

SOLUTION ANALYTIQUE PERSONNALISEE : ANALYSE GC DES PRECURSEURS DE L'OZONE SELON LE DL 183



Introduction

Avec le décret législatif (DL) 183 du 21 mai 2004, l'Italie met en œuvre la directive européenne sur l'ozone en établissant la mesure (au moins sur une base horaire) de 30 hydrocarbures (HC), précurseurs de l'ozone, par analyse chromatographique en phase gazeuse (GC).

A cette détermination s'ajoutent celles du formaldéhyde (HCHO) et des hydrocarbures totaux non méthaniques (TNMHC).

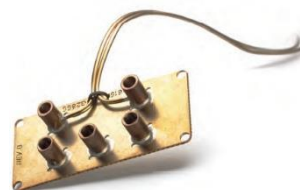
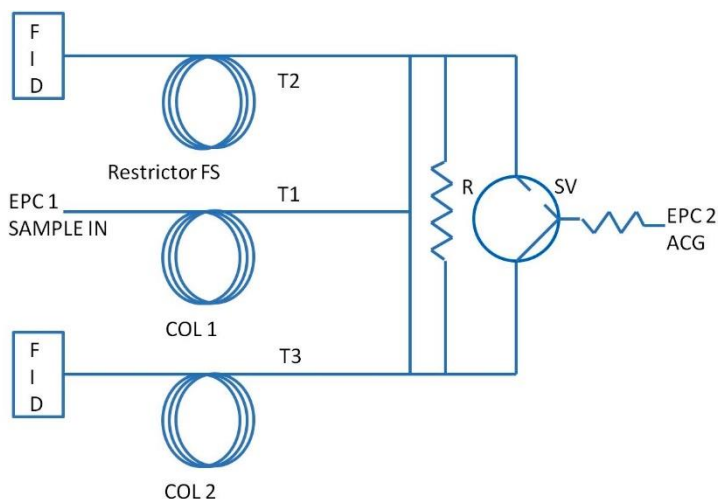
Sur la base des expériences européennes et américaines précédentes, les 30 HC ont été identifiés en fonction de leur potentiel de formation d'ozone et de leur forte présence dans la basse troposphère (primary boundary layer, PBL).

Le DL stipule également que : "pour les installations industrielles, en particulier les installations pétrochimiques, et pour les installations et activités utilisant des solvants, la mesure doit être effectuée en tenant compte des cycles de production spécifiques, évalués sur la base du type et de la quantité de COV émis".

L'analyse automatique in situ des précurseurs de l'ozone est réalisée avec un cycle d'analyse horaire comprenant un enrichissement sur un piège suivi d'une séparation chromatographique en phase gazeuse sur une double colonne.

Pendant le cycle chromatographique, le piège est reconditionné puis échantillonné. Tous les paramètres instrumentaux (échantillonnage et analyse) sont réglés et contrôlés par un logiciel dédié.

L'analyse GC bidimensionnelle qui suit l'échantillonnage est basée sur le **principe de commutation de Deans**. Il s'agit de la combinaison de deux colonnes capillaires de polarités et de sélectivités différentes connectées en série qui, lorsqu'elles sont correctement connectées, permettent la mesure des hydrocarbures dans la plage de volatilité $C_2 - C_{12}$ sur deux détecteurs différents.



SOLUTION ANALYTIQUE PERSONNALISEE : ANALYSE GC DES PRECURSEURS DE L'OZONE SELON LE DL 183

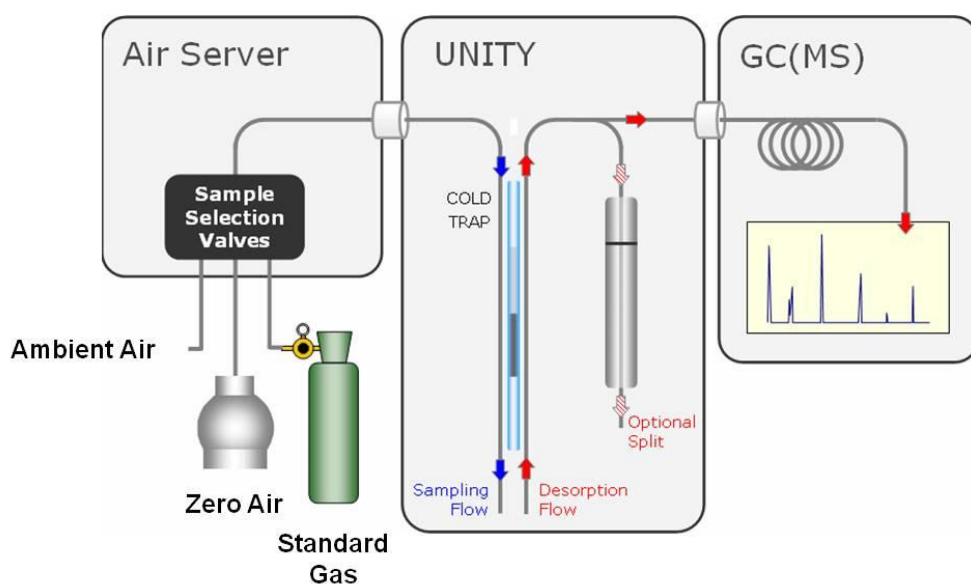
La première colonne de phase liée (traversée par tous les composants) sépare la fraction $C_6 - C_{12}$ et peut utiliser le détecteur à ionisation de flamme (FID) ou le détecteur à ionisation de masse (MS).

La deuxième colonne de type Porous Layer Open Tubular (PLOT) sépare la fraction $C_2 - C_6$ et utilise un détecteur FID. L'élimination de l'humidité de l'échantillon avant l'adsorption sur un piège est effectuée par le sécheur à membrane Nafion.

L'élimination de l'eau assure une meilleure stabilité des temps de rétention sur les colonnes PLOT Al_2O_3 . En plus de l'eau, d'autres composés à polarité élevée (sans intérêt) sont également éliminés, ce qui simplifie le chromatogramme et réduit le risque de contamination.

L'échantillonnage et la détermination des précurseurs de COV dans l'air doivent nécessairement être effectués à l'endroit où la mesure doit être réalisée (en ligne - sur site) ou bien l'air peut être recueilli dans des conteneurs et ensuite transporté au laboratoire pour y être analysé.

Ceci afin d'assurer la détermination quantitative des espèces les plus volatiles, en particulier les hydrocarbures C_2 .



SOLUTION ANALYTIQUE PERSONNALISEE : ANALYSE GC DES PRECURSEURS DE L'OZONE SELON LE DL 183

Les composés à quantifier selon la directive européenne (UE) ou américaine (EPA) sont énumérés dans le tableau 1.

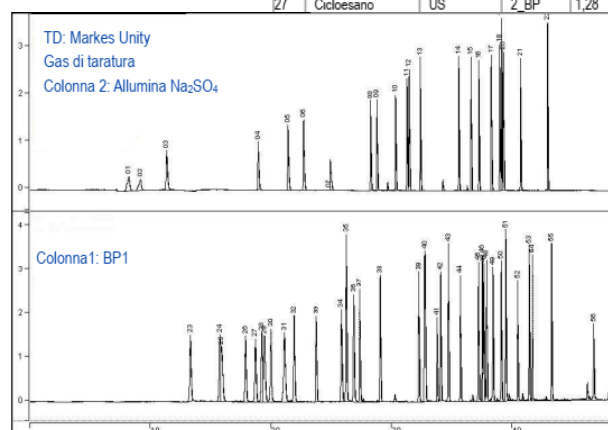
La valeur de réactivité de l'une des échelles de réactivité mentionnées par Carter en 1994, est également indiquée sous l'abréviation MIR ("Maximum Incremental Reactivity"). Cette réactivité incrémentale maximale mesure la capacité d'un précurseur à former de l'ozone.

Les valeurs MIR sont exprimées en unités de grammes d'ozone formés par gramme de COV émis pour le rendement de production d'ozone de l'échelle elle-même.

Dans le tableau ci-contre :
Colonnes chromatographiques
PL= Al₂O₃ (Na₂SO₄) ;
BP= BP1

| N° picco | Composto | Presente in direttiva | Colonna GC | MIR |
|----------|---------------------------------|-----------------------|------------|------|
| 1 | Etano | EU, US | 1_PL | 0,25 |
| 2 | Etilene | EU, US | 1_PL | |
| 3 | Propano | EU, US | 1_PL | 0,48 |
| 4 | Propilene | EU, US | 1_PL | |
| 5 | Isobutano | EU, US | 1_PL | 1,21 |
| 6 | n-Butano | EU, US | 1_PL | 1,02 |
| 7 | Acetilene | EU, US | 1_PL | 0,50 |
| 8 | trans-2-Butene | EU, US | 1_PL | 10 |
| 9 | 1-Butene | EU, US | 1_PL | 8,2 |
| 10 | cis-2-Butene | EU, US | 1_PL | 10 |
| 11 | Ciclopropano | US | 1_PL | 2,4 |
| 12 | Isopentano | EU, US | 1_PL | 1,38 |
| 13 | n-Pentano | EU, US | 1_PL | 1,04 |
| 14 | trans-2-Pentene | EU, US | 1_PL | 8,8 |
| 15 | 1-Pentene | EU, US | 1_PL | 6,2 |
| 16 | cis-2-Pentene | EU, US | 1_PL | 8,8 |
| 17 | 2,2-Dimetilbutano | US | 1_PL | 0,82 |
| 18 | 2,3-Dimetilbutano | US | 1_PL | 1,07 |
| 19 | 2-Metilpentano | EU, US | 1_PL | 1,5 |
| 20 | 3-Metilpentano | US | 1_PL | 1,5 |
| 21 | Isoprene | EU, US | 1_PL | 9,1 |
| 22 | 2-Metil-1-Pentene (verifica RT) | US | 1_PL | |
| 23 | Esano | EU, US | 2_BP | 0,98 |
| 24 | Metilciclopentano | US | 2_BP | 2,8 |
| 25 | 2,4-Dimetilpentano | US | 2_BP | 1,5 |
| 26 | Benzene | EU, US | 2_BP | 0,42 |
| 27 | Cicloesano | US | 2_BP | 1,28 |

| N° picco | Composto | Presente in direttiva | Colonna GC | MIR |
|----------|--------------------------|-----------------------|------------|-----------|
| 28 | 2-Metilesano | US | 2_BP | 1,08 |
| 29 | 2,3-Dimetilpentano | US | 2_BP | 1,31 |
| 30 | 3-Metilesano | US | 2_BP | 1,40 |
| 31 | 2,2,4-Trimetilpentano | EU, US | 2_BP | 0,93 |
| 32 | n-Eptano | EU, US | 2_BP | 0,81 |
| 33 | Metilcicloesano | US | 2_BP | 1,8 |
| 34 | 2,3,4-Trimetilpentano | US | 2_BP | 1,6 |
| 35 | Toluene | EU, US | 2_BP | 2,7 |
| 36 | 2-Metileptano | US | 2_BP | 0,96 |
| 37 | 3-Metileptano | US | 2_BP | 0,99 |
| 38 | n-Ottano | EU, US | 2_BP | 0,60 |
| 39 | Etilbenzene | EU, US | 2_BP | 2,7 |
| 40 | m/p-Xilene | EU, US | 2_BP | 8,2 / 6,6 |
| 41 | Stirene | US | 2_BP | 2,2 |
| 42 | o-Xilene | EU, US | 2_BP | 6,5 |
| 43 | n-Nonano | US | 2_BP | 0,54 |
| 44 | Isopropilbenzene | US | 2_BP | 2,2 |
| 45 | n-Propilbenzene | US | 2_BP | 2,1 |
| 46 | m-Etiltoluene | US | 2_BP | |
| 47 | p-Etiltoluene | US | 2_BP | |
| 48 | 1,3,5-Trimetilbenzene | EU, US | 2_BP | 10,1 |
| 49 | o-Etiltoluene | US | 2_BP | |
| 50 | 1,2,4-Trimetilbenzene | EU, US | 2_BP | 8,8 |
| 51 | n-Decano | US | 2_BP | 0,46 |
| 52 | 1,2,3-Trimetilbenzene | EU, US | 2_BP | 8,9 |
| 53 | m-Dietilbenzene | US | 2_BP | |
| 54 | p-Dietilbenzene | US | 2_BP | |
| 55 | n-Undecano | US | 2_BP | 0,42 |
| 56 | n-Dodecano (verifica RT) | US | 2_BP | 0,38 |



- Tableau 1 -

SOLUTION ANALYTIQUE PERSONNALISEE : ANALYSE GC DES PRECURSEURS DE L'OZONE SELON LE DL 183

Conclusions :

les objectifs escomptés et le potentiel des données

Le premier objectif du DL est d'obtenir un test expérimental sur le terrain de l'efficacité des "stratégies de réduction des émissions" et de la "cohérence des inventaires des émissions" par l'acquisition des tendances temporelles sur une base quotidienne et saisonnière pour les espèces indiquées. Sur la base des mesures effectuées, il sera possible d'améliorer l'application des modèles photochimiques.

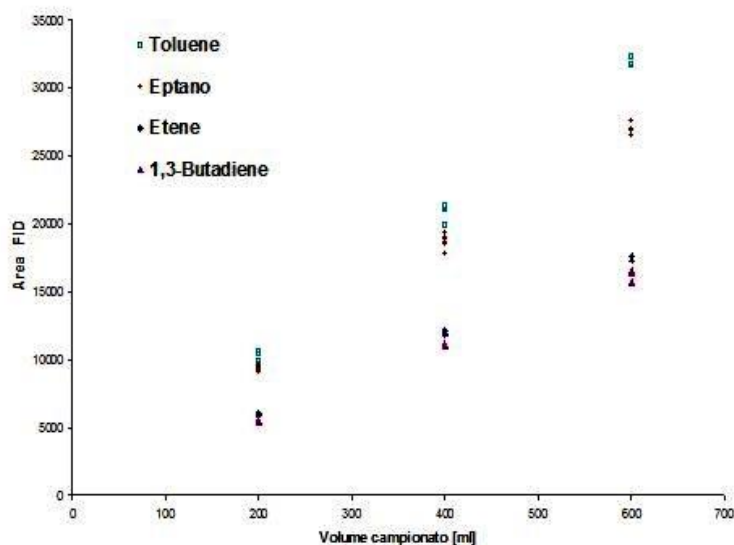
Mais l'information contenue dans la matrice de données (concentration de 30 composés x n mesures horaires) qui sera formée pendant le fonctionnement des analyseurs ne se limite pas à la réactivité photochimique de ses éléments.

Des outils statistiques appropriés permettent d'utiliser l'ensemble des données à des fins de gestion de la qualité de l'air.

L'utilisation de modèles récepteurs permet d'évaluer l'impact relatif des différentes sources d'émissions afférentes à un site de mesure, en estimant leur impact en pourcentage. Les données futures estimeront d'abord le potentiel de formation d'ozone à 30HC comme l'exige le DL, mais, ce qui n'est pas le moins important, elles pourraient aussi indiquer la contribution des différentes sources à la pollution.

Il convient de noter que la contribution d'une source à la concentration des précurseurs (émissions primaires) et à la formation d'ozone (polluant secondaire) peut varier considérablement.

La possibilité d'application de ces modèles est intrinsèquement liée à la qualité des données analytiques (incertitude de mesure) qui nécessite une instrumentation adéquate, généralement en laboratoire plutôt qu'en rack, et à la caractérisation correcte des profils d'émission des sources.



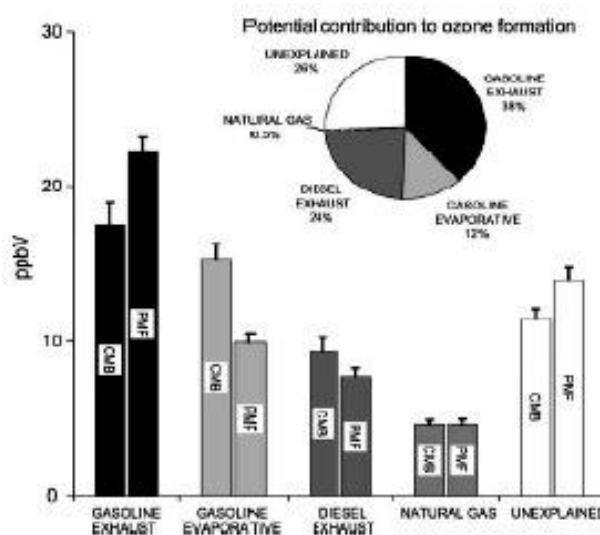
Reproductibilité (5 réplicats pour les deux premiers niveaux, 3 pour le dernier) du système Markes et réponse au FID (comptages de surfaces de pics) pour les composés au niveau du [ppbV] dans la plage de volatilité C2 - C7 : toluène[2.8], heptane[2.4], éthylène[9.3], 1,3-butadiène[4.7]. Les coefficients de corrélation pour les régressions linéaires (non illustrées) sont tous supérieurs à 0,995.

SOLUTION ANALYTIQUE PERSONNALISEE : ANALYSE GC DES PRECURSEURS DE L'OZONE SELON LE DL 183

Conclusions : les objectifs escomptés et le potentiel des données (suite)

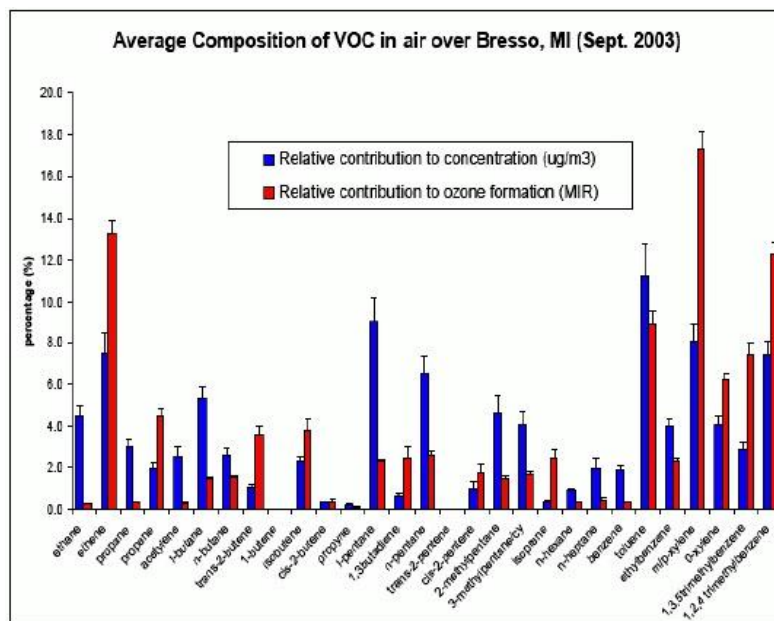
Par exemple, le système Markes, utilisé avec succès lors d'une campagne de surveillance sur un site urbain et dans un laboratoire de mesure des émissions des véhicules, a produit des données fiables qui, traitées avec des modèles de récepteurs multi-variables, nous ont permis de calculer le pourcentage d'ozone attribuable aux véhicules essence et diesel.

Les applications de dizaines de milliers de mesures par précurseur déjà effectuées dans d'autres pays, comme la France, témoignent efficacement du potentiel dont disposent les données requises par le DL 183. Si l'ensemble de données qui sera constitué dans les futurs sites italiens comprend aussi d'autres composés que ceux indiqués dans la directive sur l'ozone, il sera également possible d'obtenir des informations sur les sources industrielles.



A.Latella, G.Stani, L.Cobelli, M.Duane, H. Junninen, C. Astorga et B.R. Larsen : "Semicontinuous GC analysis and receptor modelling for source apportionment of ozoneprecursor hydrocarbons in Bresso, Milan 2003", *Journal of Chromatography A*. 1071 : 29-39, 2005

Estimations de la contribution de la source (intervalle confidentiel de ± 95 %) à partir de la modélisation du bilan massique chimique (CMB) et de la factorisation matricielle positive (PMF) de 163 mesures de COV à Milan (Bresso) en septembre 2003. Les barres indiquent les contributions au rapport de mélange (somme des COV) et le camembert indique la contribution potentielle à la formation d'ozone calculée à partir de l'approche MIR.



Dans le graphique ci-dessus on peut voir la comparaison entre les concentrations en µg/m³ des différents hydrocarbures mesurés et le pouvoir de formation de l'ozone correspondant, significatif pour noter la différence entre éthane et éthylène.

SOLUTION ANALYTIQUE PERSONNALISEE : ANALYSE GC DES PRECURSEURS DE L'OZONE SELON LE DL 183

Des solutions instrumentales au service des problèmes de surveillance de l'environnement

Le système Air Server permet l'échantillonnage en ligne continu de l'air provenant de l'environnement à surveiller ou de la cartouche qui le contient tel quel. Le système Air Server est connecté au thermodésorbeur Unity qui permet l'enrichissement des COV sur un piège de focalisation refroidi électriquement ; à la fin de la période définie pour l'échantillonnage, le piège est rapidement chauffé et les COV sont transférés au système de chromatographie en phase gazeuse.



Le module Air Server est équipé d'un contrôleur de débit massique programmable pour déterminer le volume d'air échantillonné et de 3 entrées : Echantillonnage d'air ; Etalon de calibration ; Blanc.

A partir d'un logiciel, il est possible de construire des séquences journalières / hebdomadaires en sélectionnant, par exemple, une fois par jour, l'analyse de la bouteille du zéro et celle de l'étalon, ce qui permet de vérifier que le système qui fonctionne à distance (sans la supervision directe d'un opérateur) est conforme aux attentes initiales de calibration et nettoyage.

En mode d'échantillonnage des canisters, l'Air Server peut être utilisé comme échantillonneur.



SOLUTION ANALYTIQUE PERSONNALISEE : ANALYSE GC DES PRECURSEURS DE L'OZONE SELON LE DL 183

Une particularité des systèmes de désorption thermique de Markes est la possibilité de récupérer une partie de l'échantillon contenant des Composés Organiques Volatils sur un second "tube adsorbant", placé en "recollection". En effet, pendant la phase de chauffage du piège de focalisation, il est possible de dévier une partie du flux contenant les COV qui entre sur la colonne capillaire pour analyse sur un tube rempli d'adsorbants spécifiques.

Ceci peut être fait à la fois dans l'échantillonneur simple, en remplaçant manuellement le tube de récupération, et dans les versions automatiques utilisant l'échantillonneur automatique UltraTD 100. Dans la configuration UltraTD et l'échantillonnage en ligne Air Server avec programmation par cycle horaire, il sera possible de déterminer la concentration moyenne des COV présents dans l'échantillon aspiré avec stockage des fichiers de données et du contre-échantillon relatif sur le tube adsorbant. Compte tenu des 100 places du système UltraTD, il sera possible de prélever un total de quatre jours d'échantillons pour d'éventuelles analyses de contrôle et de confirmation.



Conclusions

Le système complet de :

- module d'échantillonnage Air Server, absorbeur thermique Unity Markes International, GC 7980 avec technologie de flux capillaire, double colonne chromatographique FID et détecteur de masse série 5975 Agilent Technologies -
- élargit le potentiel de la configuration en passant de la quantification des précurseurs de l'ozone à la détermination qualitative/quantitative de composés organiques volatils inconnus.