultats bruts obtenus pour chaque mélange gazeux de référence gravimétrique sont donnés dans les tableaux ci-après.

Mélange gazeux COV 0002

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloroéthylène	Tétrachloroéthylène	Styrène
Moyenne des surfaces	26776,11	66492,60	196419,73	64456,31	66516,61	223967,19
Ecart-type des surfaces	79,42	63,38	157,42	52,33	151,27	1835,35
Ecart-type relatif (%)	0,30	0,10	0,08	0,08	0,23	0,82

Mélange gazeux COV 0004

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloroéthylène	Tétrachloroéthylène	Styrène
Moyenne des surfaces	26798,91	65779,59	194141,67	64246,27	65890,20	221121,34
Ecart-type des surfaces	19,35	125,71	232,00	78,29	142,45	1427,23
Ecart-type relatif (%)	0,07	0,19	0,12	0,12	0,22	0,65

Tableau 12 : Optimisation de la méthode COV3 – 5^{ème} série d'essais (augmentation du débit de prélèvement)

Les résultats montrent que l'augmentation du débit de prélèvement a permis de diminuer légèrement les écarts-types relatifs de répétabilité pour les deux mélanges gazeux de référence gravimétriques COV 0002 et COV 0004.

4.5.3.4. Conclusion

Les résultats des essais montrent donc que globalement la répétabilité de la méthode d'analyse :

- ✓ est inférieure à 0,5 % pour le dichlorométhane, le dichloroéthane, le benzène, le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène,
- ✓ est de l'ordre de 1 % pour le styrène.

A ce stade, on peut considérer que la méthode d'analyse à mettre en œuvre pour titrer les mélanges gazeux à environ 1 µmol/mol est optimisée.

4.5.4. Estimation de la reproductibilité dans le temps de la méthode d'analyse et comparaison des concentrations analytiques et gravimétriques pour le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0002 à environ 1 µmol/mol

4.5.4.1. Principe

Le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0004 est considéré comme étalon de référence pour étalonner le chromatographe en phase gazeuse, et le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0002 est titré par rapport au mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0004.

Ces essais sont réalisés plusieurs fois à des jours différents.

4.5.4.2. Méthode

L'équation permettant de déterminer la concentration analytique $\bar{C}_{analytique}$ pour chaque COV toxique dans le mélange gazeux de référence gravimétrique à titrer est la suivante :

$$\bar{C}_{analytique} = C_{réf} \times \left(\frac{\bar{SA}}{\bar{SE}} \right)$$

Avec :

- $\bar{SA}$ la surface moyenne du pic chromatographique obtenue pour le mélange gazeux de référence gravimétrique à titrer (COV 0002),
- $\bar{SE}$ la surface moyenne du pic chromatographique obtenue pour le mélange gazeux pris comme référence (COV 0004),
- $C_{réf}$ la concentration du mélange gazeux de référence pris comme référence (COV 0004).

4.5.4.3. Résultats obtenus

Les concentrations des 6 COV toxiques du mélange gazeux COV 0002 ont été calculées en prenant comme étalon de référence le mélange gazeux COV 0004.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Composé	Concentration analytique (en nmol/mol)					Concentration gravimétrique (en nmol/mol)	Ecart relatif absolu entre les concentrations analytiques et gravimétriques (en %)
	01/08/2005	02/08/2005	04/08/2005	Moyenne	Ecart-type de reproductibilité (%)		
Dichlorométhane	1,161	1,157	1,166	1,16	0,39	1,162	0,06
1-2 Dichloroéthane	1,210	1,208	1,209	1,21	0,08	1,212	0,25
Benzène	1,205	1,198	1,207	1,20	0,39	1,208	0,39
Trichloroéthylène	1,181	1,172	1,182	1,18	0,47	1,176	0,20
Tétrachloroéthylène	1,202	1,187	1,198	1,20	0,65	1,212	1,35
Styrène	1,194	1,182	1,179	1,19	0,67	1,200	1,25

Tableau 13 : Estimation de la reproductibilité dans le temps de la méthode de mesure et comparaison des concentrations analytiques et gravimétriques du mélange gazeux COV 0002 en considérant le mélange gazeux COV 0004 comme référence

4.5.4.4. Commentaires

Pour des mélanges gazeux à environ 1 µmol/mol, les résultats montrent des écart-types relatifs de reproductibilité dans le temps inférieurs à 0,7 % pour l'ensemble des 6 COV toxiques.

Si, en première approximation, on ajoute l'incertitude de répétabilité de 1% à la reproductibilité dans le temps, ceci conduit à une incertitude globale de reproductibilité dans le temps de 1,7 %.

De plus, les résultats montrent des écarts relatifs entre les concentrations gravimétriques et analytiques :

- ✓ inférieurs à 0,5 % pour le dichlorométhane, le 1-2 dichloroéthane, le benzène et le trichloroéthylène,
- ✓ de l'ordre de 1,4 % pour le tétrachloroéthylène et le styrène.

Par ailleurs, en prenant en compte l'incertitude due à l'étalon (mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0004) et les incertitudes de répétabilité sur les surfaces chromatographiques d'une part du mélange gazeux étalon COV 0004 et d'autre part du mélange gazeux à titrer COV 0002, on a pu estimer les incertitudes élargies sur les concentrations analytiques des 6 COV toxiques.

Pour l'ensemble des 6 COV toxiques, l'incertitude élargie est inférieure à 2 %.

4.5.5. Conclusion

Cette étude a permis de développer et de mettre au point une méthode d'analyse des COV toxiques à une concentration de l'ordre de 1 $\mu\text{mol/mol}$ par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) : les résultats montrent que la reproductibilité dans le temps de cette méthode d'analyse est inférieure à 1,7 % avec une répétabilité inférieure à 1 %, pour l'ensemble des 6 COV toxiques.

De plus, les incertitudes élargies sur les concentrations analytiques sont inférieures à 2 %.

Grâce à cette méthode d'analyse, les deux mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$ ont pu être comparés : les essais conduisent à des écarts entre les concentrations gravimétriques et analytiques inférieurs à 1,4 % pour l'ensemble des 6 COV toxiques.

Au vu des incertitudes gravimétriques (1 %) et analytiques (2 %), on peut considérer que les concentrations gravimétriques et analytiques des deux mélanges gazeux de référence gravimétriques COV 0002 et COV 0004 ne sont pas significativement différentes.

Par conséquent, la méthode de chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) est adaptée à la validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques des 6 COV toxiques (dichlorométhane, 1-2 dichloroéthane, benzène, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et styrène) à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$.

4.6. ETUDE DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES A ENVIRON 20 NMOL/MOL

4.6.1. Estimation de la répétabilité de la méthode d'analyse

4.6.1.1. Mode opératoire

Tout d'abord, la répétabilité de la méthode d'analyse a été estimée pour chaque COV toxique en injectant 10 fois de suite le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0006 à environ 20 nmol/mol.

4.6.1.2. Résultats obtenus

Un exemple de chromatogramme est donné en annexe 4.

Les résultats bruts obtenus pour chaque COV toxique sont représentés sur la figure ci-après.

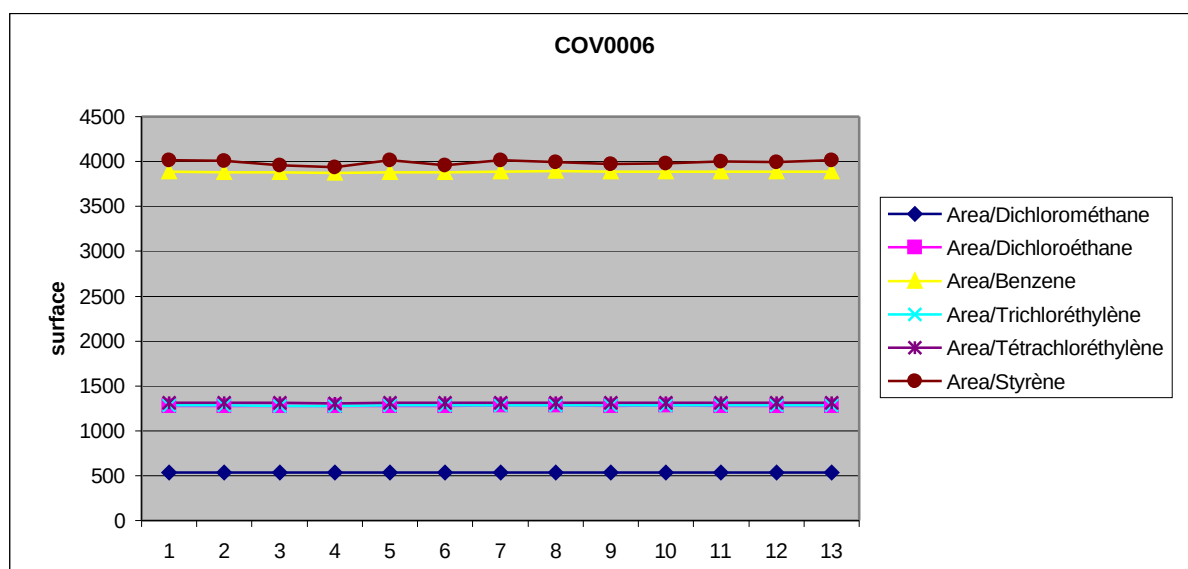


Figure 13 : Essais de répétabilité (mélange gazeux COV 0006 à 20 nmol/mol)

Ces résultats ont été ensuite moyennés et les écarts-types sur les moyennes ont été calculés (cf. tableau ci-après).

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloroéthylène	Tétrachloroéthylène	Styrène
Moyenne des surfaces	536,77	1280,65	3883,31	1284,52	1314,65	3988,81
Ecart-type des surfaces	0,77	2,03	4,53	1,97	1,90	25,79
Ecart-type relatif (%)	0,14	0,16	0,12	0,15	0,14	0,65

Tableau 15 : Estimation de la répétabilité (mélange gazeux COV 0006 à 20 nmol/mol)

4.6.1.3. Conclusion

Après modification des paramètres d'intégration du fait des surfaces bien plus faibles, les résultats montrent une bonne répétabilité de la méthode d'analyse (inférieure à 1 %).

4.6.2. Estimation de la reproductibilité dans le temps de la méthode d'analyse et comparaison des concentrations analytiques et gravimétriques pour le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0005 à environ 20 nmol/mol

4.6.2.1. Mode opératoire

La comparaison entre les deux mélanges gazeux à environ 20 nmol/mol (COV 0005 et COV 0006) est effectuée plusieurs fois sur différentes journées.

4.6.2.2. Résultats obtenus lors de la première série d'essais

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Composé	Concentration analytique (en nmol/mol)					Concentration gravimétrique (en nmol/mol)	Ecart relatif absolu entre les concentrations analytiques et gravimétriques (en %)
	29/09/2005	30/09/2005	05/10/2005	Moyenne	Ecart-type de reproductibilité (%)		
Dichlorométhane	22,778	22,706	22,788	22,76	0,20	22,66	0,43
1-2 Dichloroéthane	24,096	24,035	24,222	24,12	0,40	23,64	2,02
Benzène	23,658	23,576	23,691	23,64	0,25	23,57	0,30
Trichloroéthylène	23,160	23,097	23,222	23,16	0,27	22,94	0,96
Tétrachloroéthylène	23,658	23,604	23,698	23,65	0,20	23,64	0,06
Styrène	24,382	24,235	24,875	24,50	1,37	23,42	4,60

Tableau 13 : Estimation de la reproductibilité dans le temps de la méthode de mesure et comparaison des concentrations analytiques et gravimétriques du mélange gazeux COV 0005 en considérant le mélange gazeux COV 0006 comme référence (Première série d'essais)

Ces résultats présentent une forte dispersion pour le styrène qui pourrait provenir d'un effet mémoire comme précédemment.

Dans ce cas, la surface dite « de blanc » déterminée précédemment ne pourrait plus être négligeable vis-à-vis des faibles surfaces en styrène obtenues pour un échantillon à environ 20 nmol/mol.

Un nouvel essai est effectué en faisant circuler de l'hélium BIP après passage des mélanges gazeux à environ 20 nmol/mol pour déterminer le laps de temps au bout duquel les composés sont évacués.

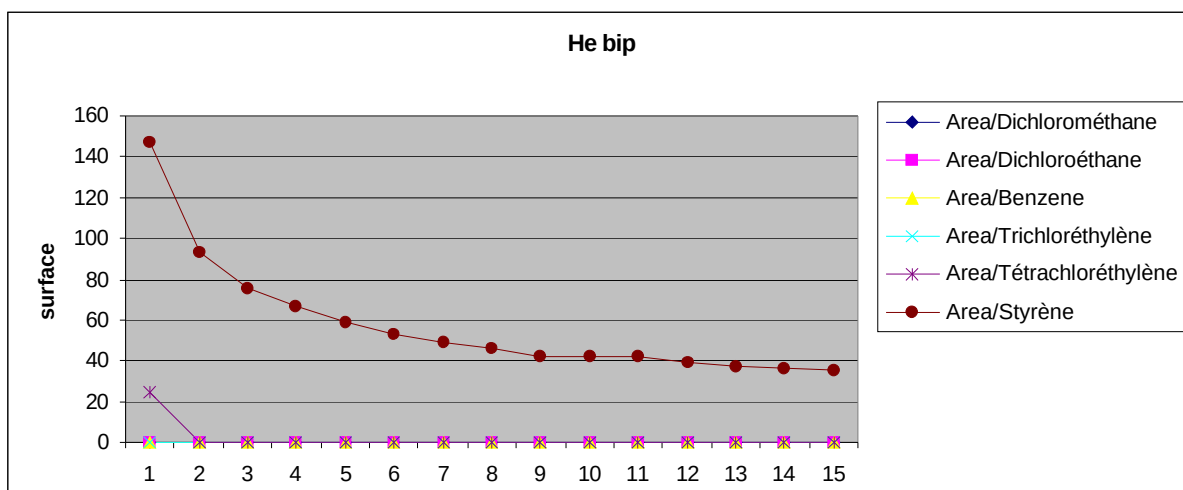


Figure 14 : Effet mémoire (Mélanges gazeux à environ 20 nmol/mol)

Les résultats montrent que :

- ✓ au bout de 3 essais, les surfaces en 1-2 dichlorométhane, en dichloroéthane, en benzène, en trichloroéthylène et en tétrachloroéthylène sont voisines de zéro,
- ✓ par contre, au bout de 15 essais, la surface en styrène est encore voisine de 40.

Etant donné que les surfaces en styrène obtenues pour un échantillon à environ 20 nmol/mol sont faibles, le résultat peut être biaisé par ce phénomène.

Par conséquent, pour tenter de résoudre ce problème, la procédure a été modifiée en réalisant un balayage d'hélium Bip entre l'analyse des deux mélanges gazeux (cf. chromatogramme en annexe 5).

4.6.2.3. Résultats obtenus lors de la deuxième série d'essais

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Composé	Concentration analytique (en nmol/mol)						Concentration gravimétrique (en nmol/mol)	Ecart relatif absolu entre les concentrations analytiques et gravimétriques (en %)
	13/10/05	14/10/05	17/10/05	18/10/05	Moyenne	Ecart-type de reproductibilité (%)		
Dichlorométhane	22,779	22,759	22,794	22,930	22,82	0,34	22,66	0,69
1-2 Dichloroéthane	24,188	24,178	24,241	24,273	24,22	0,19	23,64	2,45
Benzène	23,581	23,588	23,631	23,636	23,61	0,12	23,57	0,17
Trichloroéthylène	23,068	23,093	23,145	23,147	23,11	0,17	22,94	0,76
Tétrachloroéthylène	23,483	23,551	23,573	23,638	23,56	0,27	23,64	0,33
Styrène	24,868	24,755	24,949	24,910	24,87	0,34	23,42	6,19

Tableau 13 : Estimation de la reproductibilité dans le temps de la méthode de mesure et comparaison des concentrations analytiques et gravimétriques du mélange gazeux COV 0005 en considérant le mélange gazeux COV 0006 comme référence (Deuxième série d'essais)

Le fait de réaliser un balayage d'hélium Bip entre l'analyse de deux mélanges gazeux a permis d'améliorer la reproductibilité dans le temps des résultats (inférieure à 0,5 %).

Si, en première approximation, on ajoute l'incertitude de répétabilité de 1% à la reproductibilité dans le temps, ceci conduit à une incertitude globale de reproductibilité dans le temps de 1,5 %.

4.6.2.4. Commentaires

Pour des mélanges gazeux à environ 20 nmol/mol, les résultats montrent que l'on obtient des écarts relatifs entre les concentrations gravimétriques et analytiques :

- ✓ inférieurs à 0,4 % pour le benzène et le tétrachloroéthylène,
- ✓ de l'ordre de 0,8 % pour le dichlorométhane et le trichloroéthylène,
- ✓ de l'ordre de 2,5 % pour le 1-2 dichloroéthane,
- ✓ de l'ordre de 6,0 % pour le styrène.

4.7. CONCLUSION

Cette étude a permis de développer et de mettre au point une méthode d'analyse des COV toxiques à une concentration de l'ordre de 20 nmol/mol par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) : les résultats montrent que la reproductibilité dans le temps de cette méthode d'analyse est inférieure à 1,5 % avec une répétabilité inférieure à 1 %, pour l'ensemble des 6 COV toxiques.

Au vu des résultats obtenus et des incertitudes associées, on peut considérer que la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol est validée pour 4 COV toxiques (dichlorométhane, benzène, trichloroéthylène et tétrachloroéthylène).

Par contre, les résultats montrent que la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol ne peut pas être validée pour le styrène et le 1-2 dichloroéthane.

Ceci peut s'expliquer par deux raisons :

- ✓ L'analyse du styrène est plus délicate que pour les 5 autres COV toxiques. Les résultats montrent qu'il est difficile d'obtenir un blanc exempt de styrène. En effet, après analyse, il reste des résidus de styrène dans le système analytique (prélèvement, électrovannes, tuyauteries...) que l'on ne parvient pas à éliminer complètement.
- ✓ Un problème a pu survenir lors de la préparation des mélanges gazeux de référence à 20 nmol/mol par voie gravimétrique (réactions secondaires des composés chimiques...).

Par ailleurs, excepté pour le styrène, la méthode d'analyse développée dans cette étude pourra être mise en œuvre pour étalonner les mélanges gazeux du commerce de COV toxiques utilisés par les réseaux de mesure. Cette méthode est résumée dans le chapitre ci-après.

5. METHODE A METTRE EN ŒUVRE POUR L'ETALONNAGE DE MELANGES GAZEUX DE COV TOXIQUES DU COMMERCE

5.1. DESCRIPTION DES CONDITIONS OPERATOIRES

5.1.1. Prélèvement

L'échantillon est prélevé à un débit de 50 ml/min grâce à un débitmètre massique pendant 5 minutes : la pression est réglée en sortie à 1050 mbar.

5.1.2. Adsorbant/piège froid

L'adsorbant est un tube rempli de Tenax GR, CAR B, CS III afin de piéger les différents composés.

Pendant la phase de prélèvement de l'échantillon (5 minutes), l'adsorbant est maintenu à une température de -20°C afin de faciliter la fixation des molécules contenues dans l'échantillon.

5.1.3. Désorption et Injection

Le piège froid est chauffé rapidement de -20 à 150 °C et maintenu à cette température pendant 1,40 minutes. Puis, un backflush à 200°C est réalisé durant 2,50 minutes.

5.1.4. Programmation en température du four

La programmation en température du four est la suivante à partir de l'injection :

- 30°C pendant 12 minutes,
- 20°C/min jusqu'à 150°C,
- 150°C pendant 5 minutes.

5.1.5. Détection

Le détecteur est maintenu à une température de 150°C et la flamme alimentée par de l'air et de l'hydrogène.

5.2. PROCEDURE MISE EN OEUVRE

Le chromatographe doit être mis sous tension au minimum 16 heures avant le début de l'étalonnage; les bouteilles doivent également être conditionnées dans les conditions d'analyse pendant un temps identique.

L'étalonnage est ensuite réalisé en 3 étapes :

- ✓ Injection du mélange gazeux étalon : obtention de 7 chromatogrammes,
- ✓ Injection d'hélium bip (un ou deux cycles complets),
- ✓ Injection du mélange gazeux à titrer : obtention de 7 chromatogrammes.

Au moins cinq analyses des mélanges gazeux sont pris en compte : la moyenne des surfaces de pics obtenus est calculée ; les concentrations moyennes des différents composés du mélange gazeux à titrer sont égales à :

$$\bar{C}_{analytique} = C_{réf} \times \left(\frac{\bar{SA}}{\bar{SE}} \right) \text{ pour chacun des composés}$$

Avec : $\bar{SA}$ la surface moyenne du pic chromatographique obtenue pour le mélange gazeux de référence gravimétrique à titrer,
 $\bar{SE}$ la surface moyenne du pic chromatographique obtenue pour le mélange gazeux pris comme référence,
 $C_{réf}$ la concentration du mélange gazeux de référence pris comme référence.

Les incertitudes tiendront compte des écart-types des surfaces obtenues pour l'étalon et pour l'échantillon, ainsi que de l'incertitude des concentrations de l'étalon et ceci pour chacun des composés.

6. CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude était de développer des étalons de référence pour certains COV toxiques : ces étalons de référence sont des mélanges gazeux de référence gravimétrique à 20 nmol/mol.

La première étape a consisté à préparer des mélanges gazeux de référence à 20 nmol/mol par la méthode gravimétrique.

Cependant, cette préparation nécessitait la fabrication de mélanges gazeux de référence gravimétriques « intermédiaires » à 1 µmol/mol qu'il convenait de valider.

La seconde étape a porté sur le développement de 2 techniques analytiques pour pouvoir valider la préparation de ces mélanges gazeux de référence gravimétriques « intermédiaires » à 1 µmol/mol :

- ✓ La mise en œuvre de la méthode de dilution isotopique / chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse conduit à des écarts entre les concentrations analytiques et gravimétriques inférieurs à 1 %, à condition d'utiliser plusieurs types de Trap.
Par ailleurs, les incertitudes élargies sur les concentrations analytiques sont de l'ordre de 6 % : la source majoritaire d'incertitude provient des mesures des rapports des aires entre la molécule recherchée et la molécule marquée.
- ✓ La mise en œuvre de la méthode de chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) conduit à des écarts entre les concentrations analytiques et gravimétriques inférieurs à 1,4 %.
Les résultats montrent que la reproductibilité dans le temps de cette méthode d'analyse est inférieure à 1,7 % avec une répétabilité inférieure à 1 %, pour l'ensemble des 6 COV toxiques.
Par ailleurs, les incertitudes élargies sur les concentrations analytiques sont inférieures à 2 %.

Par conséquent, pour l'instant, en raison des incertitudes élevées sur les concentrations analytiques, la méthode de dilution isotopique / chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse nécessite des développements ultérieurs pour pouvoir être utilisée dans le cadre de la validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques « intermédiaires » de COV toxiques à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$ qui interviennent dans la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques à 20 nmol/mol.

Par contre, au vu des incertitudes gravimétriques (1 %) et analytiques (2 %) de la méthode de chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID), on peut considérer que les concentrations gravimétriques et analytiques des deux mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés indépendamment ne sont pas significativement différentes.

De ce fait, la méthode de chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) est la plus adaptée pour la validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques des 6 COV toxiques (dichlorométhane, 1-2 dichloroéthane, benzène, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et styrène) à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$.

La troisième étape a porté sur le développement et la mise au point d'une méthode d'analyse des COV toxiques à une concentration de l'ordre de 20 nmol/mol par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) : les résultats montrent que la reproductibilité dans le temps de cette méthode d'analyse est inférieure à 1,5 % avec une répétabilité inférieure à 1 %, pour l'ensemble des 6 COV toxiques.

Au vu des résultats obtenus et des incertitudes associées, on peut considérer que la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol est validée pour 4 COV toxiques (dichlorométhane, benzène, trichloroéthylène et tétrachloroéthylène).

Par contre, les résultats montrent que la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol ne peut pas être validée pour le styrène et le 1-2 dichloroéthane.

Ceci peut s'expliquer par deux raisons :

- ✓ L'analyse du styrène est plus délicate que pour les 5 autres COV toxiques. Les résultats montrent qu'il est difficile d'obtenir un blanc exempt de styrène. En effet, après analyse, il reste des résidus de styrène dans le système analytique (prélèvement, électrovannes, tuyauteries...) que l'on ne parvient pas à éliminer complètement.
- ✓ Un problème a pu survenir lors de la préparation des mélanges gazeux de référence à 20 nmol/mol par voie gravimétrique (réactions secondaires des composés chimiques...).

Cette étude a donc permis de développer :

- ✓ Des étalons de référence pour 6 COV toxiques (dichlorométhane, 1-2 dichloroéthane, benzène, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et styrène) qui sont des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$,
- ✓ Des étalons de référence pour 4 COV toxiques (dichlorométhane, benzène, trichloroéthylène et tétrachloroéthylène) qui sont des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol ,
- ✓ Une méthode d'étalonnage des mélanges gazeux du commerce de COV toxiques à environ 20 nmol/mol utilisés par les réseaux de mesure pour étalonner leur chromatographes.

7. PERSPECTIVES

Les mélanges gazeux de référence gravimétriques de COV toxiques à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$ seront comparés à un mélange gazeux de référence du NPL pour pouvoir estimer leur justesse.

De plus, les mélanges gazeux de référence gravimétriques de COV toxiques à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$ et à environ 20 nmol/mol seront régulièrement comparés entre eux (en principe tous les mois) pour pouvoir estimer leur stabilité au cours du temps.

Enfin, des rotations d'un des 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol vont être initiées entre le LNE et l'EMD afin d'estimer leur justesse par rapport à des mélanges gazeux de référence (NPL...) et de déterminer l'influence des transports sur leur stabilité dans le temps.

8. ANNEXES

8.1. ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL 2005

Thème VI : Mesures des polluants non réglementés

Programme pluriannuel

ETUDE SUR LA MISE EN PLACE D'ETALONS DE REFERENCE POUR LES COV TOXIQUES

1. OBJECTIF

Dans la perspective de la mise en place de la chaîne nationale d'étalonnage pour les COV, il paraît intéressant de développer et de valider des étalons de référence.

L'objectif de cette étude est de mettre au point des étalons de référence pour des COV toxiques, à savoir pour 4 composés organohalogénés (le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène), pour le styrène en supplément du benzène et de les valider.

2. TRAVAUX EN COURS

Les composés traités dans cette étude sont au nombre de 6 : le benzène (dont l'étalon de référence gravimétrique a déjà été mis en place au LNE et est sous accréditation), 4 composés organohalogénés, à savoir le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène ainsi que le styrène. Le choix de ces COV toxiques a été dicté par le fait que ces six composés sont communs à plusieurs listes : TO14, OMS, décret 1998 annexe VI.

En 2004, le LNE a préparé des mélanges gazeux de référence contenant le benzène, les 4 composés organohalogénés et le styrène en mettant en œuvre la méthode gravimétrique accréditée.

En parallèle, le LNE a déterminé un certain nombre de paramètres (temps de rétention, débits...) pour les méthodes d'analyse destinées à :

- l'identification des différents composés ; ceci a été réalisé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (MS),
- la quantification des différents composés ; ceci a été réalisé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID).

Toutefois, ces méthodes d'analyse ne sont pas totalement optimisées au niveau des différents paramètres d'analyse et demandent donc à être finalisées.

3. TRAVAUX PROPOSES POUR 2005

Pour 2005, le LNE propose :

- de fabriquer de nouveaux mélanges gazeux de référence gravimétriques pour pouvoir les comparer aux mélanges gazeux préparés en 2004 ; le but est de

disposer d'éléments complémentaires sur la stabilité des mélanges gazeux et sur la justesse des concentrations des COV toxiques pour pouvoir déterminer la reproductibilité de notre processus de fabrication (ceci est nécessaire vu la nature des composés étudiés),

- d'optimiser les paramètres des différentes méthodes d'analyse en chromatographie en phase gazeuse (détection MS et FID) afin de finaliser ces méthodes,
- de comparer nos mélanges gazeux de référence à d'autres sources de mélanges étalons (mélanges commerciaux ou étalons de référence d'un autre pays) dans le but de déterminer la justesse des concentrations des différents composés,
- de commencer à effectuer des rotations de mélanges gazeux entre le LNE et l'EMD (mélanges gazeux préparés par le LNE ou mélanges gazeux du commerce certifiés par le LNE) afin de vérifier la stabilité dans le temps des mélanges gazeux.

4. COLLABORATION

- EMD
- MEDD, ADEME

5. DUREE DES TRAVAUX

L'étude sera effectuée sur un an.

6. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

- Tatiana Macé (Coordinateur)
- Caroline Chmieliewski, Béatrice Lalère, Christophe Sutour

8.2. ANNEXE 2 : EXEMPLE DE CHROMATOGRAMME

Chromatogram : 050802-15_channel1

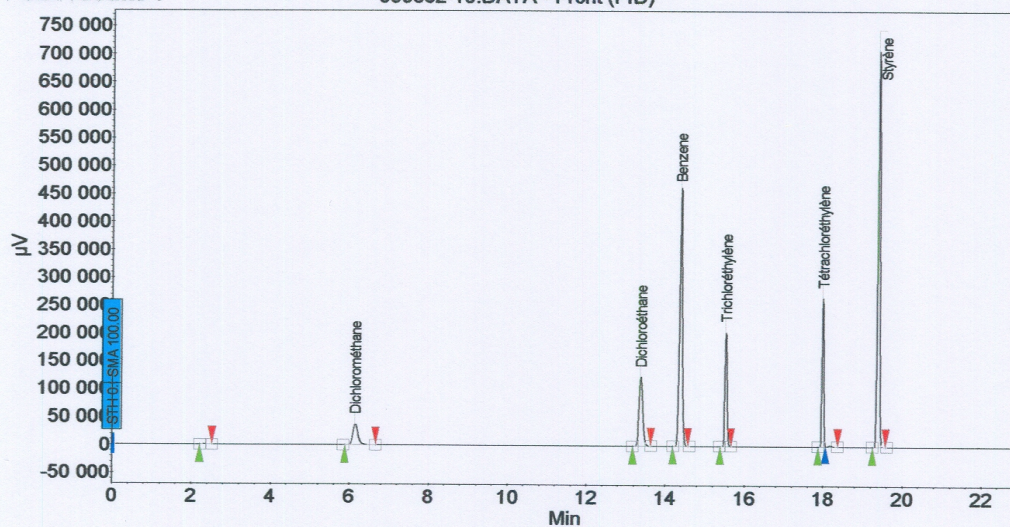
BHC / 4^{er} procédure / collecte à 10 ml/min

System : GC3800
Method : COV3
User : LNE

Acquired : 02/08/2005 14:46:46
Processed : 02/08/2005 15:09:54
Printed : 04/11/2005 11:14:58

Peak results :

050802-15.DATA - Front (FID)



Name	Start	Time	End	Ret. time Offset	Quantity	Height	Area	Area %
	[Min]	[Min]	[Min]	[Min]	[ppb]	[µV]	[µV.Min]	[%]
Dichlorométhane	5.90	6.14	6.68	-0.01	0.587	36794.7	5555.5	4.309
Dichloroéthane	13.20	13.38	13.66	0.03	0.601	123170.3	13359.1	10.362
Benzène	14.21	14.38	14.60	0.01	0.590	462115.6	40029.1	31.050
Trichloréthylène	15.41	15.54	15.68	0.01	0.584	202990.7	13174.2	10.219
Tétrachloréthylène	17.89	17.99	18.08	0.01	0.589	265732.5	13649.3	10.588
Styrène	19.27	19.39	19.59	0.01	0.521	706210.6	42706.2	33.126
Total					3.471	1800511.5	128918.9	100.000

8.3. ANNEXE 3 : EXEMPLE DE CHROMATOGRAMME

Chromatogram : 050804-15_channel1

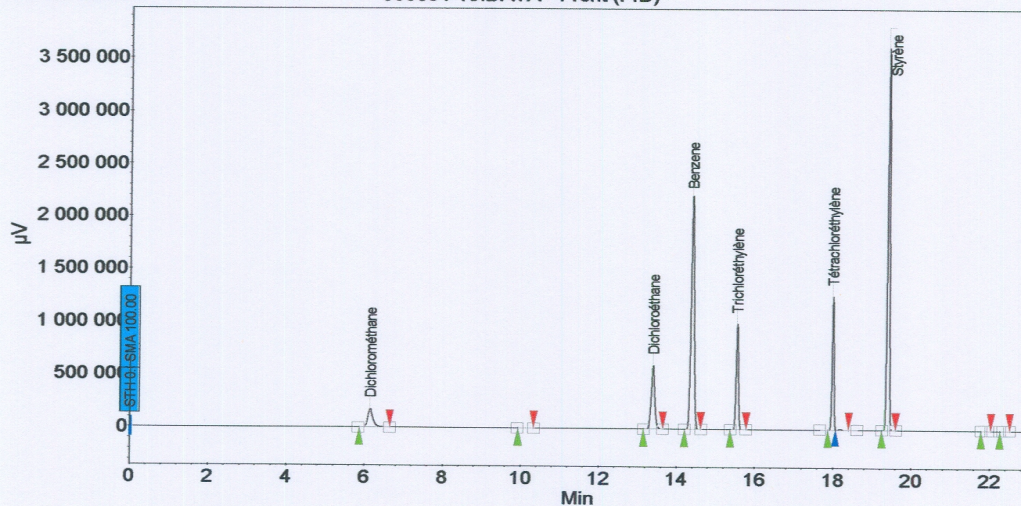
GC / 1^{re} procédure / collecte à 50 ml/min

System : GC3800
Method : COV3
User : LNE

Acquired : 04/08/2005 14:52:33
Processed : 04/08/2005 15:15:38
Printed : 04/11/2005 11:10:31

Peak results :

050804-15.DATA - Front (FID)



Name	Start	Time	End	Ret. time Offset	Quantity	Height	Area	Area %
	[Min]	[Min]	[Min]	[Min]	[ppb]	[µV]	[µV.Min]	[%]
Dichlorométhane	5.89	6.14	6.66	-0.01	2.830	168966.7	26805.5	4.185
Dichloroéthane	13.17	13.39	13.66	0.04	2.962	599326.8	65835.8	10.279
Benzene	14.21	14.39	14.63	0.02	2.862	2207247.2	194257.7	30.329
Trichloréthylène	15.39	15.54	15.79	0.01	2.848	998170.5	64271.6	10.035
Tétrachloréthylène	17.89	17.99	18.08	0.01	2.848	1257629.3	65977.6	10.301
Styrène	19.26	19.39	19.62	0.02	2.703	3612676.3	221509.6	34.584
Total					17.053	8859784.4	640501.4	100.000

8.4. ANNEXE 4 : EXEMPLE DE CHROMATOGRAMME

Chromatogram : 050928-13_channel1

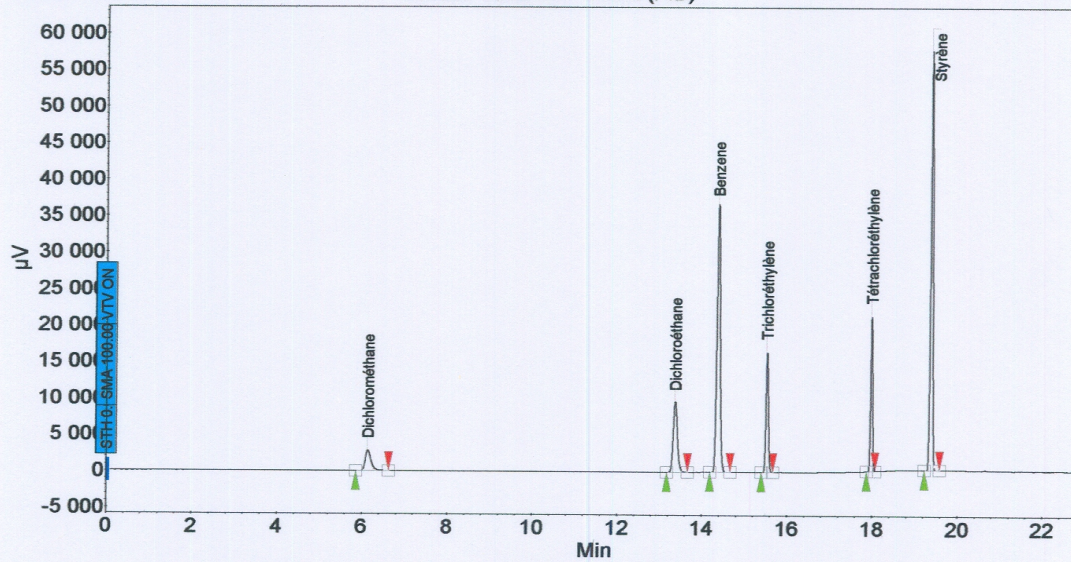
BBC / 1^{er} procédure.

System : GC3800
Method : COV3
User : LNE

Acquired : 28/09/2005 14:19:29
Processed : 28/09/2005 14:42:36
Printed : 04/11/2005 15:21:23

Peak results :

050928-13.DATA - Front (FID)



Name	Start	Time	End	Ret. time Offset	Quantity	Height	Area	Area %
	[Min]	[Min]	[Min]	[Min]	[ppb]	[µV]	[µV.Min]	[%]
Dichlorométhane	5.88	6.14	6.64	-0.01	0.047	2852.8	448.1	4.272
Dichloroéthane	13.20	13.37	13.68	0.02	0.049	9713.8	1095.1	10.441
Benzene	14.20	14.38	14.68	0.01	0.048	36680.3	3280.7	31.280
Trichloréthylène	15.42	15.53	15.68	0.00	0.048	16465.6	1076.4	10.263
Tétrachloréthylène	17.89	17.98	18.08	0.00	0.048	21204.2	1111.8	10.600
Styrène	19.25	19.38	19.60	0.00	0.042	57385.0	3476.2	33.143
Total					0.283	144301.6	10488.3	100.000

8.5. ANNEXE 5 : EXEMPLE DE CHROMATOGRAMME

Chromatogram : 051018-11_channel1

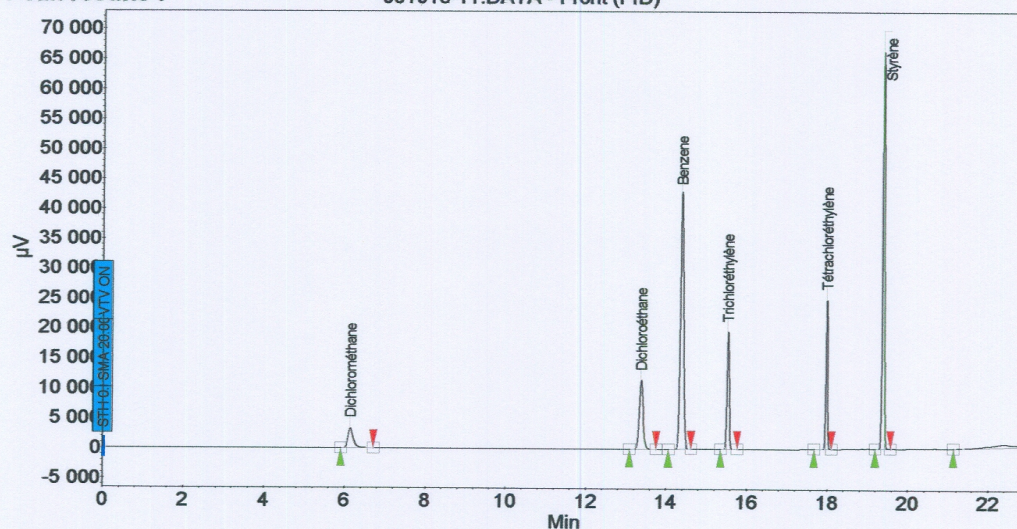
BBC / 2^e procédure

System : GC3800
Method : COV3
User : LNE

Acquired : 18/10/2005 13:21:30
Processed : 18/10/2005 13:44:38
Printed : 04/11/2005 11:05:26

Peak results :

051018-11.DATA - Front (FID)



Name	Start	Time	End	Ret. time	Offset	Quantity	Height	Area	Area %
	[Min]	[Min]	[Min]	[Min]	[Min]	[ppb]	[µV]	[µV.Min]	[%]
Dichlorométhane	5.92	6.14	6.73	-0.01		0.055	3309.9	524.3	4.158
Dichloroéthane	13.10	13.37	13.76	0.02		0.058	11455.5	1281.0	10.158
Benzene	14.08	14.38	14.64	0.01		0.057	42958.0	3843.5	30.479
Trichloréthylène	15.36	15.53	15.78	0.00		0.056	19515.6	1261.5	10.003
Tétrachloréthylène	17.70	17.98	18.12	0.00		0.057	24795.9	1309.0	10.380
Styrène	19.21	19.38	19.59	0.00		0.049	68066.7	4037.5	32.017
Total						0.331	168584.6	12610.4	100.000