

ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES C.O.V. SUR SITE

Contexte, méthode et résultats

1. CONTEXTE

Les industries chimiques et pétrochimiques s'intéressent de plus en plus à la recherche et au diagnostic de leurs rejets atmosphériques concernant les Composés Organiques Volatils (COV).

Les mesures réalisées par les méthodes globales (FID), ne sont pas adaptées pour cette demande de diagnostic, surtout pour ce qui concerne le choix d'une technique d'abattement et les tests de performances spécifiques exigées.

EXPLORAIR propose une méthode de travail qui permet l'identification et la quantification spécifique des molécules dites « COV », en quasi temps réel.

Cette méthode repose sur un système analytique transposé du laboratoire au terrain grâce à une miniaturisation des injecteurs et détecteurs (catharomètres).

La μ GC/MS est actuellement la technique la plus adaptée pour séparer et identifier, en temps réel, les COV allant de C1 à C10, directement sur le point d'émission du procédé industriel étudié.

A titre d'exemple nous présentons les différentes étapes d'une campagne d'analyse qui s'est déroulée sur 24heures.

2. METHODE

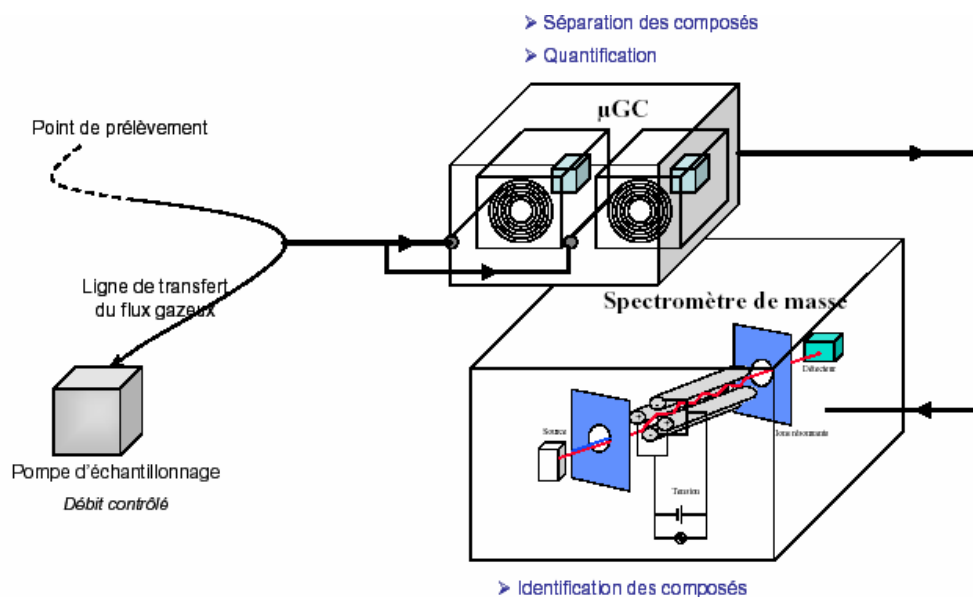
L'appareil est installé à proximité du rejet ou du procédé de production à diagnostiquer.



Concentrations supérieures ou égales à 1 ppmV, à basse température ($< 50^{\circ}\text{C}$):

Le flux à analyser est à température ambiante, les composés à déterminer sont compris dans une plage allant de 1 atome à 10 atomes de carbones (C1-C10), leurs concentrations peuvent être fluctuantes. Dans ce cas, l'analyse est directe, sans pré-concentration, la durée d'analyse n'excède pas **3 minutes**. Il est possible de suivre la variation qualitative et quantitative du mélange gazeux (cinétique selon variation du procédé), pratiquement en temps réel (séparation des composés au moyen de la chromatographie et identification des composés au moyen du spectromètre de masse). **Voir la figure suivante pour le schéma de principe.**

Une pompe assure un débit (2 à 5L/mn) constant dans une ligne de transfert (\varnothing : 8-10 mm, tube téflon). La chaîne analytique échantillonne toutes les 3 minutes dans la ligne de transfert.



Concentrations inférieures à 1 ppmV, à basse température (< 50°C) :

Un pré-concentrateur est utilisé en amont du chromatographe (accumulation sur adsorbant et thermodésorption). Le pas d'analyse est alors de 10 à 12 minutes, mais la sensibilité peut atteindre 20 à 30 ppb par molécule.

Flux à analyser chaud (> 50°C) et humide :

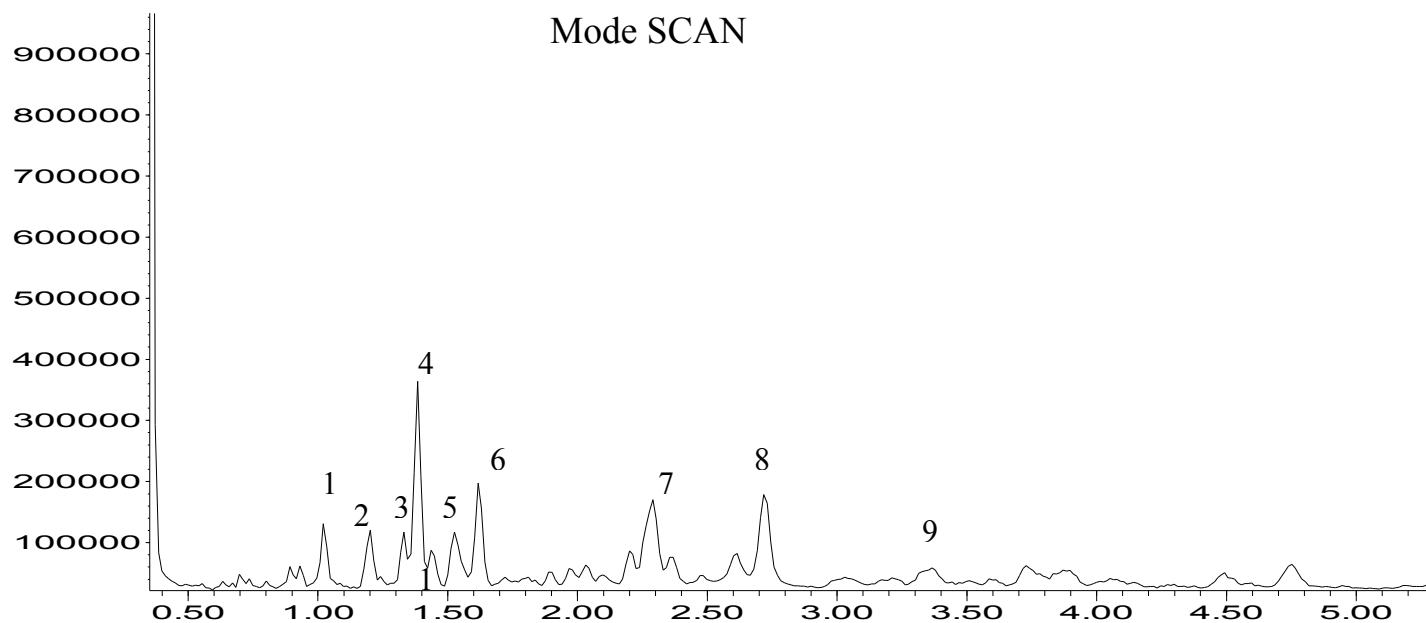
Le système de prélèvement du μ GC possède une entrée chauffée (environ 100°C). Afin d'éviter les phénomènes de condensation (point froid), il convient de transférer l'échantillon à une température suffisante jusqu'au système analytique (ligne de transfert chauffée, 180°C max.).

3. RESULTATS

Chaque acquisition réalisée sur site est enregistrée sous forme d'un chromatogramme au niveau du chromatographe et au niveau du spectromètre de masse.

Les chromatogrammes présentent des pics successifs issus de la séparation chromatographique. Une première approche d'identification est effectuée (voir chromatographe suivant).

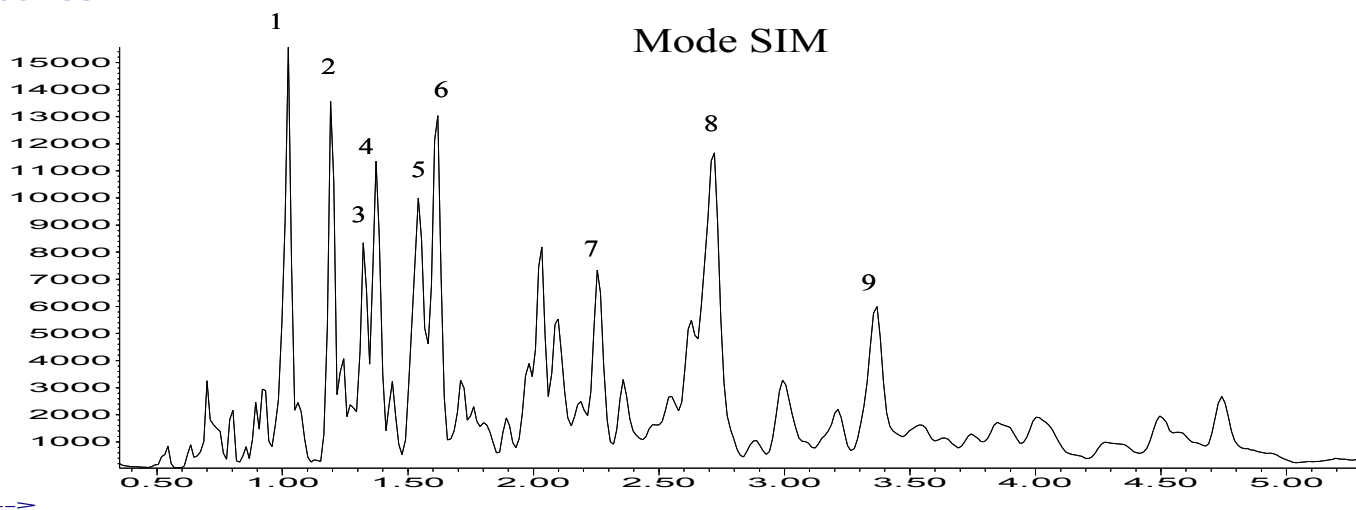
Abundance



Time-->

Certains composés, faiblement concentrés, n'apparaissent pas ou peu avec le mode d'acquisition dit SCAN (balayage). Dans ce cas nous procédons à une analyse simultanée en mode SIM : Select Ion Monitoring

Abundance



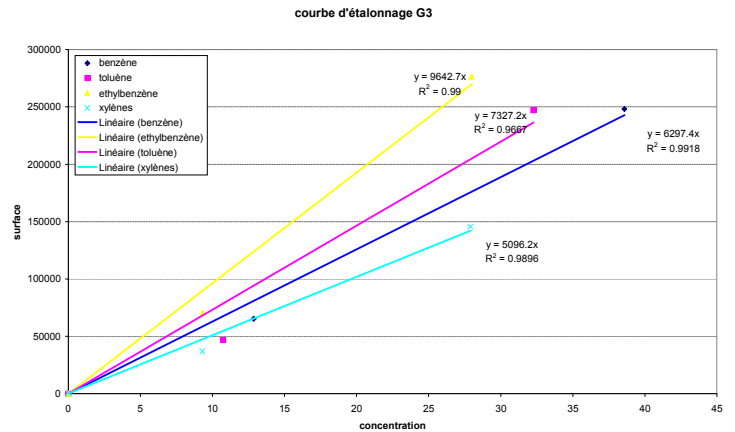
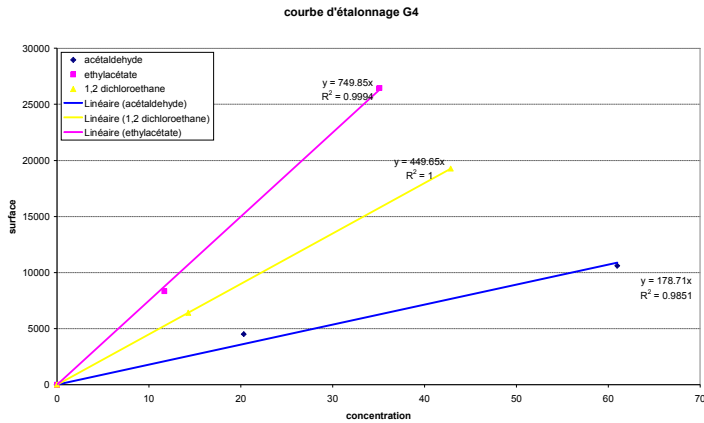
Time-->

Ce mode permet une amélioration de la sensibilité sur les composés et donc une meilleure intégration et quantification.

Les pics sont identifiés et présentés :

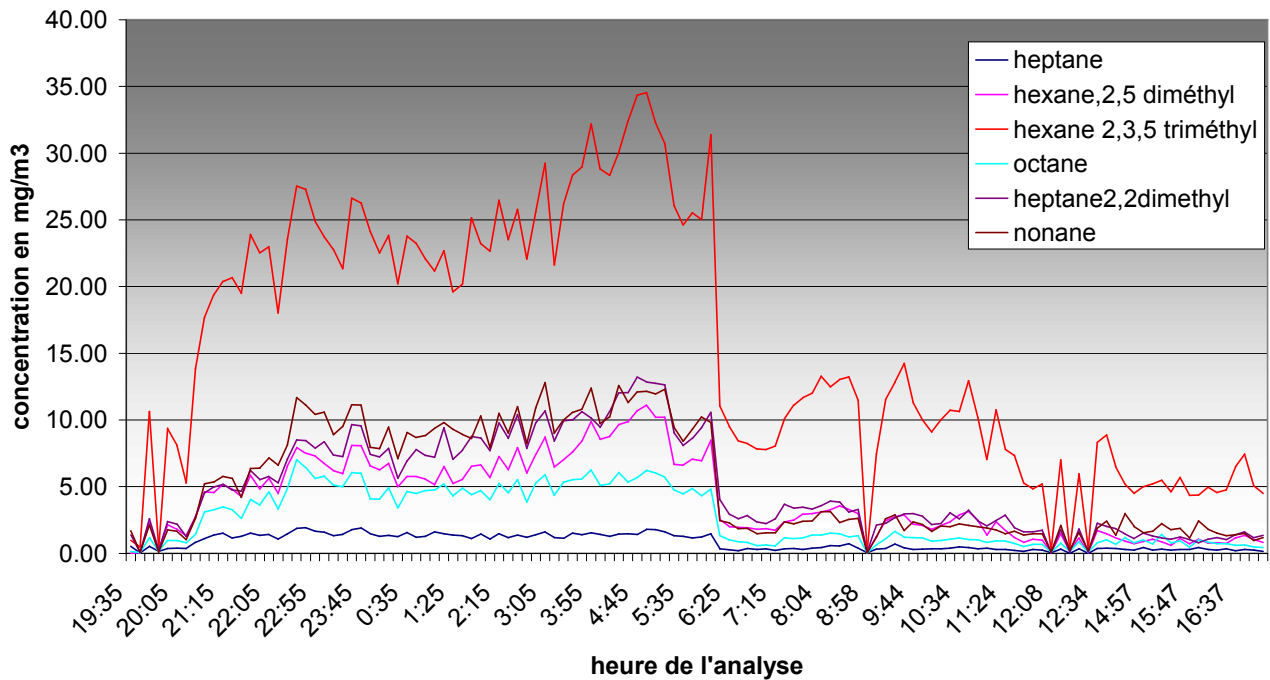
n° composés	Composés	Temps de rétention/Minutes décimales
1	heptane	1.008
2	hexane,2,5 dimethyl	1.189
3	pentane,2,3,4 trimethyl	1.332
4	toluène	1.383
5	hexane,2,2,5 triméthyl	1.526
6	octane	1.617
7	o,p xylène	2.29
8	nonane	2.718
9	cyclohexane propyl	3.36

Après l'identification des composés, l'étalonnage est effectué au laboratoire moyennant l'injection liquide des composés dans une veine gazeuse. Le rapport des débits injectés par rapport au débit de la veine gazeuse assure les concentrations à étalonner.



La variation des concentrations durant l'acquisition sur site, est traduite par un suivi cinétique de tous les composés sur la période de mesure. Nous présentons celui-ci sous la forme d'un graphe où la concentration de chaque composé est exprimée en fonction du temps.

suivi cinétiques des COV dans le rejet X



Ce type de suivi montre d'une façon très claire, les différentes variations intenses ou non, pendant le déroulement du process ou de la fabrication, et permet surtout d'établir des corrélations entre l'action en cours (production ou rejet) et les composés.

Les résultats sont enfin classés dans un tableau et sont exprimés en ppm ou mg/Nm^3 . A l'aide du débit d'air dans le conduit, nous pouvons déterminer le flux massique de chaque composé.

Ces résultats sont finalement comparés aux différents arrêtés et normes réglementaires et sont classifiés suivant leurs catégories (annexe III ; CMR ; phrase de risque.....).

	moyenne en mg/m^3	max en mg/m^3	min en mg/m^3	flux moyen en g/h
hexane,2,2,5 triméthyl	40	151	0.00	45
heptane,2,2,4 triméthyl	20	71	0.00	23
pentane,2,3,4 triméthyl	14	83	0.03	16
nonane	10	34	0.03	11
hexane2,3,5 triméthyl	7.7	26	0.00	9
heptane,2,5 diméthyl	7.6	26	0.02	8
hexane,2,5 diméthyl	7	35	0.02	8
decane	6	21	0.02	7
octane,3 methyle	5	17	0.00	5
octane	4	14	0.00	4
isopropanol	4	88	0.35	4