

# Evaluation d'un analyseur PTRMS pour la surveillance des COV en situation de proximité industrielle

## Campagne de mesure sept-oct. 2017

---

### Référence :

Diffusion : septembre 2018

---

### Atmo Normandie

3 Place de la Pomme d'Or, 76000 ROUEN

Tél. : +33 2.35.07.94.30

Fax : +33 2.35.07.94.40

contact@atmonormandie.fr

## Avertissement

Atmo Normandie est l'association agréée de surveillance de la qualité de l'air en Normandie. Elle diffuse des informations sur les problématiques liées à la qualité de l'air dans le respect du cadre légal et réglementaire en vigueur et selon les règles suivantes :

La diffusion des informations vers le grand public est gratuite. Atmo Normandie est libre de leur diffusion selon les modalités de son choix : document papier, communiqué, résumé dans ses publications, mise en ligne sur son site internet ([www.atmonormandie.fr](http://www.atmonormandie.fr)), ... Les documents ne sont pas systématiquement rediffusés en cas de modification ultérieure.

Lorsque des informations sous quelque forme que ce soit (éléments rédactionnels, graphiques, cartes, illustrations, photographies...) sont susceptibles de relever du droit d'auteur elles demeurent la propriété intellectuelle exclusive de l'association. Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle de ces informations faite sans l'autorisation écrite d'Atmo Normandie est illicite et constituerait un acte de contrefaçon sanctionné par les articles L.335-2 et suivants du Code de la Propriété Intellectuelle.

Pour le cas où le présent document aurait été établi pour partie sur la base de données et d'informations fournies à Atmo Normandie par des tiers, l'utilisation de ces données et informations ne saurait valoir validation par Atmo Normandie de leur exactitude. La responsabilité d'Atmo Normandie ne pourra donc être engagée si les données et informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées, quelles qu'en soient les répercussions.

Atmo Normandie ne peut en aucune façon être tenue responsable des interprétations, travaux intellectuels et publications diverses de toutes natures, quels qu'en soient les supports, résultant directement ou indirectement de ses travaux et publications.

Les recommandations éventuellement produites par Atmo Normandie conservent en toute circonstance un caractère indicatif et non exhaustif. De ce fait, pour le cas où ces recommandations seraient utilisées pour prendre une décision, la responsabilité d'Atmo Normandie ne pourrait en aucun cas se substituer à celle du décideur.

Toute utilisation totale ou partielle de ce document, avec l'autorisation contractualisée d'Atmo Normandie, doit indiquer les références du document et l'endroit où ce document peut être consulté.

Rapport n° 2510-001-1

Le 30/07/2018

Le rédacteur,  
Benoit Wastine.....

Le responsable de pôle,  
Sébastien Le Meur .....

Atmo Normandie – 3, Place de la Pomme d'Or - 76000 ROUEN

Tél. : 02 35 07 94 30 - mail : [contact@atmonormandie.fr](mailto:contact@atmonormandie.fr)

[www.atmonormandie.fr](http://www.atmonormandie.fr)

# Résumé

Un instrument PTRMS (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry), de type spectromètre de masse, a été testé par Atmo Normandie sur son site de mesure de Gonfreville l'Orcher, près du Havre, pendant près de 4 semaines entre septembre et octobre 2017.

Les résultats obtenus pendant la campagne de mesure ont permis de mettre en avant les opportunités offertes par ce type d'instrument, en particulier en vue de mieux répondre à l'instruction gouvernementale du 12.08.2014 relative à la gestion des situations incidentelles et/ou accidentelles impliquant des installations industrielles. Parce qu'il permet de mesurer simultanément un large panel de COV, le PTRMS opéré pour de la surveillance permanente serait un atout pour mieux caractériser les sources industrielles et mieux détecter les signaux de pollution. Autre point fort dans le cadre de l'instruction du 12.08.2014 qui recommande de procéder à des prélèvements d'air ambiant en cas d'incident/accident, le PTRMS permet d'analyser des échantillons prélevés dans des canisters ou dans des sacs. Le PTRMS, dans la version testée, ne pourrait cependant pas remplacer complètement une chaîne GC-FID telle qu'utilisée actuellement par Atmo Normandie pour surveiller 23 COV en situation de proximité industrielle. En effet, la comparaison directe entre les deux types d'instrumentation n'a pu être menée que sur 6 composés, certains comme le 1,3-butadiène n'étant pas quantifiables sur le PTRMS.

# Sommaire

<b>1. Introduction .....</b>	<b>7</b>
<b>2. Éléments nécessaires à la compréhension du document .....</b>	<b>7</b>
2.1. Contexte .....	7
2.2. Objectifs et approche choisie.....	8
2.3. Matériels et Méthodes .....	9
2.3.1. <i>Le site de mesure</i> .....	9
2.3.2. <i>La chaîne de mesure COV par GC-FID</i> .....	10
2.3.3. <i>Le PTRMS</i> .....	10
2.3.3.1. Conception et fonctionnement.....	11
2.3.3.2. La réaction de protonation .....	13
2.3.4. <i>Identification des espèces</i> .....	14
2.3.5. <i>Quantification des espèces</i> .....	14
2.3.5.1. Généralités.....	14
2.3.5.2. Facteurs de transmission .....	15
2.3.5.3. Sensibilité de mesure .....	15
2.3.5.4. Bruit de fond .....	16
2.3.6. <i>Les canisters</i> .....	17
<b>3. Déroulement de la campagne .....</b>	<b>17</b>
<b>4. Résultats.....</b>	<b>19</b>
4.1. Origine des données.....	19
4.2. Traitement des données PTRMS.....	19
4.3. Etalonnage du PTRMS.....	20
4.4. Détermination d'un bruit de fond 'moyen' pour l'ensemble de la campagne.....	22
4.5. Mesure de mélanges étalons .....	24
4.5.1. <i>Mesure de la bouteille « 7 COV »</i> .....	24
4.5.2. <i>Mesure de la bouteille « 31 COV »</i> .....	25
4.5.3. <i>Bilan</i> .....	26
4.6. Mesure d'échantillons prélevés par canisters.....	27
4.6.1. <i>Echantillons prélevés sur la ZIP du Havre</i> .....	27
4.6.2. <i>Analyses des canisters sur le PTRMS</i> .....	28
4.6.3. <i>Analyse comparative avec Tera Environnement</i> .....	29
4.6.4. <i>Canister rempli avec un mélange étalon</i> .....	30
4.7. Mesures d'air ambiant .....	31
4.7.1. <i>Comparaison PTRMS / GC-FID</i> .....	31
4.7.1.1. Principaux résultats .....	32
4.7.1.2. Focus sur le benzène et les C2-benzènes.....	33
4.7.2. <i>Principaux résultats sur les mesures d'air ambiant par PTRMS</i> .....	34

4.7.2.1. Tendances générales sur les principales espèces détectées .....	34
4.7.2.2. Liens avec les conditions de vent.....	35
4.7.2.3. Focus sur la mesure des composés soufrés.....	36
<b>5. Discussion .....</b>	<b>38</b>
<b>6. Conclusion et recommandations.....</b>	<b>40</b>
<b>7. Annexes.....</b>	<b>42</b>
<b>8. Bibliographie.....</b>	<b>44</b>



## Sigles, symboles et abréviations

- AASQA : Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'air
- BTEX : Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylènes
- COV : composés organiques volatils.
- Ce sont des composés organiques, contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs autres éléments (hydrogène, oxygène, soufre, halogènes, ...) pouvant facilement se trouver sous forme gazeuse dans l'atmosphère. Ils constituent une famille de produits très large.
- FID : Flamme Ionisation Detector (détecteur à ionisation de flamme)
- GC : Gas Chromatophy
- LSCE : Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement
- PTRMS : Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry
- ZIP : Zone Industriale Portuaire

## Définition

### Concentration massique et rapport de mélange :

La concentration massique  $C_i$  d'un composé  $i$  donné représente la masse de  $i$  par unité de volume d'air. La concentration massique s'exprime classiquement en  $\text{mg}/\text{m}^3$  ou en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Le rapport de mélange  $X_i$  est lui défini comme le rapport du nombre de moles du composé  $i$  par mole d'air, ce qui correspond également, dans le cas des gaz parfaits, au rapport du volume occupé par le gaz  $i$  dans le volume d'air considéré. Le système d'unité pour l'expression des rapports de mélange est le ppm (une partie pour  $10^6$ ) ou encore le ppb (une partie pour  $10^9$ ).

La concentration massique  $C_i$  et le rapport de mélange  $X_i$  sont reliés, dans les conditions standard de température ( $25^\circ\text{C}$ ) et de pression (1 bar) par la relation  $C_i(\mu\text{g}/\text{m}^3) = 4.157 \times 10^{-2} \times M_i \times X_i$  (ppb)

Dans le document, par abus de langage, on utilisera le terme générique de concentration pour désigner indifféremment la concentration massique ou le rapport de mélange du composé  $i$ .

# 1. Introduction

Depuis 2013, Atmo Normandie surveille en continu une vingtaine de composés organiques volatils (COV) sur les zones industrielles du Havre et de Port-Jérôme. Le dispositif a été mis en place compte tenu des activités industrielles présentes sur zone, afin :

- de renforcer la surveillance du benzène pour une meilleure caractérisation des sources et de l'exposition des populations,
- de surveiller des COV spécifiques (toxicité, abondance, potentiel de création d'ozone) pour disposer d'un outil d'évaluation des tendances d'évolutions en lien avec d'éventuelles réductions.

Dans le cadre des travaux menés suite à la parution de l'instruction gouvernementale du 12.08.2014<sup>1</sup>, Atmo Normandie étudie la possibilité d'étendre ses capacités de mesure pour mieux répondre aux attentes en matière de caractérisation de l'impact d'un incident/accident sur la qualité de l'air. Parmi la revue des solutions technologiques existantes, l'instrument PTRMS (Ionicon Analytik) est apparu comme une solution technologique intéressante, permettant notamment :

- de mesurer simultanément un grand nombre d'espèces d'intérêt (aldéhydes, alcools, amines, aromatiques, mercaptans, ...) sans préparation de l'échantillon,
- d'analyser des échantillons prélevés dans des canisters

Atmo Normandie a donc sollicité la société ADDAIR qui distribue en France le matériel Ionicon Analytik afin de convenir d'un prêt d'instrument pour procéder à son évaluation en conditions « terrain ». La campagne d'évaluation a eu lieu du 15 septembre au 10 octobre 2017 sur la zone du Havre.

Le présent rapport s'adresse aux membres d'Atmo Normandie et en particulier aux industriels concernés par l'instruction gouvernementale du 12.08.2014. Il est téléchargeable depuis le site internet [www.atmonormandie.fr](http://www.atmonormandie.fr), rubrique 'Publications'.

## 2. Eléments nécessaires à la compréhension du document

### 2.1. Contexte

L'évaluation de l'instrument PTRMS s'inscrit pour Atmo Normandie dans le cadre des travaux menés suite à la parution de l'instruction du 12.08.2014. Faisant le constat que des améliorations étaient possibles en matière de gestion des situations incidentelles ou accidentelles concernant les établissements industriels mettant en œuvre des substances dangereuses et/ou incommodantes, cette instruction gouvernementale pose un certain nombre de recommandations impliquant directement les AASQA parmi lesquelles :

- une meilleure mobilisation et coordination de tous les acteurs susceptibles d'apporter une réponse en matière d'alerte, d'expertise et d'information
- des capacités étendues pour effectuer rapidement des prélèvements et des mesures dans l'air environnant en cas d'incident/accident avec rejets dans l'atmosphère

---

<sup>1</sup> Instruction du gouvernement du 12.08.2014 relative à la gestion des situations incidentelles ou accidentelles impliquant des installations classées pour la protection de l'environnement ([http://circulaire.legifrance.gouv.fr/pdf/2014/08/cir\\_38639.pdf](http://circulaire.legifrance.gouv.fr/pdf/2014/08/cir_38639.pdf))

Atmo Normandie a été partie prenante d'un groupe de travail au niveau national visant à faire des propositions pour une meilleure implication des AASQA dans la gestion des situations incidentelles. Parmi les différentes pistes explorées et détaillées dans un rapport remis au ministère de l'environnement et à la fédération ATMO, figure celle de disposer de capacités analytiques étendues et facilement mobilisables, à même de répondre à une partie des demandes faites aux industriels concernés par l'instruction (sites Seveso Seuil Haut). En effet, ceux-ci doivent désormais identifier des solutions de prélèvement et de mesure pour les substances présentes sur leur site et susceptibles de générer des effets toxiques ou de générer des incommodités fortes sur de grandes distances en cas d'incident/accident.

Dans le cadre de réunions de travail menés localement avec l'UIC Normandie et des industriels de la région, Atmo Normandie a recherché les diverses solutions possibles pour prélever et analyser les 73 substances concernées par l'instruction à l'échelle de la région. Au-delà de l'utilisation des canisters et des tubes colorimétriques préconisée par les autorités, Atmo Normandie a mis en avant l'intérêt de disposer de capacités analytiques étendues facilement mobilisables, permettant d'une part, d'assurer un suivi continu d'un grand nombre d'espèces, et d'autre part de mesurer rapidement des échantillons prélevés par canister (ou par sac) quand la rapidité d'analyse peut dans certains cas être un enjeu pour garantir l'intégrité de l'échantillon prélevé. C'est donc dans ce cadre qu'Atmo Normandie a identifié le PTRMS comme un instrument intéressant puisque, d'après le fabricant, il permet d'analyser en continu, dans l'air ambiant et sur des échantillons prélevés par canisters (ou par sacs), plus de la moitié des 73 substances concernées par l'instruction (quand Atmo Normandie en surveille aujourd'hui 10). D'abord instrument de laboratoire plutôt orienté recherche, l'utilisation du PTRMS s'est largement 'démocratisée' ces dernières années et de nombreuses publications font état de son utilisation pour de la surveillance des COV sur le long terme ou dans le cadre campagnes de mesure « terrain ».

## 2.2. Objectifs et approche choisie

La campagne d'évaluation de l'instrument PTRMS a été construite en étroite collaboration avec la société ADDAIR et le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), qui a une grande expérience de ce type d'instrument pour l'analyse des COV dans l'air ambiant. Au vu des objectifs « exploratoires » de la campagne visant surtout à évaluer les possibilités offertes par le PTRMS, certains ajustements ont été faits par rapport au mode opératoire (fréquence d'étalonnage, correction du bruit de fond, ...) recommandé pour une utilisation 'optimale' dans le cadre d'une surveillance permanente des COV. Ces ajustements sont décrits dans le chapitre « Résultats ».

Les retours d'expérience attendus dans le cadre de cette campagne d'évaluation concernaient les points suivants :

### a. Comparaison avec la chaîne de mesure COV existante

Atmo Normandie surveille aujourd'hui en continu 23 COV par chromatographie en phase gazeuse (GC) sur la zone du Havre. Dans la version du PTRMS testée, une comparaison directe avec les mesures par GC était possible sur un nombre limité de COV (6) parmi lesquels les BTEX. La comparaison des deux types d'instrumentation devait permettre de juger des performances du PTRMS et d'envisager son acquisition pour le suivi d'espèces d'intérêt comme les BTEX, en remplacement des GC actuellement utilisés.

### b. Mesures de concentration de diverses espèces

Le PTRMS permet de mesurer une multitude d'espèces (aldéhydes, alcools, amines, aromatiques, mercaptans, ...) parmi lesquelles certaines ont été recensées comme susceptibles d'être émises lors d'un incident par les industriels du Havre. Un deuxième objectif était donc de faire pour la 1<sup>ère</sup> fois un « état des lieux » sur la zone

du Havre des concentrations atmosphériques pour des composés soufrés, chlorés et oxygénés grâce à une mesure rapide par spectrométrie de masse sans préparation d'échantillons.

### c. Faisabilité de l'analyse sur canisters

Disposer d'un instrument permettant d'analyser rapidement et sans prétraitement des échantillons prélevés dans des canisters est un enjeu d'importance dans le cadre de l'instruction du 12.08.2014. L'analyse sur canister pouvant poser des difficultés techniques (gestion de la dépression notamment), il était important de pouvoir disposer d'un retour d'expérience sur la faisabilité de l'exercice sur PTRMS. Dans le cadre de la campagne d'évaluation, il a donc été prévu de prélever des échantillons sur la ZIP du Havre et de les analyser dans la foulée sur le PTRMS. Des analyses comparatives différées avec le laboratoire Tera Environnement<sup>2</sup>, spécialisé dans l'analyse sur canister, étaient également planifiées afin de pouvoir conclure sur les résultats obtenus.

### d. Appréhender les possibilités offertes par le PTRMS, mais aussi les contraintes liées à la mise en œuvre technique, à la maintenance, à la gestion et à l'exploitation des données

D'une manière générale, l'objectif de la campagne était également d'avoir un retour d'expérience sur l'utilisation du PTRMS en mode 'routine', sa facilité de mise en œuvre, les précautions à prendre en matière de suivi, d'interprétation des résultats de mesure. Les aspects liés à la gestion et au traitement de données sont également des points de vigilance qu'il est nécessaire de bien appréhender avant une éventuelle acquisition de ce type d'équipement.

## 2.3. Matériels et Méthodes

### 2.3.1. Le site de mesure

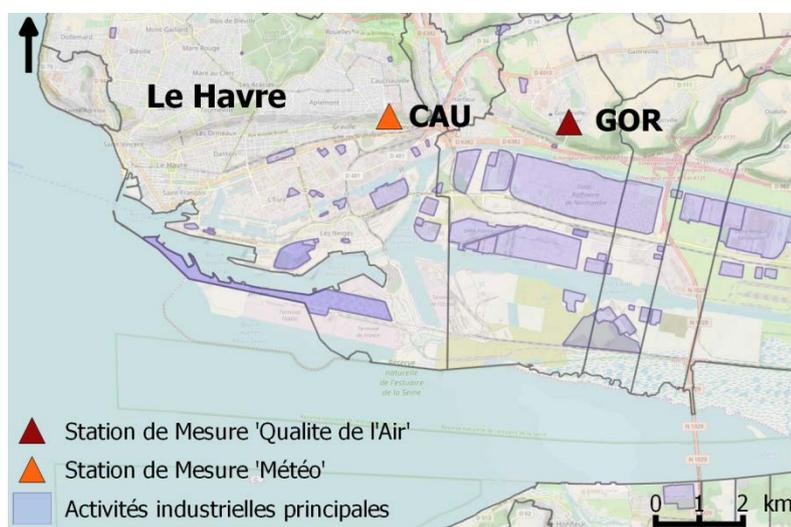


Figure 1a,b: plan de situation et photographie de la station de mesure à Gonfreville

La campagne de mesure s'est déroulée à proximité du Havre, sur la commune de Gonfreville l'Orcher où Atmo Normandie opère une surveillance permanente de la qualité de l'air en lien notamment avec les activités industrielles (dont raffinage et pétrochimie) présentes à proximité. La station de mesure (hauteur=77m) d'Atmo

<sup>2</sup> <http://www.tera-environnement.com/>

Normandie domine en effet au Sud la ZIP du Havre qui regroupe plusieurs installations classées de type Seveso Seuil Haut.

La station de mesure (figure 1b) est un shelter en bois localisé au fond du jardin de l'hôtel de ville. Elle est notamment équipée d'un analyseur SO<sub>2</sub> par fluorescence UV (Thermo Environmental Instrument, modèle 43i), d'un analyseur H<sub>2</sub>S par catalyse et fluorescence UV (Teledyne API, modèle T101) et d'un analyseur NO/NO<sub>2</sub> par chimiluminescence (Horiba, modèle APNA 370). Une surveillance spécifique des COV est réalisée par une chaîne GC-FID (Chromatotec, modèles AirmoVOC).

### 2.3.2. La chaîne de mesure COV par GC-FID

Depuis 2013, la station de Gonfreville est équipée d'une chaîne de mesure des COV pour la surveillance spécifique des activités industrielles. Deux chromatographes en phase gazeuse (Chromatotec, modèles AirmoVOC), équipés de détecteur à ionisation de flamme (FID), sont utilisés pour mesurer, en continu et indépendamment les COV dits « légers » (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) d'une part et les COV dits « lourds » (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) d'autre part. Dans les deux systèmes, l'air prélevé est pré-concentré sur un piège avant d'être envoyé (désorption thermique) dans la colonne de séparation, puis vers le détecteur FID. Pour le GC « léger » l'échantillon est préalablement séché à l'aide d'une membrane Nafion® et le piège pré-concentrateur est refroidi à -10°C. Chaque chromatographe fonctionne sur des séquences de 30 minutes avec pour le GC « léger » 10 minutes de prélèvement (débit=10 ml/min) puis 20 minutes d'analyse, et pour le GC « lourd » 22 minutes de prélèvement (débit=40 ml/min) et 8 minutes d'analyse. Les deux systèmes permettent d'atteindre des limites de quantification de l'ordre de 0,2 µg/m<sup>3</sup>.

23 COV, listés dans le tableau 1, sont suivis par Atmo Normandie à l'aide des deux GC. Le GC dit « léger » est étalonné sur le n-pentane et contrôlé sur 18 composés tous les 15 jours à l'aide d'une bouteille étalon préparée par Air Products et vérifiée une fois par an par le laboratoire SAGE de l'Institut Mines Telecom Douai. Le GC dit « lourd » est quant à lui étalonné sur le benzène et contrôlé sur 4 composés à la même fréquence à l'aide d'une bouteille étalon préparée par Air Products et raccordée avant utilisation à l'échelle nationale par le Laboratoire National d'Essais (LNE).

Espèces suivies avec le GC « léger »		Espèces suivies avec le GC « lourd »
éthane	propène	benzène
propane	1-butène	toluène
n-butane	isobutène	éthylbenzène
isobutane	cis-2-butène	o-xylène
n-pentane	trans-2-butène	m,p-xylène
isopentane	acétylène	1,2,4-triméthylbenzène
n-hexane	isoprène	styrène
éthène	1,3-butadiène	

Tableau 1 : liste des COV mesurés à Gonfreville l'Orcher par Atmo Normandie

### 2.3.3. Le PTRMS

Le PTRMS (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry) a été développé dans les années 90 par un groupe de recherche de l'université d'Innsbruck en Autriche. Il appartient à la famille des spectromètres de masse à ionisation chimique : les molécules d'intérêt ne sont pas ionisées par bombardement d'électrons ou par

radiations, mais par protonation, c'est-à-dire par transfert de protons. On parle dans ce cas de « ionisation douce », dont l'avantage est de limiter la fragmentation des molécules et de faciliter l'interprétation des spectres d'analyse [1].

Le PTRMS est souvent décrit [2] comme particulièrement adapté à l'étude la composition chimique de l'air car il permet de mesurer simultanément et jusqu'à de très faibles concentrations (<1 ppb) de nombreux COV avec un temps de réponse court (de l'ordre de la seconde) et sans préparation de l'échantillon (séchage, pré-séparation ou pré-concentration non requis).

L'instrument utilisé dans la cadre de la campagne de mesure, le modèle PTR-QMS 300, a été développé et est commercialisé par la société Ionicon (Innsbruck, Autriche, <http://www.ionicon.com>).

### 2.3.3.1. Conception et fonctionnement

Les PTRMS commercialisés par Ionicon ont connu de multiples évolutions et différents modèles sont aujourd'hui disponibles selon les applications (médecine, industrie agro-alimentaire, parfumerie, environnement, ...). Le principe général, détaillé par ailleurs dans diverses publications [2,3], reste le même avec quatre principaux composants :

1. Une source d'ions ;
2. Une chambre réactionnelle (drift tube) où a lieu la réaction d'ionisation des molécules ;
3. Un spectromètre de masse pour la séparation des molécules ionisées selon leur rapport masse/charge ;
4. Un détecteur qui convertit le signal ionique en signal électrique.

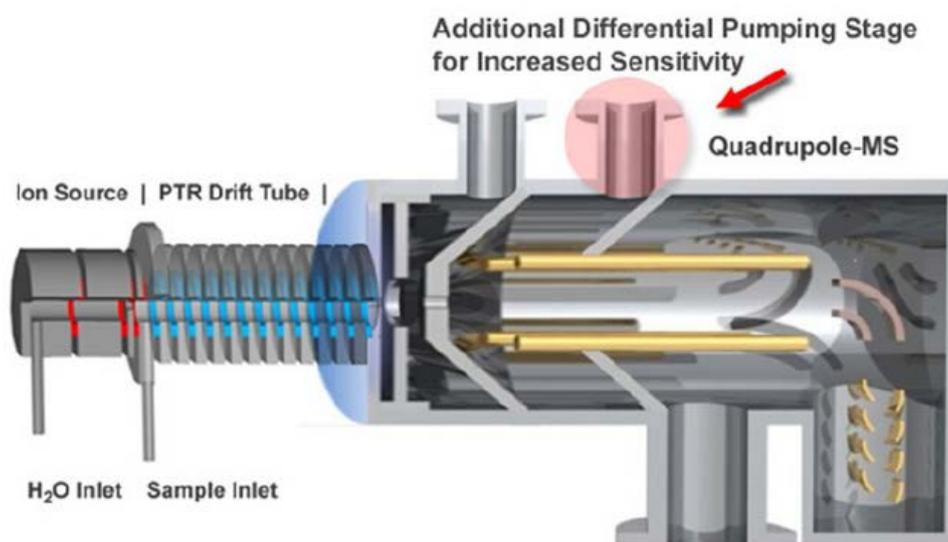


Figure 2: vue schématique d'un PTRMS (source Ionicon Analytik)

#### 2.3.3.1.1. La source d'ions

Le PTRMS repose sur le principe de ionisation des molécules par protonation. Dans sa version de base, le transfert de charges est assuré par des ions hydroniums  $H_3O^+$  produits à partir d'eau liquide purifiée. Dans la source d'ions, les molécules d'eau sont vaporisées puis fractionnées sous l'effet de décharges électriques. Elles sont finalement ionisées selon une chaîne de réaction qui va aboutir à la production d'ions primaires  $H_3O^+$  en grande quantité. Des ions secondaires ou impuretés seront également inévitablement produits, comme par exemple des ions  $NO^+$ ,  $O_2^+$ , mais aussi  $CO_2^+$  dus à la présence d'air, en faible quantité, dans la source d'ions. Le

rendement de production des ions primaires  $\text{H}_3\text{O}^+$  reste néanmoins habituellement très élevé (supérieur à 99.5% [4]) et cette haute pureté va permettre d'injecter les ions primaires directement dans la chambre réactionnelle, sans pré-sélection comme cela est parfois nécessaire avec d'autres méthodes de ionisation chimique.

A noter que Ionicon propose aujourd'hui d'autres modes de ionisation (réaction avec des ions  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{NO}^+$  ou encore  $\text{Kr}^+$ ) pour des applications nécessitant d'analyser des composés spécifiques.

### 2.3.3.1.2. La chambre réactionnelle (Drift Tube)

C'est dans la chambre réactionnelle qu'a lieu la réaction de transfert de charge entre les ions primaires  $\text{H}_3\text{O}^+$  et les molécules présentes dans l'échantillon d'air analysé. Cette réaction est énergétiquement possible pour tous les composés ayant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau ( $>166.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ).

La chambre réactionnelle consiste en un tube (typiquement de l'ordre de 10cm de long) à l'intérieur duquel un champ électrique est créé de façon à accélérer les molécules chargées et ainsi faciliter les collisions et les échanges de protons [4]. La pression y est typiquement de l'ordre de 2.0-4.0 mbar, et la température est généralement maintenue autour de  $60^\circ\text{C}$  pour minimiser les effets de mémoire liés aux matériaux utilisés (adsorption/desorption de composés) [2]. Le débit d'échantillon d'air pompé est de l'ordre de  $30\text{-}50 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$  pour un temps de séjour dans la chambre de l'ordre de 1 seconde [2].

### 2.3.3.1.3. Le spectromètre de masse

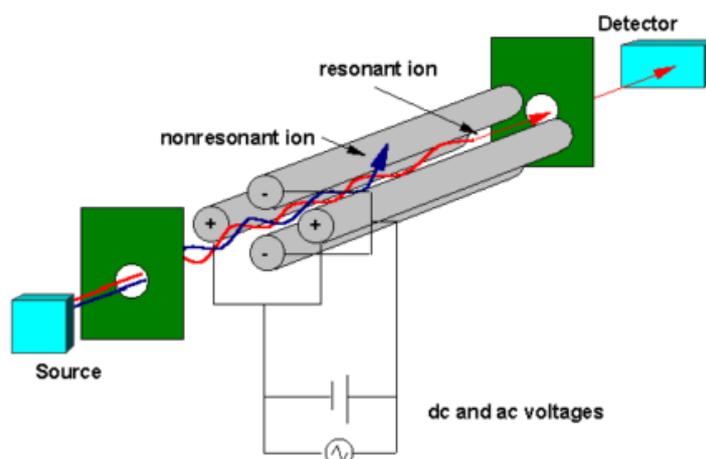


Figure 3: vue schématique d'un spectromètre de masse quadripôle (source Ionicon Analytik)

Le spectromètres de masse va permettre la séparation des espèces protonisées selon leur rapport masse/charge ( $m/z$ ). Le PTRMS modèle QMS-300, testé pendant la campagne, utilise un spectromètre de masse de type 'quadripôle'. Sans entrer dans les détails, un quadripôle est constitué de 4 électrodes sur lesquelles sont appliquées différentes tensions électriques (continues et alternatives à fréquence variable). Les ions qui sont aspirés dans l'axe du quadripôle (via une pompe turbo moléculaire qui crée un vide de l'ordre  $10^{-5}$  mbar) vont être déviés de leur trajectoire en fonction de leur rapport  $m/z$  et des tensions appliquées. Au final, pour un paramétrage donné, seuls les ions d'un rapport  $m/z$  spécifique pourront atteindre le détecteur. Le PTRMS 'quadripôle' est donc un analyseur spécifique puisqu'il ne permet pas la détermination simultanée de tous les ions. Il est toutefois possible de faire des analyses séquentielles à haute fréquence, par exemple mesurer 100 rapports  $m/z$  différents en 100 secondes (1 seconde sur chaque  $m/z$  donnée). A noter que le temps d'intégration sur chaque masse va conditionner les performances au niveau de la détection (rapport signal/bruit).

Il existe aujourd'hui des PTRMS intégrant la technologie TOF (Time Of Flight) qui présente de multiples avantages par rapport aux PTRMS 'quadripôle': mesure simultanée de l'ensemble du spectre  $m/z$  (en  $30\text{-}50 \mu\text{s}$ )

et sensibilité accrue [3]. Par ailleurs, les PTRMS 'TOF' offrent une meilleure résolution spectrale permettant de distinguer des espèces de même rapport m/z (isobares). Par exemple, la séparation de l'isoprène (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>H<sup>+</sup>) et du furane (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>OH<sup>+</sup>) sur la masse m/z.69 est possible sur un PTRMS 'TOF' [3] alors qu'un PTRMS 'quadripôle' attribuera au signal m/z 69 la somme des deux espèces.

#### 2.3.3.1.4. Le détecteur

Après séparation dans le spectromètre de masse, les ions sont dirigés vers un détecteur SEM (Secondary Electron Multiplier) qui va transformer le nombre de coups (nombre d'impacts d'ions sur la surface du détecteur) en signal électrique. La réponse du détecteur (en coups par seconde 'cps') sera linéairement proportionnelle au signal reçu tant que le détecteur ne sera pas saturé. Pour éviter les phénomènes de saturation (observables pour des concentrations de l'ordre de plusieurs ppm), il est ainsi admis de ne pas compter les ions primaires hydroniums produits en grande quantité qui arrivent directement sur le détecteur sur la masse m/z.19 mais plutôt d'utiliser le signal m/z.21 qui correspond à l'isotope H<sub>3</sub><sup>18</sup>O<sup>+</sup> avec m/z.21=500×m/z.19 (<sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O≈500) Le détecteur SEM a une durée de vie limitée dans le temps et doit être réglé périodiquement, notamment après chaque arrêt prolongé [5].

#### 2.3.3.2. La réaction de protonation

La réaction de protonation consiste en un transfert de charges (protons) entre des ions hydroniums (cas du PTRMS 'standard') et une molécule R, selon la réaction R1 :



Cette réaction est énergétiquement possible avec tous les composés ayant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau, c'est-à-dire supérieure à 166,5 kcal mol<sup>-1</sup> (691 kJ mol<sup>-1</sup>). En particulier, cette réaction est possible pour de nombreux COV, à l'exception faite des hydrocarbures légers (type alcanes saturés). Quant aux principaux constituants de l'atmosphère (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, O<sub>3</sub>), ils ont une affinité inférieure à celle de l'eau et ne réagiront donc pas avec les ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (figure 4). Le PTRMS est de fait une méthode particulièrement bien adaptée à l'analyse des COV.

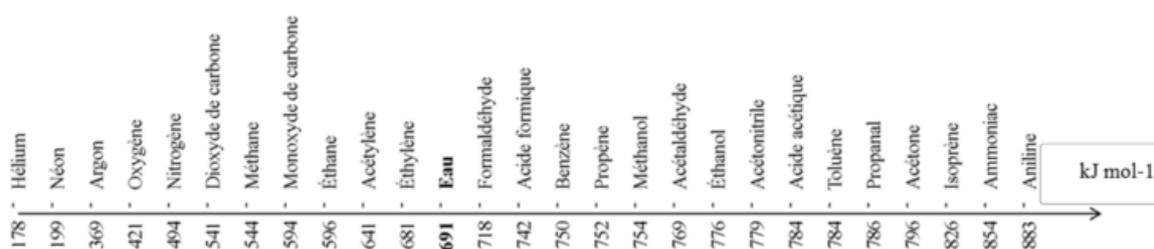
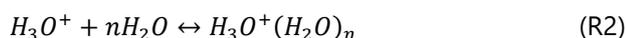


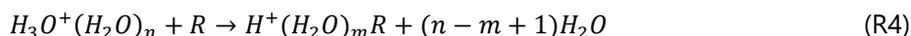
Figure 4: sélection de composés en fonction de leur affinité protonique (extrait de [4])

La réaction de protonation est une réaction exothermique, c'est-à-dire que les produits de la réaction sont énergétiquement stables par rapport aux réactifs (réaction inverse limitée). Toutefois, pour des composés ayant une affinité protonique légèrement supérieure à celle de l'eau, la réaction de protonation ne sera que faiblement exothermique et les effets de la réaction inverse seront à prendre en considération [2]. C'est par exemple le cas pour des composés comme l'hydrogène sulfuré, le formaldéhyde ou encore l'acide cyanhydrique dont la mesure par PTRMS (avec protonation par H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) souffre d'une sensibilité limitée, directement influencée par la teneur en vapeur d'eau dans l'échantillon.

Dans la chambre réactionnelle, les ions hydroniums vont également réagir, selon R2, avec les molécules d'eau présentes dans l'échantillon et provenant, également pour faible partie, de la source d'ionisation par diffusion.



Les produits de cette réaction (appelés clusters d'eau d'ordre n) vont pouvoir également réagir, sous certaines conditions, avec des molécules d'intérêt selon R3 et R4. Plus l'humidité dans la chambre réactionnelle élevée, et plus les clusters d'eau seront produits en grande quantité, d'où pour certaines espèces une sensibilité de mesure directement influencée par la teneur en vapeur d'eau [2]



D'un point de vue pratique, la distribution des ions réactifs hydroniums et des clusters d'eau dans la chambre réactionnelle est directement liée à un paramètre de fonctionnement appelé champ électrique réduit E/N, où E est le champ électrique appliqué (en V.cm<sup>-1</sup>) et N est la densité du gaz échantillonné (en molécules/cm<sup>3</sup>). Plus la valeur du champ électrique réduit est élevée et plus les ions hydroniums H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> sont majoritaires par rapport aux ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (clusters d'eau) [3].

### 2.3.4. Identification des espèces

La séparation des composés présents dans un échantillon se faisant uniquement sur le rapport masse/charge, le PTRMS ne permet pas toujours d'identifier de façon certaine les composés détectés. En effet, plusieurs espèces (isobares, isomères) peuvent interférer sur la même masse et la contribution de chacune peut être difficile à évaluer. Par ailleurs, bien que considérée comme une méthode d'ionisation « douce », la réaction de protonation peut conduire à la production d'ions fragments qui vont perturber l'identification et la quantification des composés. De même, des interférences liées à la vapeur d'eau présente dans l'échantillon vont également, dans certains cas, compliquer l'interprétation des spectres de masse (cf 2.3.3.2). Enfin, il faudra également prendre en compte dans l'analyse des spectres la composition isotopique des composés protonisés. Par exemple le chlorobenzène (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl) sera détecté sur la masse m/z.113 (<sup>35</sup>Cl) mais aussi sur la masse m/z.115 (<sup>37</sup>Cl) selon le rapport isotopique <sup>37</sup>Cl/<sup>35</sup>Cl de l'ordre de 25%.

Aujourd'hui, de nombreuses études d'inter-comparaison entre le PTRMS et d'autres méthodes analytiques comme la GC/MS ont permis d'évaluer la contribution de différents composés sur chaque masse dans différents environnements [4]. En se basant sur ces études, des hypothèses robustes peuvent être faites sur l'identification des composés.

### 2.3.5. Quantification des espèces

#### 2.3.5.1. Généralités

D'après la réaction de protonation R1, la quantité de molécules ionisées RH<sup>+</sup> en sortie de la chambre réactionnelle est donnée par l'équation E1:

$$[RH^+] = [H_3O^+]_0 (1 - e^{-k[R]\Delta t}) \quad (E1)$$

avec :

- Δt : temps de réaction ou temps de séjour des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dans le drift tube (de l'ordre de 100 μs)
- [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>0</sub> : densité moléculaire (molécule/m<sup>3</sup>) des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> avant réaction

- $k$  : constante de vitesse de la réaction de protonation (de l'ordre de  $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ ),
- $[R]$  : densité moléculaire de l'espèce R

Si la quantité d'ions hydroniums produits par la source est suffisamment élevée, alors la concentration d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la chambre réactionnelle ne sera pas significativement modifiée par la réaction R1 avec des molécules de type COV, dans les conditions ambiantes usuellement observées. En conséquence, l'approximation  $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{RH}^+]$  peut être faite et le terme  $k \times [R] \times \Delta t$  étant suffisamment petit, l'équation E1 peut dès lors être simplifiée, sous la forme :

$$[\text{RH}^+] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \times k \times [R] \times \Delta t \quad (\text{E2})$$

Tant que cette hypothèse est valide, c'est à dire tant que la concentration de l'espèce R dans l'échantillon est inférieure à environ 10 ppm [5], alors la concentration en ions  $\text{RH}^+$  en sortie de la chambre réactionnelle est linéairement proportionnelle à la concentration de l'espèce R dans l'échantillon.

### 2.3.5.2. Facteurs de transmission

Quittant la chambre réactionnelle, les ions  $\text{RH}^+$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  vont être séparés dans le spectromètre de masse puis comptés séquentiellement au niveau du détecteur (coups par seconde, cps). Les signaux  $I_{\text{H}_3\text{O}^+}$  et  $I_{\text{RH}^+}$  mesurés par le détecteur sont alors directement reliés aux quantités  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{RH}^+]$ , aux facteurs de transmissions près.

$$I_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times T_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (\text{E4})$$

$$I_{\text{RH}^+} = [\text{RH}^+] \times T_{\text{RH}^+} \quad (\text{E5})$$

Les facteurs de transmission  $T_{\text{H}_3\text{O}^+}$  et  $T_{\text{RH}^+}$ , compris entre 0 et 1, rendent compte de l'efficacité du transfert des ions depuis la chambre réactionnelle jusqu'au détecteur. En effet, tous les ions produits n'arrivent pas jusqu'au détecteur et il a été démontré que les pertes de transmission étaient masse-dépendantes et qu'elles pouvaient varier dans le temps [1]. La transmission est, de façon générale, plus limitée pour les ions lourds.

En injectant E3 et E4 dans E2, la concentration molaire de l'espèce R présente dans l'échantillon analysé peut alors s'exprimer sous la forme :

$$[R] = \frac{1}{k \times \Delta t} \times \frac{I_{\text{RH}^+}}{I_{\text{H}_3\text{O}^+}} \times \frac{T_{\text{H}_3\text{O}^+}}{T_{\text{RH}^+}} \quad (\text{E6})$$

Le ratio  $\frac{T_{\text{H}_3\text{O}^+}}{T_{\text{RH}^+}}$  est déterminé expérimentalement pour quelques masses en injectant dans l'instrument des composés en grande quantité (plusieurs ppm) et en comparant la décroissance du signal des ions primaires  $\text{H}_3\text{O}^+$  arrivant sur le détecteur et l'augmentation simultanée du signal des ions produits par la réaction de protonation. Les résultats obtenus sont ensuite généralisés à l'ensemble du spectre à l'aide d'une fonction mathématique pour obtenir une courbe de transmission.

Le fabricant fournit dans le logiciel de traitement des données une courbe de transmission par défaut mais il est recommandé de recalculer périodiquement cette courbe pour tenir compte de la variabilité de l'efficacité de transmission dans le temps, fonction notamment des paramètres de fonctionnement de l'instrument.

### 2.3.5.3. Sensibilité de mesure

Le paramètre sensibilité est utilisé pour exprimer la relation entre les signaux mesurés sur le détecteur et la concentration de l'espèce détectée. La sensibilité est ainsi définie, pour la réaction de protonation de 1 ppbv du

composé R, comme le signal produit par les ions  $RH^+$  au niveau du détecteur et normalisé par le signal d'ions  $H_3O^+$  pour  $10^6$  coups par seconde :

$$\text{Sensibilité } S = \frac{I_{RH^+} \times 10^6}{I_{H_3O^+} \times VMR} \quad (E7)$$

$$VMR = \frac{[R]}{N} \times 10^9 \quad (E8)$$

VMR est le rapport de mélange en ppbv du composé R dans l'échantillon analysé. Il est calculé à partir du ratio de la densité moléculaire du composé R sur la densité moléculaire de l'air N .

En injectant E8 et E6 dans E7, la sensibilité peut s'écrire :

$$\text{Sensibilité } S = N \times 10^{-3} \times \Delta t \times k \times \frac{T_{RH^+}}{T_{H_3O^+}} \quad (E9)$$

Quel que soit le composé détecté, la sensibilité de mesure du PTRMS va donc dépendre du temps de séjour  $\Delta t$  des ions  $H_3O^+$  dans la chambre réactionnelle, lui-même fonction de la longueur de la chambre et des paramètres de fonctionnement température, pression et tension [2]. Les différences de sensibilité entre différents composés vont s'expliquer par l'efficacité de transmission des espèces ionisées, par les constantes k de vitesse de réaction et pour certaines espèces par l'influence de la vapeur d'eau (cf. 2.4.3.2).

Le calcul de la sensibilité de mesure et des rapports de mélange d'un composé R est donc théoriquement possible d'après les équations E8 et E9. Le PTRMS fournit ainsi directement une lecture en ppbv des signaux associés aux différentes masses m/z détectées. Toutefois, une incertitude de l'ordre de 30 à 50% est généralement associée à ce calcul théorique en raison notamment de l'incertitude sur les constantes de réaction et sur les facteurs de transmission [4,6]. C'est pourquoi il est conseillé de procéder à des étalonnages réguliers de l'instrument à partir de gaz étalons pour déterminer expérimentalement les sensibilités. Cette opération est toutefois difficile à réaliser en pratique pour l'ensemble des composés susceptibles d'être mesurés par le PTRMS.

#### 2.3.5.4. Bruit de fond

La quantification des espèces par PTRMS nécessite de prendre un compte la détermination d'un bruit de fond pour chaque masse m/z analysée. En effet, il a été montré qu'il pouvait exister des biais significatifs sur les concentrations mesurées, biais le plus souvent attribués à des phénomènes de désorption d'impuretés présentes dans l'instrument et dans la ligne de prélèvement [1]. Des valeurs de 0,5 à 3 ppb sont ainsi typiquement observées pour des composés oxygénés comme le méthanol, l'acétone et l'acétaldéhyde (tableau 2)

Le bruit de fond sur l'ensemble du spectre est déterminé expérimentalement en injectant dans l'instrument de l'air « zéro », de préférence humide pour rester dans les conditions de mesure de l'air ambiant (utilisation d'un catalyseur recommandée). Il est connu pour varier avec la température environnante et pour certaines masses avec l'humidité résiduelle dans la ligne d'échantillonnage. Il est donc recommandé idéalement de le déterminer expérimentalement plusieurs fois par jour [3].

D'un point de vue pratique, la prise en compte du bruit de fond pour chaque masse se fait en soustrayant le signal obtenu pour le passage de l'air « zéro » au signal obtenu lors de l'analyse du gaz échantillon.

Compound name	Detected ion mass (amu)	Typical ambient concentration (median) (ppb)	Average offset (zero-air) (ppb)
Methanol	m33	3.180	2.375
Acetaldehyde	m45	0.528	1.118
Acetone	m59	1.444	0.339
Isoprene	m69	0.178	0.144
MACR + MVK	m71	0.091	0.087
Benzene	m79	0.110	0.174
Toluene	m93	0.196	0.059
Monoterpenes	m81, m137	0.089	0.048

Tableau 2 : exemples de bruits de fond ('average offset zero-air') en ppb déterminés expérimentalement pour certaines masses (extrait de [7])

### 2.3.6. Les canisters

Les canisters sont des enceintes en acier inoxydable (différents volumes disponibles) permettant d'effectuer des prélèvements d'air. Ils sont le plus souvent utilisés en dépression, c'est-à-dire qu'ils sont préparés sous vide et qu'une simple ouverture de vanne permet de prélever l'échantillon. Les canisters peuvent également être utilisés sous pression, mais cela implique, dans le cas d'un prélèvement d'air ambiant, d'utiliser une pompe.

Les canisters présentent l'avantage, outre la facilité d'utilisation, d'assurer de très bonnes conditions de conservation de l'échantillon, en tout cas pour un grand nombre de composés, grâce à leur traitement de surface interne. Ils sont ainsi préconisés par l'US EPA<sup>3</sup> pour le prélèvement et l'analyse des COV (méthodes TO-14 et TO-15). Dans le cadre des travaux menés suite à l'instruction gouvernementale du 12.08.2014, les canisters ont également été retenus comme une solution à privilégier pour disposer d'échantillons conservatoires afin de pouvoir caractériser l'impact d'un incident industriel en terme de qualité de l'air.

Mais si les canisters offrent une bonne conservation de l'échantillon par rapport à d'autres supports comme les sacs Tedlar, il est néanmoins des espèces (sulfures, mercaptans) qui sont connues pour se dégrader très rapidement. Aussi, l'analyse des échantillons doit être réalisée dans les meilleurs délais.

Les canisters prélevés durant la campagne d'évaluation ont été mesurés sur le PTRMS et par le laboratoire Tera Environnement situé à Croles (38) pour des analyses comparatives.



Figure 5: photographie d'un canister (volume = 6L)

## 3. Déroulement de la campagne

La campagne d'évaluation s'est déroulée du 15 septembre au 10 octobre 2017 avec un PTRMS de type 'quadripôle' (Ionicon Analytik, modèle PTR-QMS 300) qui avait été préalablement étalonné au LSCE sur 14 composés. Pendant toute la durée de la campagne, des mesures d'air ambiant ont été réalisées sur le PTRMS équipé de sa propre ligne d'échantillonnage en PTFE, protégée en amont par un filtre en PTFE. Des bouteilles étalons utilisées par Atmo Normandie pour l'étalonnage de sa chaîne de mesure COV par GC-FID ont également

<sup>3</sup> Agence Américaine de Protection de l'Environnement

été mesurées à différentes reprises (15 septembre, 05 et 10 octobre), et dans différentes conditions expérimentales. Le 05 octobre, des échantillons d'air ont été prélevés sur la ZIP du Havre dans des canisters puis analysés dans la foulée sur le PTRMS. A noter enfin, le 05 octobre, une panne électrique dans la station de Gonfreville qui a conduit à un arrêt brutal de l'instrument et à une perte de mesures pendant quelques heures.

Le PTRMS a été installé dans la station de Gonfreville le 15 septembre et les premières mesures ont pu être réalisées moins de 3 heures après la mise en route qui a consisté aux étapes suivantes :

1. Mise sous vide de l'instrument et stabilisation en température (température de consigne à 60°C dans la chambre réactionnelle, pression à 2 mbar)
2. Activation de la source d'ions : génération des ions primaires  $H_3O^+$
3. Stabilisation du signal : le régime de fonctionnement de la source d'ionisation est jugé optimal quand les signaux mesurés pour les  $m/z.30$  (ions  $NO^+$ ) et  $m/z.32$  (ions  $O_2^+$ ), produits dans la source d'ions du fait de la présence d'air, sont suffisamment faibles pour que ces ions ne puissent pas interférer avec les ions primaires  $H_3O^+$  dans la réaction de protonation. Les valeurs seuils suivantes sont usuellement utilisées :  $m/z.30 < 0.0001 \times m/z.21$  et  $m/z.32 < 0.02 \times m/z.21$ . De même, afin de limiter l'influence des clusters d'eau, l'intensité du signal mesuré sur la  $m/z.37$  doit être inférieure à  $0.06 \times m/z.21$ .

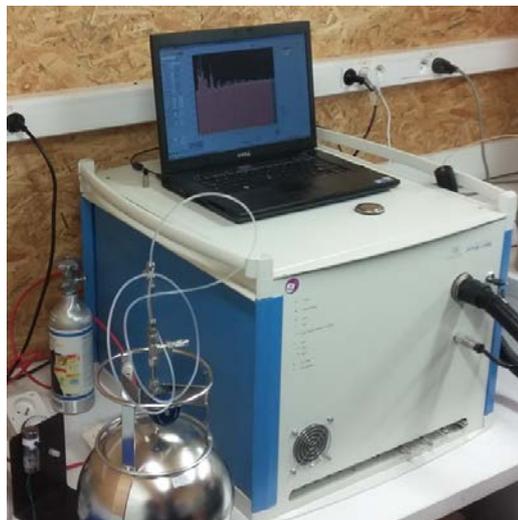


Figure 6 : PTRMS installé dans la station de mesure de Gonfreville l'Orcher

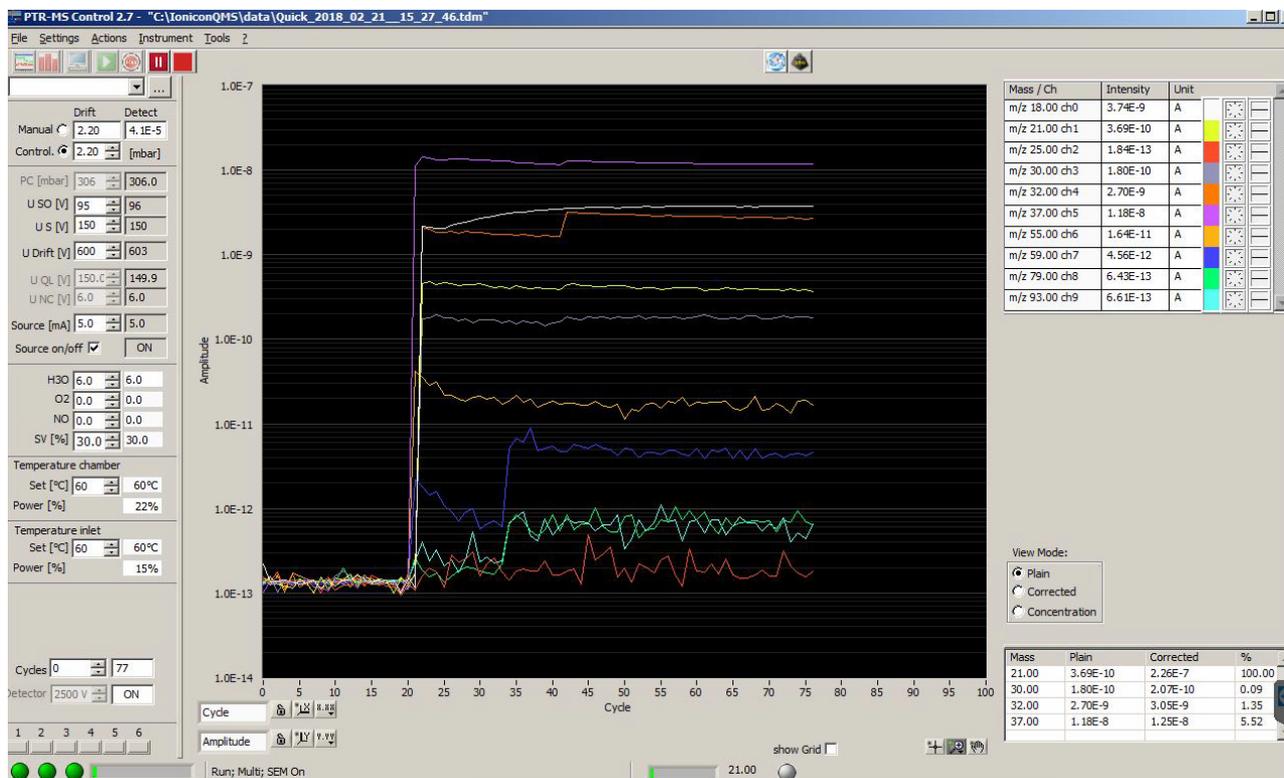


Figure 7 : copie d'écran de l'interface de contrôle du PTRMS

Une fois le réglage des paramètres de fonctionnement de l'instrument achevé, les mesures d'air ambiant ont pu débuter avec des périodes de stabilisation plus ou moins longues selon les espèces ; de l'ordre d'une 1 heure pour la majorité des cas et jusqu'à près de 24 heures pour certaines masses (ex : m/z.57 pour l'acroléine et/ou le méthyl tert-butyl éther).

Au cours de la campagne, deux modes de fonctionnement du PTRMS ont été utilisés : un mode dit « SCAN » où, dans un but exploratoire, l'ensemble du spectre de masse entre m/z.20 et m/z.200 était analysé en près de 6 minutes (temps d'acquisition sur chaque masse m/z faible, rapport signal/bruit élevé) et un mode dit « MID » où seules quelques masses sélectionnées sont analysées (rapport signal/bruit plus faible) ce qui permet d'être plus sensible.

## 4. Résultats

### 4.1. Origine des données

La majeure partie des résultats présentés ici concerne ceux obtenus avec le PTRMS pendant la campagne d'évaluation. Des données issues de ce même PTRMS (étalonnage, mesure du bruit de fond, mesure d'échantillons prélevés par canisters) mais obtenues par le LSCE au laboratoire de Gif sur Yvette sont également détaillées ci-après. A titre de comparaison et d'analyse des signaux atmosphériques, il est aussi fait référence à des résultats issus de la chaîne GC/FID et des instruments SO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S opérés par Atmo Normandie dans sa station de mesure du Gonfreville l'Orcher. Enfin, concernant les canisters, les mesures effectuées avec le PTRMS ont été confrontées à celles réalisées par le laboratoire Tera Environnement.

### 4.2. Traitement des données PTRMS

Si l'instrument PTRMS fournit directement une lecture des concentrations mesurées (ppb.lon), un post-traitement des données est néanmoins requis pour corriger certains biais. La méthodologie qui a été suivie ici est celle utilisée par le LSCE et décrite par Kalogridis [4].

#### a. Normalisation des signaux 'bruts'

Pour prendre en compte les fluctuations de production d'ions hydroniums au cours du temps, les signaux 'bruts'  $I_{RH^+}$  en coups par seconde (cps) de chaque espèce protonisée sont par convention normalisés par rapport à 1 million de coups par seconde des ions primaires. Comme la présence d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> est trop importante (10<sup>7</sup> cps en ordre de grandeur), pour éviter de saturer le détecteur c'est le signal de la masse m/z.21 (H<sub>3</sub><sup>18</sup>O<sup>+</sup>) qui est enregistré et utilisé pour la normalisation (cf. 2.3.3.1.4). Par ailleurs, la teneur en vapeur d'eau dans l'échantillon pouvant interférer sur la mesure de certaines masses (cf 2.3.3.2), il est également recommandé de normaliser les signaux bruts  $I_{RH^+}$  par rapport au signal de la masse m/z. 37 qui correspond au cluster d'eau prédominant H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O) et dont la quantité est directement proportionnelle à la teneur en vapeur d'eau dans l'échantillon [8]

$$(I_{RH^+})_{norm} = 10^6 \times \frac{I_{RH^+}}{I_{m/z.21} \times 500 + I_{m/z.37}} \text{ en coups par seconde normalisés (ncps)} \quad (E10)$$

### **b. Soustraction du bruit de fond**

Une fois les signaux bruts normalisés pour chaque m/z d'intérêt, il faut leur soustraire la valeur du bruit de fond (en ncps) déterminé lors de l'analyse d'un gaz « zéro », pour finalement obtenir, pour chaque masse m/z des coups par seconde normalisés corrigés (ncps.cor).

### **c. Application de la fonction d'étalonnage**

La dernière étape va consister à convertir les signaux normalisés corrigés en concentration (ppb) en considérant la sensibilité de mesure de l'instrument. Quand c'est possible, la sensibilité est déterminée expérimentalement à partir des fonctions d'étalonnage  $ppb=f(ncps.cor)$  obtenues à partir d'un mélange étalon de concentrations connues. Dans le cas contraire, les rapports de mélange calculés directement par l'instrument (ppb.lon) seront utilisées avec correction préalable du bruit de fonds (ppb.lon.cor).

## **4.3. Etalonnage du PTRMS**

L'instrument utilisé pour la campagne a été étalonné le 09 septembre au LSCE, avant son installation à Gonfreville l'Orcher. Il n'y a pas eu d'étalonnage par la suite sur site. En effet, le choix a été fait de s'appuyer sur l'expérience acquise par le LSCE qui a montré que l'instrument était suffisamment stable pour pouvoir supporter des arrêts prolongés sans besoin de réétalonnage, pour peu que les paramètres de fonctionnement n'aient pas été significativement modifiés. Pour des mesures « long terme », le LSCE préconise de contrôler l'étalonnage de l'instrument sur des fréquences de l'ordre du mois.

L'étalonnage a été effectué à l'aide d'une unité de calibration GCU (Gaz Calibration Unit) commercialisée par Ionicon Analytik. Le GCU est un système automatisé de dilution qui génère des quantités variables de composés gazeux à partir de mélanges étalons de concentrations connues. Avant la campagne, le PTRMS a été étalonné à partir d'un mélange de 14 composés à 1 ppmv (tableau 3) sur 5 niveaux de dilution (1, 2, 4, 8 et 16 ppbv) avec pour chaque niveau 15 minutes d'analyse. Des mesures d'air « zéro » (humide) ont été effectuées en début et en fin de séquence afin de déterminer le bruit de fond sur les masses considérées (figure 8).

Le traitement des données d'étalonnage a été effectué en suivant la méthodologie décrite dans le paragraphe 4.2. Considérant la mesure d'air zéro sur près de 24 heures en fin de séquence d'étalonnage, un bruit de fond a été calculé (moyenne sur la dernière heure d'analyse) pour chaque masse m/z étudiée. Ensuite, pour chaque niveau de dilution du mélange étalon, des signaux normalisés corrigés (ncps.cor) ont été calculés en moyennant les valeurs des 3 derniers points de mesure. Ces signaux ont alors été comparés aux concentrations de référence pour chaque niveau de dilution et des fonctions d'étalonnage (régressions linéaires) ont été déterminées (figure 9 et tableau 4). Pour le chlorobenzène et le dichlorobenzène, les fonctions d'étalonnage ont été calculées en considérant les différents isotopologues, c'est-à-dire les masses m/z.113 et m/z.115 pour le chlorobenzène et les masses m/z.147 et m/z.149 pour le 1,2-dichlorobenzène.

Mélange Etalon	Détection PTR-MS
Méthanol	m/z.33
Acétonitrile	m/z.42
Acétaldéhyde	m/z.45
Acroléine	m/z.57
Acétone	m/z.59
Isoprène	m/z.69
Crotonaldéhyde	m/z.71
2-Butanone	m/z.73
Benzène	m/z.79
Toluène	m/z.93
o-Xylène	m/z.107
Chlorobenzène	m/z.113 et m/z.115
Alpha-Pinène	m/z.137
1,2-DichloroBenzene	m/z.147 et m/z.149

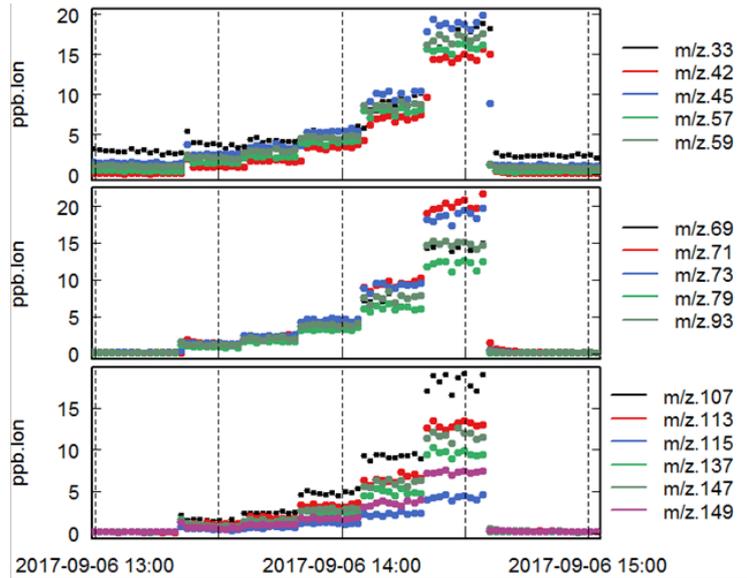


Tableau 3 et Figure 7 : détail de la composition du mélange étalon utilisé et illustration de la séquence d'étalonnage du PTRMS réalisée au LSCE le 06 septembre (ppb. Ion : concentration en ppb fournie directement par le PTRMS).

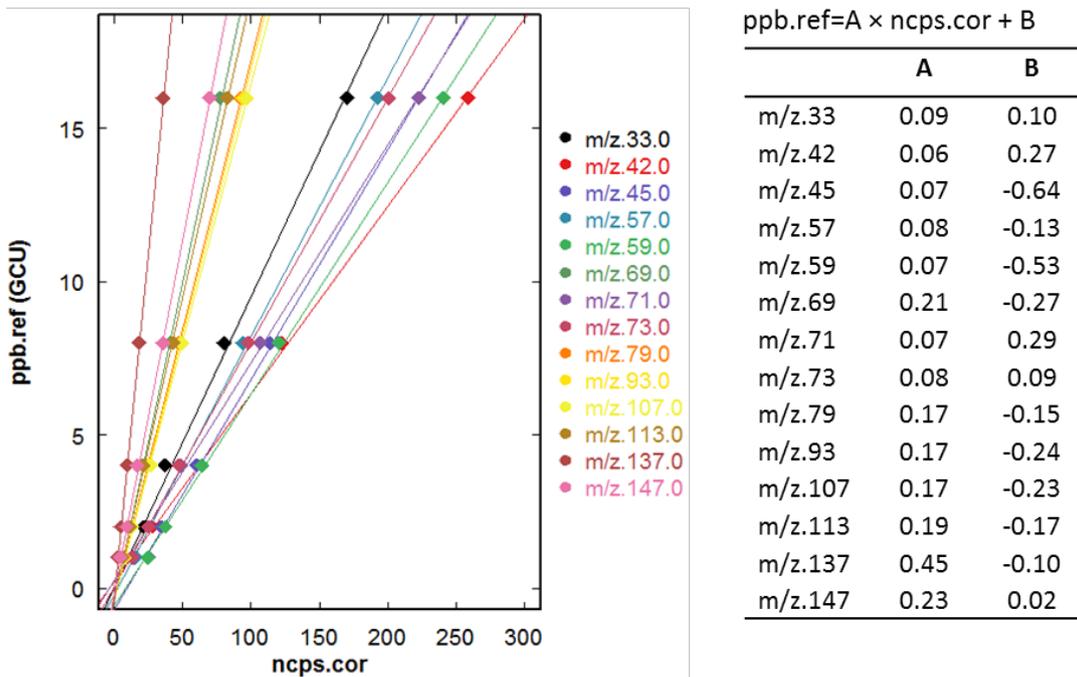


Figure 8 et Tableau 4: droites d'étalonnage et détail des coefficients d'étalonnage.

Avec les fonctions d'étalonnage ainsi établies, il est possible d'approcher l'erreur sur les valeurs de concentration fournies directement par l'instrument. Sur la figure 10 sont ainsi représentées les différences en % entre les concentrations calculées avec les fonctions d'étalonnage et les valeurs fournies par l'instrument et corrigées du bruit de fond (ppb.ion.cor). Ces différences sont contenues dans l'intervalle +/- 30% pour la plupart des espèces étudiées, en accord avec les données publiées dans la littérature [4,6]. Seul le alpha-pinène ne respecte pas cette règle sur l'ensemble de la gamme 1-16 ppb, avec des différences avec/sans étalonnage de l'ordre de 40%. En règle générale, les biais sont plus élevés à faible niveau de concentration (influence de la valeur du bruit de fond).

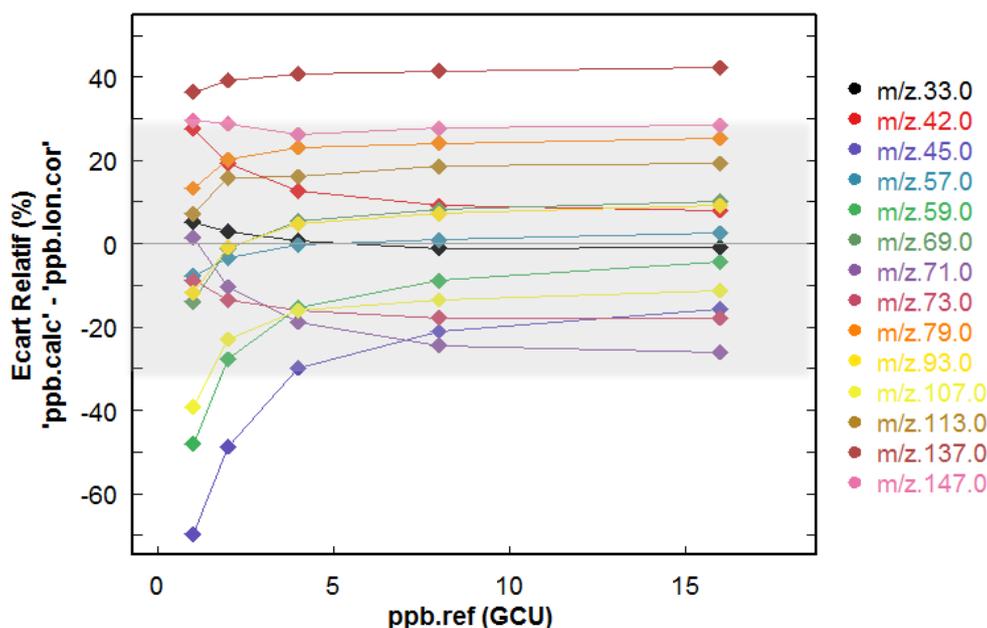


Figure 9: écarts relatifs (en %) entre les rapports de mélange calculés avec les fonctions d'étalonnage ('ppb.calc') et les valeurs fournies par l'instrument et corrigées du bruit de fond ('ppb.ion.cor') en fonction des valeurs de référence du mélange étalon ('ppb.ref').

#### 4.4. Détermination d'un bruit de fond 'moyen' pour l'ensemble de la campagne

Dans le cadre de la campagne, il a été décidé de ne pas déterminer le bruit de fond à intervalles réguliers, comme cela est préconisé, mais plutôt de travailler avec un bruit de fond de référence. En effet, d'une part, pour des raisons de logistique et d'encombrement dans la station de mesure, il était difficile d'installer le matériel nécessaire à la production d'air « zéro » humide. D'autre part, les retours d'expérience du LSCE ont montré que le poids des variations de bruit de fond sur le calcul des concentrations restait acceptable (< 1ppb), particulièrement dans le cas d'une campagne d'évaluation « exploratoire ».

Le bruit de fond de référence a donc été déterminé à partir des analyses d'air « zéro » effectuées au LSCE avant le début de la campagne (cf. paragraphe 4.3). Comme indiqué précédemment, deux mesures d'air « zéro » ont été réalisées avant et après la séquence d'étalonnage. Sur la figure 11, une lente décroissance des signaux mesurés sur le détecteur est observée lors du second passage d'air « zéro » qui a duré près de 24 heures. Ce phénomène est amplifié pour certaines masses de COV oxygénés comme m/z.45 (acétaldéhyde), m/z.57 (acroléine et/ou MTBE) ou encore m/z.59 (acétone). Pour rappel, le bruit de fond est attribué à des effets mémoire liés aux matériaux utilisés dans le système, effets mémoire connus pour être élément-dépendants et prédominants pour les espèces oxygénées. En comparant les valeurs obtenues sur les deux passages d'air « zéro », des différences significatives (jusqu'à 70%) sont observées sur les signaux bruts (ncps) pour certaines masses m/z, avec des valeurs systématiquement plus élevées lors du 1<sup>er</sup> passage (tableau 5). Converties en concentration, ces différences restent cependant inférieures à 1 ppbv.

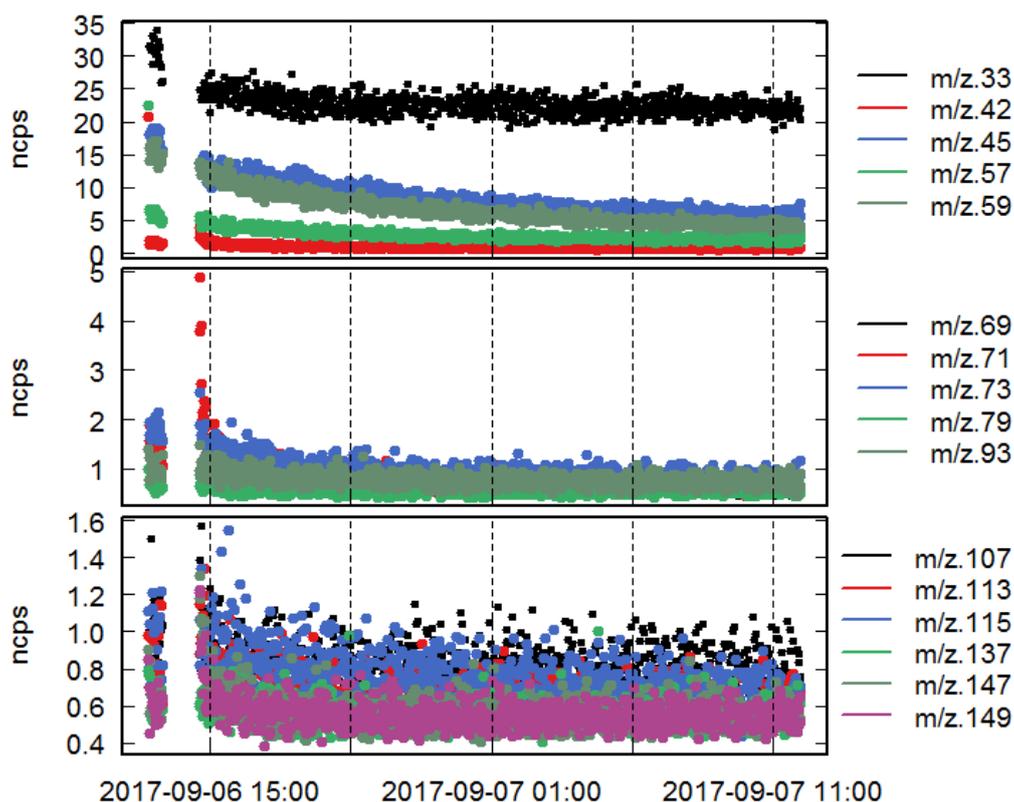


Figure 10: signaux mesurés (en coups par seconde normalisés) par le PTRMS lors des deux mesures d'air « zéro » pendant la séquence d'étalonnage au LSCE le 06 septembre.

	Valeurs du blanc (en ncps)			Valeurs du blanc (en ppb.ion)		
	Blanc#1	Blanc#2	Ecart Rel. (%)	Blanc#1	Blanc#2	Différence (ppb)
m/z.33	27.44	22.17	-19.2	2.56	2.08	-0.48
m/z.42	1.45	0.81	-44.1	0.08	0.05	-0.03
m/z.45	15.46	5.97	-61.4	1.25	0.49	-0.76
m/z.57	5.00	2.08	-58.4	0.40	0.17	-0.23
m/z.59	14.87	4.40	-70.4	1.01	0.30	-0.71
m/z.69	1.00	0.64	-36.0	0.18	0.11	-0.07
m/z.71	1.27	0.67	-47.2	0.11	0.06	-0.05
m/z.73	1.65	0.83	-49.7	0.15	0.08	-0.07
m/z.79	0.69	0.58	-15.9	0.09	0.07	-0.02
m/z.93	1.05	0.78	-25.7	0.16	0.12	-0.04
m/z.107	1.05	0.80	-23.8	0.19	0.14	-0.05
m/z.113	0.80	0.63	-21.3	0.16	0.13	-0.03
m/z.115	0.94	0.67	-28.7	0.19	0.14	-0.05
m/z.137	0.64	0.58	-9.4	0.16	0.15	-0.01
m/z.147	0.61	0.57	-6.6	0.16	0.15	-0.01
m/z.149	0.65	0.57	-12.3	0.17	0.15	-0.02

Tableau 5 :valeurs du blanc mesurées pour différentes masses m/z lors des deux passages d'air « zéro » le 06 septembre. Pour le 1<sup>er</sup> passage d'air zéro, des valeurs moyennes ont été calculées à partir des 3 derniers points de mesure et à partir des 46 derniers points de mesure pour le 2<sup>nd</sup> passage.

Le choix de travailler avec un bruit de fond « moyen » pendant la campagne paraît donc réaliste au vu des objectifs « exploratoires » de la campagne. Néanmoins, il faut garder à l'esprit dans l'interprétation des résultats présentés plus loin que ce choix peut être à l'origine, selon les masses m/z et selon la période de temps considérées, à un biais tantôt positif tantôt négatif sur l'estimation des concentrations (surestimation ou sous-estimation du bruit de fond). Pour éviter une surestimation ponctuelle du bruit de fond conduisant à des valeurs de concentrations négatives lors de la campagne, le bruit de fond « moyen » a été choisi pour chaque m/z comme la valeur minimale (en ncps et en ppb.10n) entre d'une part, la valeur obtenue lors du 2<sup>nd</sup> passage d'air « zéro » pendant l'étalonnage et d'autre part, la valeur minimale enregistrée pendant la campagne pour les mesures d'air ambiant.

## 4.5. Mesure de mélanges étalons

Atmo Normandie utilise deux bouteilles étalons pour le contrôle qualité de sa chaîne de mesure COV par GC-FID : une bouteille « 31 COV » pour l'étalonnage des COV « légers » (C2-C6) et une bouteille « 7 COV » pour l'étalonnage des COV « lourds » (C6-C12). Ces mélanges sont préparés en air sec par Air Products. Pour le mélange « 7 COV », Atmo Normandie se base sur un certificat d'étalonnage fourni par le LNE, l'étalonnage de la bouteille « 31 COV » étant lui réalisé par le laboratoire SAGE de l'Institut Mines Telecom de Douai. Ces bouteilles étalon ont été mesurées à plusieurs reprises par le PTRMS pendant la campagne afin d'évaluer d'une part la justesse du PTRMS sur des espèces cibles et d'autre part la stabilité des mesures PTRMS dans le temps.

### 4.5.1. Mesure de la bouteille « 7 COV »

Le mélange « 7 COV », étalonné par le LNE a été mesuré pendant la campagne à 5 reprises sur le PTRMS, dans des conditions opératoires différentes (tableau 6). Pour chaque période d'analyse du mélange étalon, des concentrations moyennes ont été calculées pour les masses d'intérêt (i.e. quantifiables sur le PTRMS) sur la base d'une sélection des derniers points de mesure .

Date	Nombre de points de mesure	Points de mesure retenus pour le calcul des concentrations moyennes
15-sept	43	23
15-sept	3	2
05-oct	2	2
05-oct	30	12
10-oct	32	4

Tableau 6 : détails des conditions opératoires lors des analyses successives du mélange étalon « 7 COV »

Sur la figure 12 sont reportées les concentrations moyennes calculées à l'aide des fonctions d'étalonnage (ppb.cal), pour chaque période d'analyse, pour le benzène (m/z.79), le toluène (m/z.93) et pour les C<sub>2</sub>-benzènes (m/z.107). Les coefficients de variation (Ecart-Type/Moyenne) calculés pour ces trois espèces sont de l'ordre de 5% ce qui traduit une bonne stabilité de la mesure PTRMS sur une période de 4 semaines, sachant par ailleurs que les analyses n'ont pas toutes été réalisées dans les mêmes conditions opératoires. A rappeler également le fait que l'instrument a été redémarré le 05 octobre en fin de journée suite à une panne électrique, redémarrage qui a pu légèrement perturber le fonctionnement de l'instrument. Concernant les écarts de concentration par rapport aux valeurs de référence du LNE, considérant des concentrations moyennes calculées sur l'ensemble

des épisodes d'analyse, ils varient de -24% pour les C<sub>2</sub>-benzènes à +38% pour le benzène (tableau 7). Ces écarts sont globalement plus faibles en considérant les concentrations fournies par défaut (ppb.lon.cor) par le PTRMS.

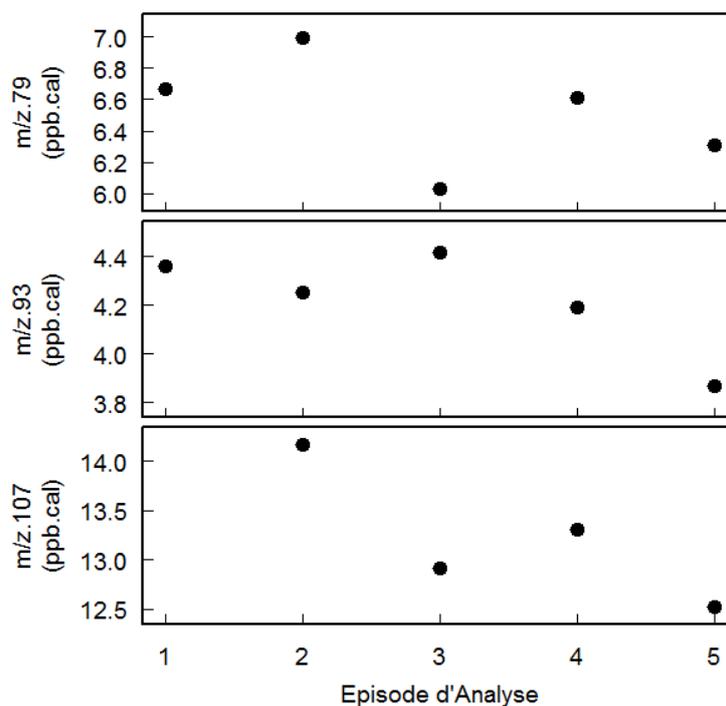


Figure 11: concentrations calculées pour le benzène (m/z.79), le toluène (m/z.93) et les C<sub>2</sub>-benzènes (m/z.107) lors des différents épisodes d'analyse de la bouteille étalon « 7 COV ».

Composé du mélange étalon	Concentration LNE (ppb)	PTRMS (ppb.cal) (Ecart-Relatif / LNE)	PTRMS (ppb.lon.cor) (Ecart-Relatif / LNE)
Benzène (m/z.79)	4.7	6.5 (38%)	5.0 (6%)
Toluène (m/z.93)	4.7	4.2 (-11%)	4.0 (-15%)
EthylBenzène (m/z.107)	4.5		
p-xylène (m/z.107)	4.3		
m-xylène (m/z.107)	4.4		
o-xylène (m/z.107)	4.2		
Somme C <sub>2</sub> -benzènes	17.4	13.2 (-24%)	14.7 (-16%)

Tableau 7 : concentrations en benzène, toluène et C<sub>2</sub>-benzènes mesurées par le LNE et sur le PTRMS (avec et sans utilisation des fonctions d'étalonnage) dans la bouteille étalon « 7 COV »

#### 4.5.2. Mesure de la bouteille « 31 COV »

Le mélange « 31 COV », étalonné par l'IMT Douai a été mesuré une seule fois sur le PTRMS pendant la campagne. Des écarts de l'ordre de ±20% ont été constatés avec les valeurs de référence de l'IMT Douai pour les espèces qui ont pu être détectés par le PTRMS (tableau 8).

Composé du mélange étalon	Concentration	PTRMS (ppb.ca)I	PTRMS (ppb.lon.cor)
	IMT (ppb)	(Ecart-Relatif / IMT)	(Ecart-Relatif / IMT)
Benzène (m/z.79)	5.7	5.9 (4%)	4.6 (-19%)
Toluène (m/z.93)	16.8	15.3 (-9%)	14.3 (-15%)
EthylBenzène (m/z.107)	1.2		
m+p-xylène (m/z.107)	5.6		
o-xylène (m/z.107)	1.2		
Somme C <sub>2</sub> -benzènes	8.0	6.5 (-19%)	7.6 (-6%)
1,3,5-triméthylbenzène (m/z .121)	1.2		
1,2,4-triméthylbenzène (m/z .121)	1.1		
1,2,3-triméthylbenzène (m/z .121)	1.0		
Somme C <sub>3</sub> -benzènes)	3.3		4.1 (24%)
Isoprene (m/z.69)	1.1	1.4 (27%)	0.9 (-18%)

Tableau 8 : concentrations en benzène, toluène, C<sub>2</sub>-benzènes, C<sub>3</sub>-benzènes et isoprène mesurées par l'IMT Douai et le PTRMS (avec et sans utilisation des fonctions d'étalonnage) dans la bouteille étalon « 31 COV »

### 4.5.3. Bilan

Le tableau 9 récapitule les écarts de justesse observés sur le PTRMS avec les deux mélanges étalon pour les masses m/z.79, m/z.93 et m/z.107, en considérant les concentrations calculées à partir des fonctions d'étalonnage du PTRMS (ppb.cal) et celles fournies par défaut par l'instrument et corrigées du bruit de fond (ppb.lon.cor).

	Bouteille « 7 COV » (échelle LNE)		Bouteille «31 COV » (échelle IMT)	
	ppb.cal (Ecart-Relatif)	ppb.lon.cor (Ecart-Relatif)	ppb.cal (Ecart-Relatif)	ppb.lon.cor (Ecart-Relatif)
benzène (m/z.79)	6.5 (38%)	5.0 (6%)	5.9 (4%)	4.6 (-19%)
toluène (m/z.93)	4.2 (-11%)	4.0 (-15%)	15.3 (-9%)	14.3 (-15%)
C <sub>2</sub> -benzènes (m/z.107)	13.2 (-24%)	14.7 (-16%)	6.5 (-19%)	7.6 (-6%)

Tableau 9 : concentrations (et écart-relatifs par rapport aux valeurs de référence) en benzène, toluène et C<sub>2</sub>-benzènes mesurées par le PTRMS (avec et sans utilisation des fonctions d'étalonnage) dans les deux bouteilles étalon

Les écarts justesse sont globalement constants pour les masses m/z.93 (de l'ordre de 10%) et m/z.107 (de l'ordre de 20%). Ce n'est pas le cas pour la masse m/z.79 (benzène) pour laquelle ont été constatés des écarts de +38% et +4% avec respectivement les valeurs de référence du LNE (bouteille « 7 COV ») et de l'IMT Douai (bouteille « 31 COV »). Ces différences peuvent être reliées, au moins en partie, à la composition des mélanges étalon et en particulier aux niveaux de C<sub>2</sub>-benzènes (8 et 17 ppbv respectivement dans les mélanges « 31 COV » et « 7 COV »). En effet, il a été montré [9,10] que les C<sub>2</sub>-benzènes comme l'éthylbenzène fragmentent sur la masse m/z.79 lors de la réaction de protonation, ce qui conduit de fait à surestimer les niveaux de benzène attribués à la masse m/z.79, et dans le même temps à sous-estimer les concentrations en C<sub>2</sub>-benzènes sur la masse m/z 107. Plus la concentration en C<sub>2</sub>-benzènes est élevée dans le mélange, et plus cette surestimation du benzène

(et sous-estimation des C2-benzènes) est amplifiée, ce qui est observé ici. A noter que des méthodes de corrections sont proposées dans la littérature pour prendre en compte ces effets [10]. Enfin, il faut souligner le fait que les résultats obtenus sur la mesure des deux mélanges étalon démontrent une nouvelle fois que l'utilisation du PTRMS sans étalonnage préalable, c'est-à-dire en utilisant les concentrations fournies directement par l'instrument (ppb.lon.cor), permet d'obtenir des résultats satisfaisants en termes de justesse pour certaines espèces comme les BTEX.

## 4.6. Mesure d'échantillons prélevés par canisters

Un des intérêts offert par l'instrument PTRMS est la possibilité d'analyser des échantillons d'air prélevés à pression ambiante dans des canisters. Cette mesure sur canister a donc été testée dans le cadre de la campagne. D'un point de vue pratique, l'analyse n'a pas posé de problèmes particuliers puisqu'il a suffi de connecter la ligne de prélèvement du PTRMS sur la vanne d'entrée du canister. Des précautions ont néanmoins dû être prises pour ne pas perturber la régulation de pression de l'instrument (e.g. ne pas aspirer trop longtemps dans la ligne avec la vanne du canister fermée). Il a également fallu veiller à purger correctement la ligne de prélèvement jusqu'à la vanne du canister (utilisation d'un Té et d'une pompe externe). L'expérience a montré qu'il était possible de prélever pendant près de 30 minutes dans des canisters de 6 litres (dépression de l'ordre de 0.2 bar) sans perturber le bon fonctionnement de l'instrument.

### 4.6.1. Echantillons prélevés sur la ZIP du Havre

Des échantillons d'air ont été prélevés par canister sur deux sites de la ZIP du Havre le 05 octobre. Pour chaque site de prélèvement, deux canisters ont été remplis simultanément en vue d'une analyse comparative avec le laboratoire Tera Environnement. Il y avait donc, à chaque fois, un canister dédié à une analyse le jour même sur le PTRMS et un autre canister pour une analyse différée chez Tera Environnement. Les canisters n'ayant pas été envoyés chez Tera Environnement ont fait l'objet, après la campagne, d'une nouvelle mesure sur PTRMS (même instrument) au LSCE.

Site de prélèvement	Identifiant Canister	Lieu et date d'analyse
#1	Can#18	PTRMS à Gonfreville (05/10/17) PTRMS au LSCE (07/12/17)
	Can#5	Tera (11/10/17)
#2	Can#14	PTRMS à Gonfreville (05/10/17) PTRMS au LSCE (07/12/17)
	Can#2	Tera (11/10/17)

Tableau 10 : détails des échantillons prélevés par canisters sur la ZIP du Havre

#### 4.6.2. Analyses des canisters sur le PTRMS

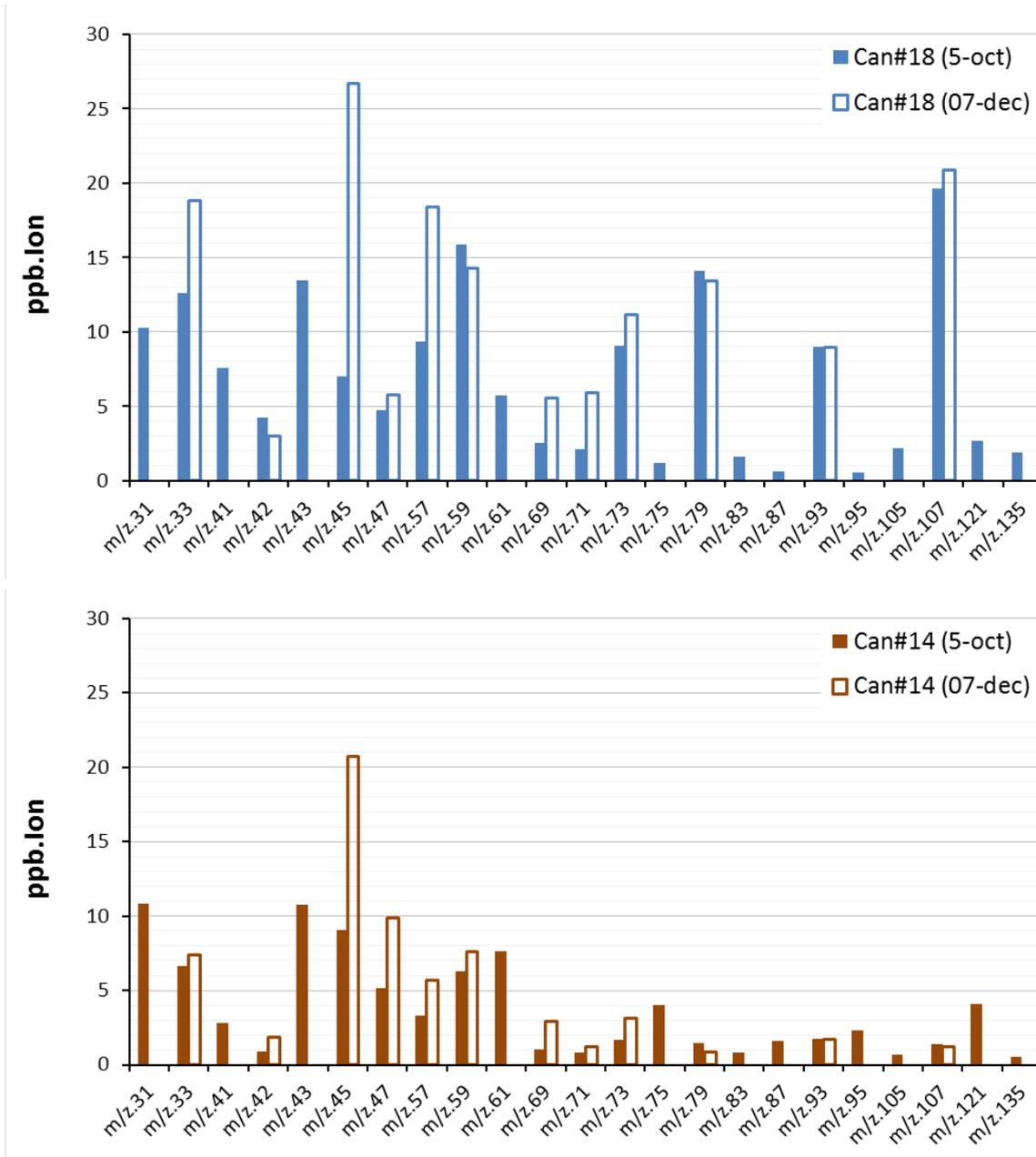


Figure 12a,b: concentrations approchées (ppb.ion) des masses m/z majoritaires détectées lors de l'analyse des canisters Can#18 et Can#14 effectuée à deux reprises sur le PTRMS dans des conditions opératoires différentes (toutes les masses m/z n'ont pas été balayées lors de la 2<sup>nd</sup>e analyse)

Les figures 13a,b rendent compte, pour les canisters Can#18 et Can#14, des masses m/z majoritaires détectées par le PTRMS, pendant la campagne et près de deux mois plus tard au laboratoire du LSCE. Les analyses effectuées au LSCE ont été effectuées sur un nombre limité de masses, ce qui n'a pas permis une comparaison exhaustive des deux séries de mesure. Par ailleurs, parce qu'il n'y a pas eu d'analyse d'air « zéro » lors de la remise en service de l'instrument au LSCE, le choix a été fait de considérer ici pour l'étude comparative les concentrations fournies par défaut par les instruments et non corrigées du bruit de fond (ppb.ion). Enfin, il faut souligner que, lors de l'analyse différée effectuée au LSCE, un mélange étalon avait été préalablement mesuré afin de contrôler l'instrument. Des écarts de l'ordre de 10% avec les valeurs de référence ont été observés sur

les masses m/z.79, m/z.93 et m/z.107 en utilisant les concentrations 'brutes' (ppb.ion) fournies par le PTRMS, ce qui a permis en 1<sup>ère</sup> approche de valider son bon fonctionnement.

Concernant la comparaison des deux séries de mesure, il apparaît, pour chaque canister, que les analyses effectuées au LSCE sont caractérisées par une forte surestimation des concentrations sur des masses spécifiques (m/z.33, m/z.45, m/z.55, m/z.57, m/z.69). Cela peut s'expliquer très probablement par des différences de bruit de fond entre les deux périodes d'analyse, sachant que les masses en question sont habituellement associées à des niveaux de fond élevés (cf. paragraphe 2.3.5.4). Pour les autres masses, et en particulier pour celles correspondant aux BTEX (m/z.79, m/z.93 et m/z.107), les résultats d'analyse sont du même ordre de grandeur. Les analyses différées effectuées au LSCE confirment donc le fait que l'échantillon prélevé sur le site de prélèvement #1 est caractérisé par des concentrations en BTEX très supérieures à celles mesurées sur l'autre point de prélèvement. Par ailleurs, le site #1 est également marqué par des niveaux plus élevés sur les masses m/z.33 (méthanol), m/z.41 (fragments de propène et/ou d'isoprène), m/z.42 (acétonitrile), m/z.57 (acroléine et/ou méthyl tert-butyl éther), m/z.59 (acétone) ou encore m/z.73 (butan-2-one). Quant à l'échantillon prélevé dans le canister Can#14 sur le site #2, il est caractérisé par des concentrations plus élevées sur les masses m/z.61 (acide acétique), m/z.75 (hydroxyacétone et/ou acide propanoïque) et m/z.121 (C<sub>3</sub>-benzènes).

#### 4.6.3. Analyse comparative avec Tera Environnement

Deux canisters, Can#5 et Can#2, prélevés dans les mêmes conditions que les canisters Can#18 et Can#14 ont été envoyés au laboratoire Tera Environnement pour une analyse comparative. Les mesures ont été effectuées le 11 octobre par GC/MS et GC/FID. Les principales espèces mesurées dans les deux canisters sont présentées dans le tableau 11, avec en comparaison les niveaux mesurés par le PTRMS le jour du prélèvement dans les canisters Can#18 et Can#14. A noter qu'aucun composé oxygéné n'a pu être détecté dans les canisters analysés par Tera Environnement (limite de quantification=10 µg/m<sup>3</sup>).

Tout d'abord, il ressort des analyses effectuées par Tera Environnement que les niveaux en divers COV, dont les BTEX, sont globalement plus élevées sur le site de prélèvement #1, ce qui rejoint les observations faites avec les canisters analysés sur le PTRMS. Des teneurs élevées en composés fluorés, non détectés dans la canister Can#5, ont par contre été mesurées par Tera Environnement dans l'échantillon prélevé sur le site #2. Ensuite, concernant la comparaison des résultats entre les deux méthodes d'analyse, Tera Environnement et PTRMS, celle-ci n'a pu être menée que sur un nombre limité de composés, puisque certaines espèces quantifiées par Tera ne sont pas identifiables sur le PTRMS (cas de l'hexane). Si les niveaux en BTEX sont globalement comparables entre les canisters Can#2 et Can#14 (site de prélèvement #2), il est surprenant de constater, pour l'autre site, des teneurs en BTEX très largement supérieures (de +300 à +600%) dans le canister Can#18 analysé par le PTRMS. Les mesures réalisées ultérieurement au LSCE sur le même canister par PTRMS ayant confirmé ces résultats, la question d'une possible contamination du canister Can#18 peut être posée. A noter à ce propos que le LSCE a également réalisé une analyse du canister Can#18 par GC/FID sans pouvoir exploiter les résultats (saturation au niveau du chromatogramme, présence d'interférents). Concernant un éventuel impact de la teneur en vapeur d'eau dans l'échantillon, aucune différence significative n'a pu être observée dans les canisters #14 et #18 lors de l'analyse sur PTRMS.

Composés	Site prélèvement #1		Site prélèvement #2	
	Can#5 (Tera, µg/m3)	Can#18 (PTRMS, µg/m3)	Can#2 (Tera, µg/m3)	Can#14 (PTRMS, µg/m3)
m+p-xylène	10.1		3.1	
o-xylène	3.6		1.1	
éthylbenzène	3.2		2.9	
Somme C <sub>2</sub> -benzènes	16.9	71.8	7.1	3.5
toluène	8.0	34.3	5.8	5.7
hexane	8.5		5.1	
pentane 2,2,4 trimethyl	8.3		4.5	
benzène	8.2	56.6	3.6	5.0
2-propanol-1,3-Dichloro	11.2		1.8	
cyclohexane	6.2	4.7	1.1	2.5
CS <sub>2</sub>	5.4			
styrène	1.1	8.8		2.6
composés fluorés			411.7	

Tableau 11 : récapitulatif des résultats d'analyses effectuées par Tera Environnement et sur le PTRMS sur deux jeux de canisters prélevés simultanément

#### 4.6.4. Canister rempli avec un mélange étalon

Pour compléter l'étude de faisabilité des mesures PTRMS sur canisters, un exemplaire a été rempli avec un mélange étalon puis envoyé au LSCE pour analyse. Le canister a été rempli par Atmo Normandie le 07 décembre avec la bouteille étalon « 31 COV » (air sec), bouteille qui avait été analysée sur le PTRMS pendant la campagne (cf. 4.5.2). L'analyse du canister a été effectuée par le LSCE sur le même PTRMS le 12 décembre. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 12.

Composé	Concentrations en ppbv		
	Etalonnage de la bouteille « 31 COV » (IMT Douai)	Mesure de la bouteille « 31 COV » par le PTRMS	Mesure du canister rempli avec la bouteille « 31 COV » par le PTRMS
Toluène (m/z.93)	16.8	14.4	15.4
C2-Benzènes (m/z.107)	8.0	7.7	8.4
Benzène (m/z.93)	5.7	4.7	4.9
C3-Benzènes (m/z.121)	3.3	4.2	4.2

Tableau 12 : comparatif des concentrations en BTEX mesurées dans une bouteille étalon par l'IMT Douai, par le PTRMS directement dans la bouteille et après transfert du mélange étalon dans un canister.

Les concentrations en BTEX mesurées dans le canister sont très proches de celles mesurées par le même PTRMS directement dans la bouteille étalon pendant la campagne. Ces valeurs sont par ailleurs en parfait accord avec les valeurs de référence de l'IMT Douai, ce qui permet de conclure, pour les composés considérés et dans les conditions de l'expérience, à l'absence de biais sur le PTRMS lié à l'analyse du mélange sur canister.

## 4.7. Mesures d'air ambiant

Pendant la campagne, des mesures d'air ambiant ont été réalisées sur le PTRMS selon deux configurations :

- du 15/09 au 05/10 en mode « Scan » : balayage des masses comprises entre m/z.20 et m/z.200 avec pour chaque masse un temps d'acquisition de 2 secondes, soit un point par masse m/z toutes les 6 minutes environ. L'objectif ici était d'avoir un large aperçu des différentes espèces susceptibles d'être détectées sur le site de Gonfreville l'Orcher.
- du 05/10 au 10/10 en mode « MID » : sélection de 31 masses à analyser, avec pour chaque masse un temps d'acquisition de 5 secondes, soit un point par masse toutes les 3 minutes environ. En réduisant le nombre de masse à analyser, l'objectif était d'améliorer la précision (rapport signal/bruit) des mesures sur les principales espèces détectées jusqu'alors.

### 4.7.1. Comparaison PTRMS / GC-FID

La chaîne de mesure COV par GC-FID installée à Gonfreville permet de suivre en continu 23 espèces, à raison d'un point de mesure toutes les 30 minutes. Pour certaines de ces espèces, une comparaison plus ou moins directe avec les mesures PTRMS est possible (tableau 13). Pour pouvoir comparer avec les mesures GC/FID, les données PTRMS présentées ci-après ont été moyennées sur 30 minutes.

Composé mesuré sur la chaîne GC/FID	Composé détectable sur le PTRMS dans la version testée	Commentaires
éthane, propane, n-butane, isobutane, n-pentane, isopentane, n-hexane	Non	Certains alcanes et alcènes sont documentés [3,11] comme potentiels interférents sur les masses m/z.41, m/z.42, m/z.43, m/z.57, m/z.69, m/z.71, ou m/z.95
éthène, 1-butène, isobutène, cis-2-butène, trans-2-butène, propène	Non	
1,3-butadiène	Oui (m/z.55)	Forte interférence avec les clusters d'eau ; signal inexploitable en matrice 'air humide'
isoprène	Oui (m/z.69)	Des interférences avec le furane, des cyclo-alcanes et le 2-méthyl-3-buten-2-ol ont été mises en évidence [3]
acétylène	Non	
benzène	Oui (m/z.79)	Des interférences liées à la fragmentation d'aromatiques plus lourds (C2 et C3-benzènes) sont documentées, de même qu'une interférence liée à la réaction de l'acide acétique avec un cluster d'eau [3]
toluène	Oui (m/z.93)	
éthylbenzène, m,p-xylène, o-xylène	Oui (m/z.107)	Le PTRMS ne permet pas de distinguer les différents isomères en C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ; la somme des C <sub>2</sub> -benzènes est donc mesurée. Le benzaldéhyde est par ailleurs cité [11] comme interférent sur la masse m/z.107. Les C <sub>2</sub> -benzènes sont enfin connus pour fragmenter sur la masse m/z.79.

Composé mesuré sur la chaîne GC/FID	Composé détectable sur le PTRMS dans la version testée	Commentaires
1,2,4-triméthylbenzène	Oui (m/z.121)	Le PTRMS ne permet pas de distinguer les différents isomères en C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ; la somme des C <sub>3</sub> -benzènes est donc mesurée. Comme pour les C <sub>2</sub> -benzènes, fragmentation sur la masse m/z.79 à prendre en compte
styrène	Oui (m/z.105)	

Tableau 13 : détails des composés mesurés par la chaîne GC-FID et détectables sur le PTRMS.

#### 4.7.1.1. Principaux résultats

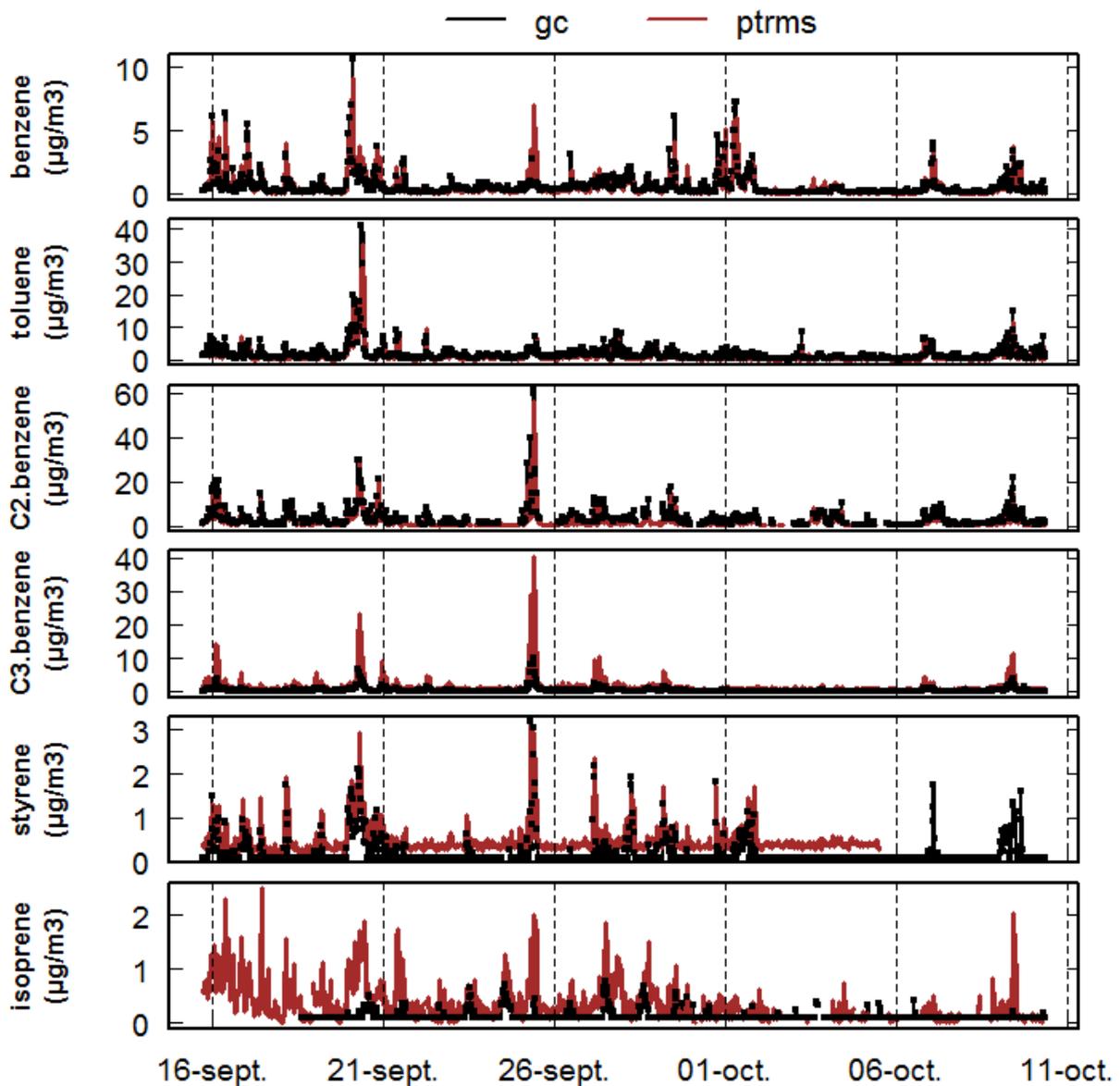


Figure 13: concentrations ambiantes mesurées par le GC-FID et le PTRMS (moyennes sur 30 minutes)

Comme le montre la figure 14, le PTRMS reproduit correctement les variations de concentrations de différents COV mesurés par la chaîne GC-FID. Le biais moyen entre les deux types d'instrumentation est nul pour le

benzène et égal à 0.6 µg/m<sup>3</sup> pour le toluène, avec une légère sous-estimation du PTRMS par rapport aux mesures GC-FID. Pour le styrène, c'est l'inverse avec globalement sur le PTRMS une surestimation de la concentration de l'ordre de 0.3 µg/m<sup>3</sup>. A noter que dans le cas du styrène, contrairement à la chaîne GC-FID, le PTRMS voit systématiquement un niveau de fond supérieur à zéro, niveau de fond qui semble avoir augmenté tout au long de la campagne. La question de la pertinence de l'utilisation d'un bruit de fond 'moyen' pour la correction des données peut donc être posée pour le styrène (cf. paragraphe 4.4). Pour les C<sub>3</sub>-benzènes, les concentrations sont également surestimées sur le PTRMS, ce qui n'est pas surprenant puisque la somme des C<sub>3</sub>-benzènes (jusqu'à 9 isomères) est mesurée alors que sur le GC seul le 1,2,4-triméthylbenzène est quantifiée. De la même manière, pour l'isoprène il faut rappeler que la masse m/z.69 sur le PTRMS peut également être associée à d'autres espèces (cf. tableau 13) susceptibles d'être émises sur la ZIP, ce qui va dans le sens d'une surestimation des concentrations par rapport au GC-FID. Enfin, en ce qui concerne les C<sub>2</sub>-benzènes, l'accord entre les deux instruments est légèrement moins bon, avec une différence moyenne GC-PTRMS de l'ordre de 1.5 µg/m<sup>3</sup>.

	Différence moyenne GC-PTRMS en µg/m <sup>3</sup> (± 1 écart-type)
benzène	0.0 ± 0.4 (N=1058)
toluène	0.6 ± 0.8 (N=1014)
C <sub>2</sub> -benzènes	1.5 ± 1.8 (N=751)
C <sub>3</sub> -benzènes	-1.2 ± 1.8 (N=1087)
styrène	-0.3 ± 0.2 (N=871)
isoprène	-0.2 ± 0.3 (N=730)

Tableau 14 : différences moyennes GC-PTRMS calculées sur l'ensemble de la campagne

#### 4.7.1.2. Focus sur le benzène et les C<sub>2</sub>-benzènes

Comme vu précédemment (cf. paragraphe 4.5.3), la mesure du benzène par PTRMS est connue pour souffrir d'un biais lié à la fragmentation d'aromatiques plus lourds (éthylbenzène, propylbenzène, ...) sur la masse m/z.79. Ainsi, plus les niveaux en C<sub>2</sub> ou C<sub>3</sub>-benzènes sont élevés, plus il faut s'attendre à voir le PTRMS surestimer la concentration de benzène mesurée sur la masse m/z.79. C'est ce qui est illustré sur la figure 15 où il apparaît également que la surestimation des niveaux de benzène est, comme attendu, accompagnée d'une sous-estimation des teneurs en C<sub>2</sub>-benzènes mesurées sur la masse m/z.107. Ces interférences sont également mises en évidence sur les figures 16a,b où sont tracées, pour l'ensemble des données de la campagne, les différences GC-PTRMS en benzène et en C<sub>2</sub>-benzènes, en fonction des niveaux de C<sub>2</sub>-benzènes mesurés sur le GC. Il est théoriquement possible de corriger ces effets [9,10].

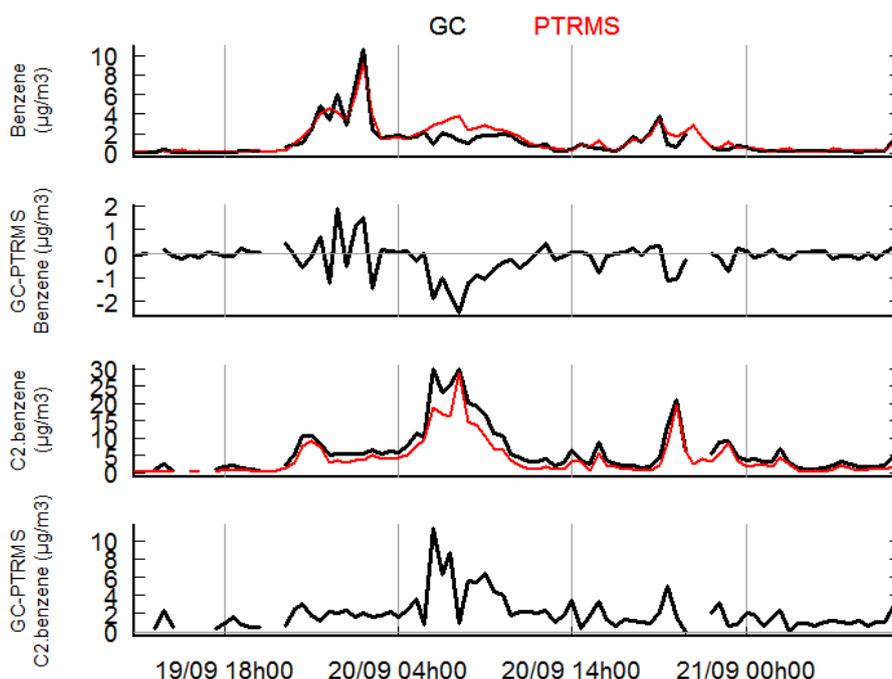


Figure 14: comparaison des concentrations en benzène et C<sub>2</sub>-benzènes mesurées par le GC-FID et le PTRMS sur une période de temps de près de 48h entre les 19 et 21 septembre

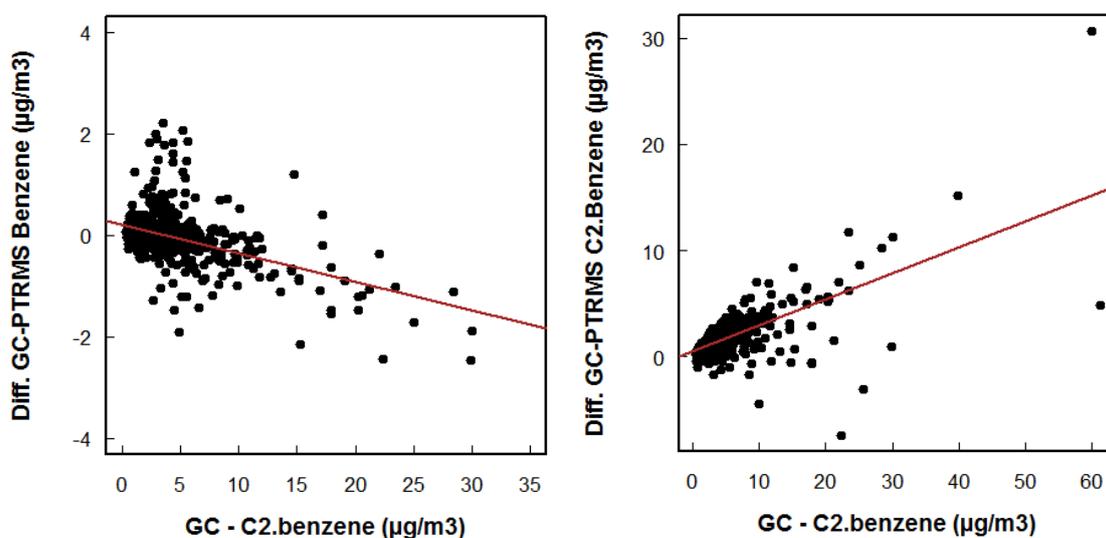


Figure 15a,b: différences GC-PTRMS calculées sur l'ensemble de la campagne pour le benzène et les C<sub>2</sub>-benzènes, en fonction des niveaux de C<sub>2</sub>-benzènes mesurés par le GC

## 4.7.2. Principaux résultats sur les mesures d'air ambiant par PTRMS

### 4.7.2.1. Tendances générales sur les principales espèces détectées

La campagne d'évaluation a permis d'accumuler, sur près de 4 semaines, des mesures régulières pour de nombreux composés (alcools, aldéhydes, ...) qui n'avaient jusque-là fait l'objet d'aucune campagne spécifique de la part d'Atmo Normandie. Il s'agit donc là d'un retour d'expérience qui permet d'avoir une vision « exploratoire » sur les principales espèces présentes sur la zone.

m/z	Concentration moyenne (ppb)	Concentration 15-min maximum (ppb)	Composé(s) associé(s)
33	2.6	23.3	méthanol
47	2.5	56.1	éthanol ; acide formique
43	1.1	11.4	fragments d'acide acétique + d'hydrocarbures
57	0.8	34.2	acroléine ; MethylTerButylEther ; fragments d'hydrocarbures
73	0.7	22.3	methylEthylCetone(MEK); butanal ; acide acrylique
61	0.7	5.9	acide acétique
46	0.5	1.3	fragments de nitrate de peroxyacétyle (PAN); méthylnitrate ; diméthylamine
59	0.5	3.7	acétone ; propanal
107	0.5	13.7	C2-benzenes ; benzaldehyde
41	0.4	7.1	fragments d'isoprène et de propène
45	0.4	9.6	acétaldéhyde
71	0.4	0.7	méthylVinylCétone (MVK) ; méthacrolein (MACR) ; divers hydrocarbures
42	0.4	1.1	acétonitrile ; fragments d'hydrocarbures
93	0.4	10.6	toluène
121	0.3	9	C <sub>3</sub> -benzenes
54	0.3	12.1	acrylonitrile
137	0.2	3.5	Monoterpenes
101	0.2	3.3	hexanal

Tableau 15 : détail des masses détectées comme majoritaires sur l'ensemble des mesures d'air ambiant.

Le tableau 15 regroupe les principales masses m/z détectées pendant la campagne en considérant l'ensemble des concentrations moyennées sur 15 minutes. Parmi les espèces majoritaires figurent le méthanol (m/z.33) et l'éthanol (m/z.47) avec des concentrations moyennes de l'ordre de 2.5 ppb. Le méthanol est un COV typiquement mesuré en situation de fond à des niveaux de l'ordre de 1 ppb [2]. C'est un composé largement utilisé comme solvant dans l'industrie chimique et il rentre dans la composition de certains carburants, tout comme l'éthanol qui est par ailleurs associé à l'industrie agroalimentaire, à l'industrie pharmaceutique et à la production de bio-carburants. A noter que l'éthanol est connu pour fragmenter sur la masse m/z.29 (détectée parmi les masses majoritaires) et que la masse m/z.47 peut également être associée à l'acide formique. Autres composés détectés comme majoritaires, l'acide acétique (m/z.61), connu pour être le principal acide organique présent dans la troposphère [12], et l'acétone, COV produit naturellement par la végétation, par les feux de biomasse ou ayant pour origine l'oxydation de certains composés (propane,...) [2].

#### 4.7.2.2. Liens avec les conditions de vent

En croisant les mesures du PTRMS avec les données météorologiques enregistrées sur le site de Caucriauville à proximité de Gonfreville, il est possible d'avoir sur la durée de la campagne des premières informations sur les zones émettrices des différents composés analysés. En particulier, il est intéressant de regarder quels sont les composés qui sont majoritairement associés à une influence de la zone industrielle. L'ensemble des points de mesure a ainsi été séparé pour une 1<sup>ère</sup> approche, en deux groupes distincts, selon la direction du vent au

moment de la mesure (tableau 16). Des concentrations moyennes ont ensuite été calculées pour chaque espèce suivant la zone d'influence associée (figure 17).

Identification du secteur	Critère de sélection des données	Nombre de points de mesures associés (% occurrence)
Influence ZIP	Vitesse Vent > 1 m/s Secteurs Est, Sud-Est, Sud, Sud-Ouest	1196 (51%)
Hors Influence ZIP	Vitesse Vent > 1 m/s Secteurs Ouest, Nord-Ouest, Nord, Nord-Est	1126 (47%)

Tableau 16 : sélection des données en fonction des mesures de vent

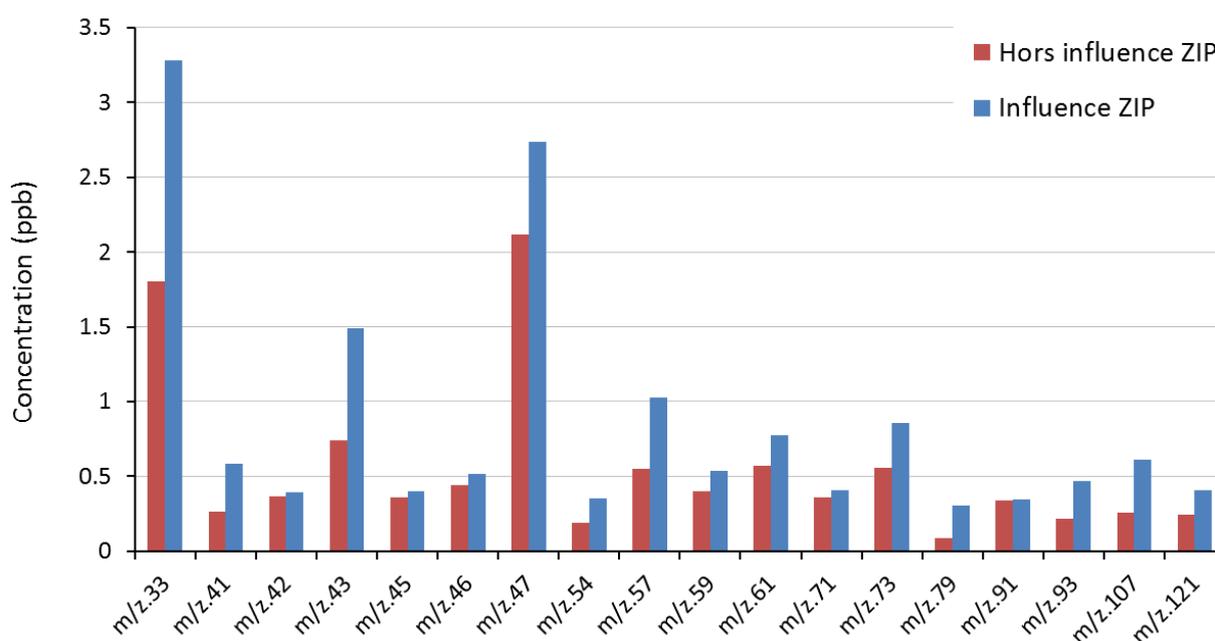


Figure 16: concentrations moyennes mesurées pour certaines masses m/z selon le secteur d'influence associé

En moyenne, des concentrations supérieures (jusqu'à +40%) sont observées quand les conditions de vent sont associées à une influence de la ZIP. C'est le cas pour les BTEX (m/z.79, m/z.93, m/z.107, m/z.121), mais aussi pour des composés tels que le méthanol (m/z.33), l'acroléine et/ou le MTBE (m/z.57), l'acrylonitrile (m/z.54), ou encore l'acide acétique (m/z.61 et m/z.43) et le propène (fragmentation sur la masse m/z.41). A l'inverse, pendant la campagne, des niveaux de concentration globalement comparables ont été observés, quelle que soit la zone d'influence associée, pour des composés comme l'acétonitrile (m/z.42), l'acétaldéhyde (m/z.45), l'acétone (m/z.59), le méthylvinylcétone (MVK) et/ou la méthacroleine (m/z.71).

#### 4.7.2.3. Focus sur la mesure des composés soufrés

L'H<sub>2</sub>S (m/z.35) fait partie de ces composés comme le formaldéhyde (m/z.31) ou l'acide cyanhydrique (m/z.28) qui sont théoriquement quantifiables sur le PTRMS dans sa version standard (protonation par ions hydronium) mais dont la mesure est fortement influencée et limitée par la teneur en vapeur d'eau (cf. paragraphe 2.3.3.2). Par ailleurs, la quantification de l'H<sub>2</sub>S sur le PTRMS nécessite en toute rigueur de tenir compte de l'interférence

du méthanol dont l'isotope  $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$  (abondance naturelle de 0.2%) est également détecté sur la masse  $m/z.35$ , ce biais positif restant cependant négligeable dans les conditions ambiantes usuelles [13].

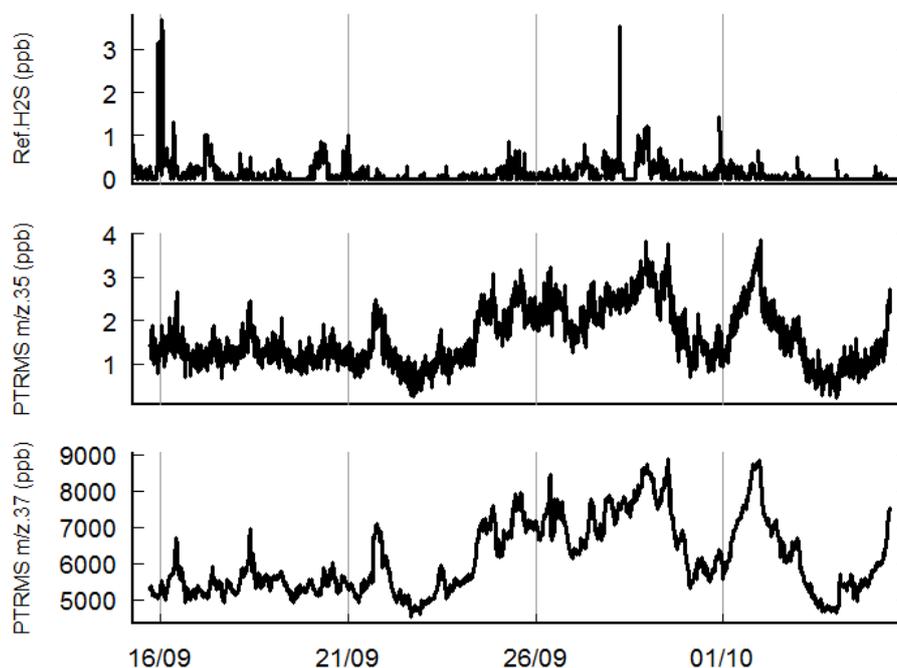


Figure 17: concentrations en  $\text{H}_2\text{S}$  mesurées sur l'instrument de référence (Teledyne API, modèle T101) et concentrations mesurées par le PTRMS sur les masses  $m/z.35$  ( $\text{H}_2\text{S}$ ) et  $m/z.37$  (cluster d'eau)

Comme le montre la figure 18, l'utilisation de la masse  $m/z.35$  pour quantifier l' $\text{H}_2\text{S}$  est inexploitable, sans réglage spécifique de l'instrument et sans post-traitement des données ; l'influence de la vapeur d'eau ( $m/z.37$ , cluster d'eau principal) est évidente. Néanmoins, la faisabilité de la mesure d' $\text{H}_2\text{S}$  par PTRMS a été démontrée à des niveaux inférieurs au ppb en déterminant expérimentalement les variations de la sensibilité de mesure en fonction de la teneur en vapeur d'eau [13].

Quant à la mesure des organo-soufrés comme le méthanthiol ( $m/z.49$ ), le DMS ( $m/z.63$ ) et le DMDS ( $m/z.95 + m/z.79$ ), elle est également théoriquement possible sur le PTRMS. Leur identification et a fortiori leur quantification peut néanmoins être compliquée dans le cas de mélanges complexes [14]. Pendant la campagne, il n'y a pas eu d'évènements majeurs sur ces masses spécifiques. Comme le montre la figure 19, la masse  $m/z.49$  (méthanethiol) a néanmoins connu un léger pic de l'ordre de 0,2 ppb le 20 septembre, qui coïncide avec un pic sur la masse  $m/z.95$  (DMDS et/ou phénol) et une augmentation des niveaux de  $\text{SO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$ . Aucun évènement n'a été observé en revanche sur la masse  $m/z.63$  (DMS) pendant la campagne.

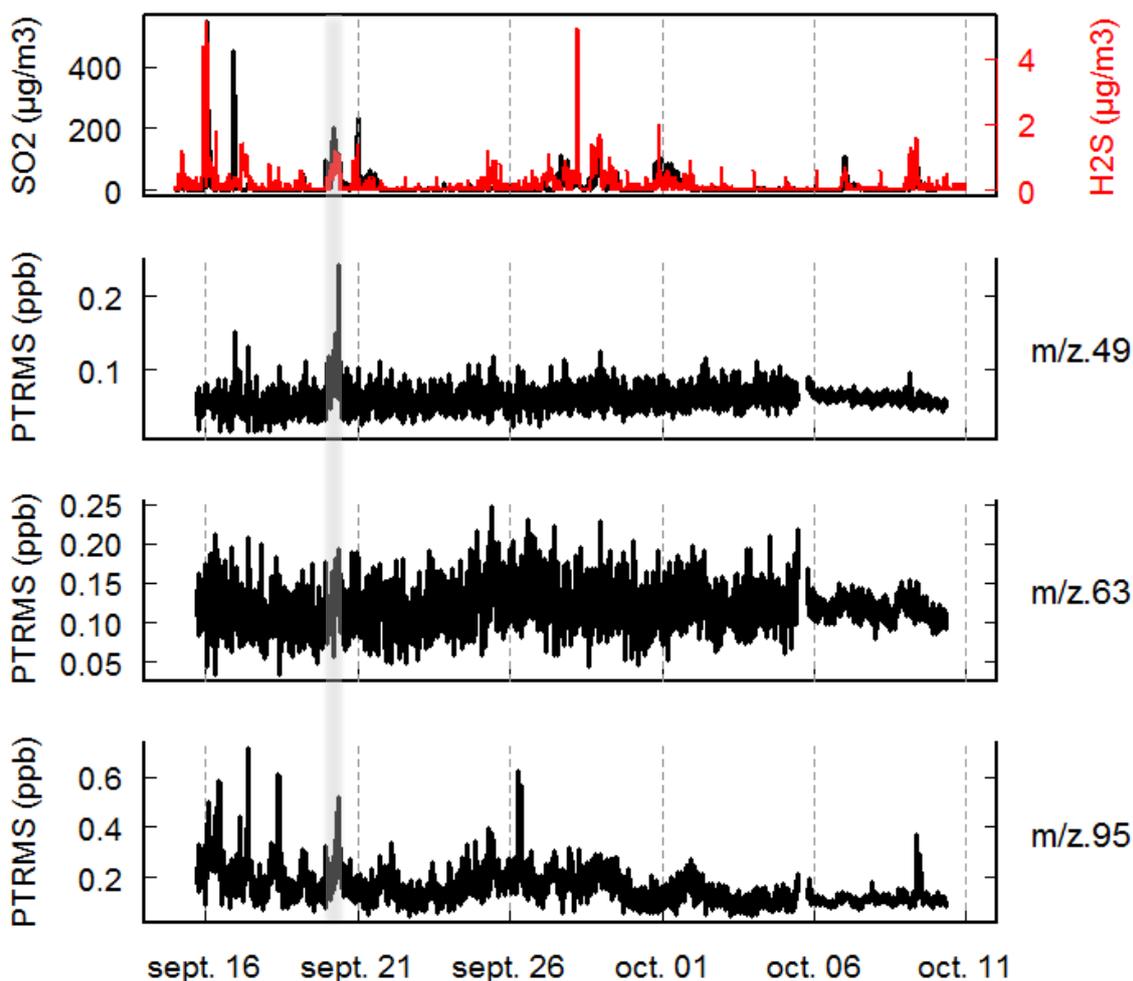


Figure 18: concentrations mesurées en H<sub>2</sub>S (instrument Teledyne API, modèle T101 ), en SO<sub>2</sub> (Thermo Environmental Instrument, modèle 43i), et concentrations mesurées par le PTRMS pour les masses m/z.49 (méthanethiol), m/z. 63 (DMS) et m/z.95 (DMDS et/ou phénol)

## 5. Discussion

Les résultats présentés ici permettent d'avoir un premier retour d'expérience sur les capacités analytiques de l'instrument PTRMS dans la version testée (protonation par ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et spectromètre de masse de type quadripole). Pour rappel, l'objectif de la campagne d'évaluation était surtout exploratoire, avec un mode de fonctionnement de l'instrument sans réglages particuliers pour surveiller des masses spécifiques et sans procédures de contrôle qualité (suivi régulier du bruit de fond et de la dérive de l'instrument). De même le traitement des données a été effectué en suivant une méthodologie « standard » reposant sur la normalisation des signaux bruts mesurés par le détecteur, sur la prise en compte du bruit de fond et sur l'application des fonctions d'étalonnage disponibles. D'autres méthodes de post-traitement des données sont décrites dans la littérature pour notamment une meilleure prise en compte de l'interférence de la vapeur d'eau sur certaines espèces [12,13,16].

Concernant l'étalonnage de l'instrument, réalisé par le LSCE sur 14 composés avant le début de la campagne, il a permis de confirmer le fait que l'erreur sur les mesures de concentrations fournies par défaut par l'instrument, c'est à dire sans correction de l'étalonnage, était pour une majorité d'espèces comprises entre 10% et 50%. C'est

un résultat important car il montre qu'en 1<sup>ère</sup> approximation le PTRMS peut fournir des résultats cohérents pour un grand nombre de composés, sachant que dans tous les cas, l'étalonnage ne pourra pas se faire pour des raisons pratiques (composition du mélange étalon) que sur un nombre limité d'espèces. Des erreurs de justesse inférieures à 20% ont ainsi été observées pour les BTEX à partir de la mesure des bouteilles étalons utilisées par Atmo Normandie. Par ailleurs, les analyses répétées d'un des mélanges étalons a par ailleurs permis de démontrer la bonne stabilité de l'instrument avec des coefficients de variation de l'ordre de 5% sur la durée de la campagne.

L'intérêt du PTRMS est qu'il permet de mesurer quasi-simultanément un grand nombre d'espèces, dont des COV de nature différente (alcools, aldéhydes, aromatiques, ...). Dans le cadre de la campagne, le PTRMS a par exemple balayé jusqu'à 180 masses en 6 minutes. Il y a donc potentiellement un grand nombre d'informations à extraire des spectres de masse, et un retour d'expérience de la campagne est que l'identification et a fortiori la quantification des espèces en présence n'est pas toujours aisée. S'il existe aujourd'hui une base documentaire solide liée à une large utilisation du PTRMS, il est parfois difficile d'attribuer les signaux mesurés à une seule espèce particulière. Outre le cas des composés de même masse (isomères et isobares), l'interprétation des spectres de masse peut être compliquée par des cas de fragmentation ou par des réactions 'parasites' (clusters d'eau). Des précautions sont donc à prendre au moment de quantifier précisément certaines espèces. Par exemple, la campagne d'évaluation a permis de mettre en évidence l'interférence de la fragmentation des C2-benzène (éthylbenzène, xylènes) sur la mesure du benzène. Autre retour d'expérience, l'influence de la vapeur d'eau qui rend difficile, sans réglages et post-traitements spécifiques, la mesure de composés comme l'hydrogène sulfuré. Il n'en reste pas moins que le PTRMS, dans la version standard qui a été testée, permet de quantifier précisément un large nombre de composés, comme a pu le montrer la comparaison avec la chaîne GC-FID ainsi que les différents cas d'utilisation documentés dans la littérature.

En mesurant en continu une multitude de composés d'intérêt, pour certains traceurs d'activités industrielles spécifiques, le PTRMS permettrait de détecter rapidement des signaux de pollution, comme le demande l'instruction du 12.08.2014. En effet, à partir de la construction d'un historique de données de mesure, il serait possible de caractériser les niveaux de concentrations usuellement mesurés et ainsi mettre en évidence, en quasi temps réel, toutes valeurs anormalement élevées. Au-delà de cet objectif de veille, les données accumulées permettraient également une meilleure caractérisation des sources et un suivi des tendances sur le long terme. L'autre intérêt du PTRMS dans le cadre de l'instruction du 12.08.2014 est qu'il permet également d'analyser des échantillons prélevés par canisters. Les expériences menées pendant la campagne ont en effet montré qu'il était assez facile d'un point de vue expérimental d'effectuer de ce genre d'analyse. D'autre part, aucun biais sur les résultats de mesures réalisées à partir de canisters n'a pu être mis en évidence. Par conséquent, dans le cadre d'une mobilisation de moyens analytiques pour répondre aux demandes de l'instruction du 12.08.2014, il est tout à fait envisageable de disposer d'un PTRMS. Installé dans une station de mesure comme celle de Gonfreville l'Orcher, il permettrait d'une part de surveiller en permanence une multitude de composés et ainsi être en mesure de détecter rapidement tout épisode « atypique » en lien avec un éventuel incident/accident industriel. D'autre part, l'instrument pourrait être mobilisé à tout moment pour effectuer des analyses d'échantillons prélevés par canisters dans la région et ainsi apporter rapidement des informations sur la nature et les concentrations des espèces en présence. Par rapport au recensement des espèces toxiques et/ou incommodantes que les sites industriels Seveso Seuil Haut de la région ont dû effectuer à la demande des autorités (73 substances à la date d'écriture de ce rapport), le PTRMS permettrait, d'après les informations fournies par le fabricant pour la version 'standard' de l'instrument, d'en surveiller près de 57 dont environ 40 sans problèmes a priori d'interférences pour la quantification (voir Annexe ).

Enfin, concernant les contraintes opérationnelles du PTRMS, il faut souligner que, sur les presque 4 semaines d'utilisation, aucune intervention n'a été nécessaire sur l'instrument si ce n'est pour une remise en service suite à une coupure électrique dans la station de mesure. En terme de maintenance, le fabricant préconise un nettoyage de la source tous les ans et un remplacement du détecteur tous les 3 ans. Des équipements annexes seront par ailleurs nécessaires comme un catalyseur pour générer de l'air « zéro » humide (contrôle du brut de fond) et une unité de calibration pour l'étalonnage de l'instrument à partir d'un mélange étalon.

## 6. Conclusion et recommandations

Un instrument PTRMS (modèle QMS-300, Ionikon Analytik), spectromètre de masse basé sur la protonation des molécules par des ions  $H_3O^+$ , a été testé par Atmo Normandie sur son site de mesure de Gonfreville l'Orcher près du Havre pendant près de 4 semaines, entre septembre et octobre 2017. Les objectifs de cette campagne étaient multiples.

Tout d'abord, dans le cadre des travaux menés pour renforcer le positionnement des AASQA dans la gestion des situations incidentelles et/ou accidentelles (cf. instruction gouvernementale du 12.08.2014), le PTRMS avait été identifié par Atmo Normandie comme une solution à même d'étendre significativement ses capacités analytiques pour mieux détecter les signaux de pollution (mesure simultanée d'un large panel de COV) et être en mesure de caractériser des échantillons prélevés par canister. Ensuite, parce qu'Atmo Normandie opère déjà, depuis plusieurs années, une surveillance permanente de certains COV (23 dont les BTEX) sur les zones du Havre et de Port-Jérôme avec une instrumentation de type chromatographie en phase gazeuse, il était intéressant d'avoir un retour sur l'apport d'un PTRMS en vue d'un renouvellement du matériel actuellement utilisé.

Concernant ce dernier point, la campagne a permis une comparaison directe des deux types d'instrumentation sur 6 composés: benzène, toluène, C2-benzènes (éthylbenzène et xylènes), C3-benzène (1,2,4-triméthylbenzène), styrène et isoprène. Dans l'ensemble les résultats sont satisfaisants, notamment pour le benzène et le toluène. Il faut néanmoins souligner, qu'à l'inverse de la chaîne GC-FID, le PTRMS n'est pas homologué par les instances nationales pour le suivi permanent du benzène. En outre, dans la version testée, il ne permet pas de mesurer les COV légers (alcanes, certains alcènes) et le 1,3-butadiène, ni de distinguer les isomères comme les C2-benzènes et les C3-benzène. Par contre, le PTRMS permet d'analyser de nombreux composés (alcools, aldéhydes, aromatiques, mercaptans) non suivis actuellement par Atmo Normandie et dont certains sont d'intérêt par rapport à l'instruction du 12.08.2014. D'après le fabricant, le PTRMS dans sa version « standard » permettrait en effet de surveiller plus de 2/3 des 73 substances ciblées par l'instruction à l'échelle de la région Normandie. Autre intérêt offert par le PTRMS, qui a pu être vérifié pendant la campagne, la possibilité d'analyser rapidement, sans modifications particulières du dispositif expérimental, des échantillons prélevés par canister. Il s'agit là aussi d'un atout par rapport à l'instruction qui préconise la réalisation de prélèvements d'air en cas d'incident/accident.

Au final, les avantages offerts par l'instrument PTRMS sont réels, en particulier dans l'objectif de mieux répondre aux demandes liées à l'instruction du 12.08.2014. Pour ce qui est du remplacement des instruments actuellement utilisés par Atmo Normandie pour la surveillance des COV, le PTRMS, dans la version testée, ne permettra pas de remplacer complètement une chaîne GC-FID, puisque certains composés (dont le 1,3-butadiène) ne seront pas quantifiables. Il existe cependant d'autres versions du PTRMS, avec notamment des spectromètres de masse de meilleure résolution (ToF) et utilisant plusieurs sources de ionisation différentes, ce qui permettrait de

mesurer certaines espèces d'intérêt (1,3-butadiène avec ions  $\text{NO}^+$  par exemple). Ces alternatives seront donc à prendre en considération une fois la liste des espèces prioritairement ciblées établie.



## 7. Annexes

N° CAS	Nom de la substance	Détection par PTRMS dans la version testée
95-63-6	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	Signal confondu avec l'ensemble des C3-benzènes
95-50-1	1,2-DICHLOROBENZENE; o-Dichlorobenzene	Oui
109-79-5	1-BUTANETHIOL	Oui
71-36-3	1-BUTANOL	Réaction avec ions H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> et cluster d'eau
71-41-0	1-PENTANOL	Interférence avec signal du tert Butylmethylether
108-83-8	2,6-DIMETHYLHEPTANE-4-ONE	Oui
100-37-8	2-DIETHYLAMINOETHANOL	Fragmentation
98-01-1	2-FURALDEHYDE	Oui
137-32-6	2-METHYLBUTANE-1-OL	Réaction avec ions H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> et cluster d'eau
78-83-1	2-METHYLPROPANE-1-OL	Oui
123-51-3	3-METHYLBUTANE-1-OL	Oui
106-48-9	4-CHLOROPHENOL	Oui
108-11-2	4-METHYLPENTANE-2-OL	Oui
108-10-1	4-METHYLPENTANE-2-ONE; Methyl isobutyl ketone (hexone)	Oui
16219-75-3	5-ETHYLIDENE-8,9,10-TRINORBURN-2-ENE	Oui
75-07-0	ACETALDEHYDE; ethanal	Oui
123-86-4	ACETATE DE n-BUTYLE	Oui
108-05-4	ACETATE DE VINYLE; Vinyl acetate	Fragmentation. Interférence avec 2-propenoic acid methyl ester
110-19-0	ACETATE D'ISOBUTYLE	Oui
64-19-7	ACIDE ACETIQUE	Oui
79-10-7	ACIDE ACRYLIQUE; Acrylic acid	Fragmentation
96-33-3	ACRYLATE DE METHYLE	Fragmentation
141-32-2	ACRYLATE DE n-BUTYLE	Fragmentation
107-13-1	ACRYLONITRILE; 2-propenenitrile	Oui
108-24-7	ANHYDRIDE ACETIQUE	Fragmentation
92-52-4	BIPHENYLE	Oui
109-73-9	BUTYLAMINE	Oui
108-90-7	CHLOROBENZENE	Oui
98-88-4	CHLORURE DE BENZOYLE	Oui
74-90-8	CYANURE D'HYDROGENE	Oui
108-93-0	CYCLOHEXANOL	Fragmentation. Interférence avec signal de l'heptane
108-94-1	CYCLOHEXANONE	Oui
110-83-8	CYCLOHEXENE	Oui
111-44-4	DICHLOROETHYLEETHER; Bis(2-Chloroethyl)ether	Fragmentation

N° CAS	Nom de la substance	Détection par PTRMS dans la version testée
77-73-6	DICYCLOPENTADIENE	Oui
109-89-7	DIETHYLAMINE	Oui
124-40-3	DIMETHYLAMINE	Oui
122-39-4	DIPHENYLAMINE	Oui
624-92-0	DISULFURE DE DIMETHYLE	Oui
75-08-1	ETHANETHIOL	Oui
95-13-6	INDENE	Oui
108-67-8	MESITYLENE; 1,3,5-Trimethylbenzene	Signal confondu avec l'ensemble des C3-benzènes
80-62-6	METHACRYLATE DE METHYLE; Methyl methacrylate	Oui
74-93-1	METHANETHIOL	Oui
1634-04-4	METHYL tert-BUTYL ETHER	Interférence avec signal du pentanol
110-91-8	MORPHOLINE	Oui
68-12-2	N,N-DIMETHYLFORMAMIDE	Oui
108-20-3	OXYDE DE DIISOPROPYLE	Oui
101-84-8	OXYDE DE DIPHENYLE ; PHENYL ETHER	Oui
75-21-8	OXYDE D'ETHYLENE; Ethylene oxide	Oui
95-47-6	o-XYLENE; 1,2-Dimethylbenzene	Signal confondu avec l'ensemble des C2-benzènes
110-86-1	PYRIDINE	Oui
100-42-5	STYRENE; Vinyl benzene	Oui
75-18-3	SULFURE DE METHYLE	Oui
7783-06-4	SULFURE D'HYDROGENE	Signal difficilement exploitable. Forte influence de la vapeur d'eau.
121-44-8	TRIETHYLAMINE	Oui
1330-20-7	XYLENES; Xylenes	Signal confondu avec l'ensemble des C2-benzènes

Tableau 17 : Liste des composés ciblés par l'instruction du 12.08.2014 à l'échelle de la région Normandie, et a priori détectables par le PTRMS QMS-300 selon les informations fournies par Ionicon

## 8. Bibliographie

- [1] Taipale, R., Ruuskanen, T. M., Rinne, J., Kajos, M. K., Hakola, H., Pohja, T., and Kulmala, M. (2008). Technical Note: Quantitative long-term measurements of VOC concentrations by PTR-MS – measurement, calibration, and volume mixing ratio calculation methods. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 6681-6698.
- [2] de Gouw, J., Warneke, C., et al. (2003). Sensitivity and specificity of atmospheric trace gas detection by proton-transfer-reaction mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* 223–224, 365-382
- [3] Yuan, B., Koss, A. R., Warneke, C., Coggon, M., Sekimoto, K., and de Gouw, J. (2017). Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry: Applications in Atmospheric Sciences. *Chem. Rev.* 117, 21, 13187-13229
- [4] Athina-Cerise Kalogridis. Caractérisation des composés organiques volatils en région méditerranéenne. *Chimie analytique*. Université Paris Sud - Paris XI, 2014.
- [5] Ionicon Analytik. Fundamentals of PTR-MS – PTR-QMS & PTR-TOF (inc. SRI). 2014.
- [6] Ammann, C., Brunner, A., Spirig, C., and Neftel, A. (2006). Technical note: Water vapour concentration and flux measurements with PTR-MS. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 4643-4651
- [7] Ammann, C., Spirig, C., Neftel, A., Steinbacher, M., Komenda, M., and Schaub, A. (2004). Application of PTR-MS for measurements of biogenic VOC in a deciduous forest. *International Journal of Mass Spectrometry* 239, 2-3, 87–101.
- [8] de Gouw, J., and Warneke, C. (2006). Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews* 26, 223– 257
- [9] Jobson, B. T., Volkamer, R. A., Velasco, E., Allwine, G., Westberg, H., Lamb, B. K., Alexander, M. L., Berkowitz, C. M., and Molina, L. T. (2010). Comparison of aromatic hydrocarbon measurements made by PTR-MS, DOAS and GC-FID during the MCMA 2003 Field Experiment. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 1989-2005
- [10] Cui, L., Zhang, Z., Huang, Y., Lee, S. C., Blake, D. R., Ho, K. F., Wang, B., Gao, Y., Wang, X. M., and Louie, P. K. K. (2016). Measuring OVOCs and VOCs by PTR-MS in an urban roadside microenvironment of Hong Kong: relative humidity and temperature dependence, and field intercomparisons. *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 5763-5779.
- [11] Steinbacher, M., Dommen, J., Ammann, C., Spirig, C., Neftel, A., Prevot, A. S. H. (2004). Performance characteristics of a proton-transfer-reaction mass spectrometer (PTR-MS) derived from laboratory and field measurements. *International Journal of Mass Spectrometry*, 239, 2-3, 117–128.
- [12] Haase, K. B., Keene, W. C., Pszenny, A. A. P., Mayne, H. R., Talbot, R. W., and Sive, B. C. (2012). Calibration and intercomparison of acetic acid measurements using proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS). *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 2739-2750.
- [13] Li, R., Warneke, C., Graus, M., Field, R., Geiger, F., Veres, P. R., Soltis, J., Li, S.-M., Murphy, S. M., Sweeney, C., Pétron, G., Roberts, J. M., and de Gouw, J. (2014). Measurements of hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) using PTR-MS: calibration, humidity dependence, inter-comparison and results from field studies in an oil and gas production region. *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 3597-3610.

[14] Perraud, V., Meinardi, S., Blake, D. R., and Finlayson-Pitts, B. J. (2016). Challenges associated with the sampling and analysis of organosulfur compounds in air using real-time PTR-ToF-MS and offline GC-FID. *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 1325-1340.

[15] Koss, A. R., Warneke, C., Yuan, B., Coggon, M. M., Veres, P. R., and de Gouw, J. A. (2016). Evaluation of  $\text{NO}^+$  reagent ion chemistry for online measurements of atmospheric volatile organic compounds, *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 2909-2925.

[16] Inomata, S., Tanimoto, H., Kameyama, S., Tsunogai, U., Irie, H., Kanaya, Y., and Wang, Z. (2008). Technical Note: Determination of formaldehyde mixing ratios in air with PTR-MS: laboratory experiments and field measurements. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 273-284.



RETROUVEZ TOUTES  
NOS **PUBLICATIONS** SUR :  
[www.atmonormandie.fr](http://www.atmonormandie.fr)

**Atmo Normandie**

3 Place de la Pomme d'Or, 76000 ROUEN

Tél. : +33 2.35.07.94.30

Fax : +33 2.35.07.94.40

[contact@atmonormandie.fr](mailto:contact@atmonormandie.fr)

