

EQUIPEMENTS DE MESURE DE LA QUALITE DE L'AIR
M. MONTAMAT, Laboratoire National d'Essais*

La maîtrise de l'énergie, le développement des immeubles de grande hauteur, l'utilisation courante de nouveaux conditionnements d'air, l'évolution des habitudes ménagères, etc., exercent une influence défavorable sur l'évolution de la pollution à l'intérieur des locaux. Afin de répondre aux préoccupations de l'ensemble des professions de l'habitat et des utilisateurs, il faut pouvoir contrôler à la fois la qualité de l'air circulant dans les locaux d'habitation et le taux de renouvellement d'air.

Face à cette demande, les intervenants utilisent les méthodes classiques nécessitant la mise en oeuvre de matériels souvent lourds, encombrants et onéreux : la spectrométrie infra-rouge non dispersive pour le dioxyde et le monoxyde de carbone (dans ce cas, la spectrométrie par corrélation peut aussi être utilisée), la chimiluminescence pour les oxydes d'azote, la fluorescence UV pour le dioxyde de soufre, l'ionisation de flamme pour les hydrocarbures, etc..

En prenant à titre d'exemple les moyens du L.N.E., on peut ainsi citer :

- Gaz permanents :
 - . bancs d'étalonnage gravimétrique, volumétrique, débitmétrique (tuyères soniques)
 - . analyseurs spécifiques : CO, CO₂, NO_x, SO₂, O₂, H₂O
 - . chromatographie gazeuse : TCD et ionisation hélium, spectrométrie de masse

- Organiques :
 - . chromatographie à détection : FID, ECD
FTIR
ITD

- Minéraux :
 - . absorption atomique four, flamme
 - . ICP
 - . fluorescence X, diffraction X
 - . colorimétrie

*1, Rue Gaston Boissier 75015 PARIS - tél.: (1) 45 30 60 00

Pour le renouvellement d'air, la méthode classique par gaz traceur demande, elle aussi, la mise en place d'un matériel important et pouvant être gênant pour les personnes présentes dans les locaux, si bien que toutes ces mesures seront en fait réalisées en l'absence de toute activité humaine, ce qui revient à négliger un paramètre important dans l'occurrence de la pollution interne.

Il faut aussi surmonter deux autres difficultés :

- a) les habitants sont sensibles à des détériorations importantes de la qualité de l'air : de courte durée, répétitives, et dont la fréquence est imprévisible. Dans ce cas, le plus fréquemment rencontré, la mise en place de moyens lourds est inopérante et les résultats nuls pour un coût élevé.
- b) A l'inverse, la pollution interne provoque le développement d'allergies rendant les habitants sensibles à de très faibles concentrations de produits, pour lesquelles l'utilisation d'analyseurs classique est impossible par manque de sensibilité.

Compte tenu des difficultés qui viennent d'être mentionnées et dont la liste n'est malheureusement pas exhaustive, le L.N.E. a entrepris des études pour la mise en place de moyens légers et fiables, tant pour l'analyse de la qualité de l'air que pour la détermination du taux de renouvellement de l'air.

I. MOYENS LEGERS POUR L'ANALYSE DE LA QUALITE DE L'AIR

Notre souci a été de répondre à deux types de problèmes particuliers :

- a) échantillonnage rapide d'une quantité d'air suffisante et conservation de celle-ci pour une analyse différée en laboratoire ; adaptation des moyens analytiques pour analyse rapide des échantillons.
- b) évaluation et étalonnage d'un appareil à photoionisation portable pour la mesure des composés organiques volatils.

I.1. Moyens légers d'échantillonnage et adaptation des appareils de mesure

Jusqu'à présent, les intervenants utilisaient des "poches" en Tedlar de plusieurs litres, remplies à l'aide d'une pompe à main. Le principal défaut de ce matériel était d'être volumineux une fois la poche remplie de l'air à analyser, avec aussi une difficulté supplémentaire pour la conservation compte tenu de possibilités importantes de fuites du système de fermeture.

Les systèmes testés permettent de pressuriser un volume d'air sans utiliser de source d'énergie. Le conteneur de faible encombrement peut être aisément stocké. Le bouchon de fermeture contient une "petite pompe manuelle" qui, actionnée une vingtaine de fois, porte la pression interne aux environs de 3 bars. Le pas de vis du système de bouchage étant standard, il est possible d'utiliser des conteneurs de volumes différents et de choisir le matériau permettant une conservation de l'échantillon sans adsorption des polluants.

Le gaz stocké peut être introduit dans un analyseur par simple pression sur le bouchon de pulvérisation. Les tests réalisés au laboratoire ont montré qu'en prenant certaines précautions, ce système pouvait remplacer avantageusement les anciens matériels.

Parallèlement à la mise en place de ce nouveau système d'échantillonnage, nous avons étudié la possibilité d'utiliser les analyseurs classiques en F.I.A. (Flow-Injection Analysis). L'analyseur étant constamment alimenté en gaz vecteur, on injecte dans le courant principal un volume de gaz à analyser ; le signal analogique de sortie de l'analyseur est enregistré en continu. Le passage de l'échantillon dans la cellule d'analyse va provoquer l'émission d'un signal qui sera enregistré.

Une première étude, réalisée avec un système d'introduction manuel, a permis de vérifier que pour le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone, le coefficient de variation pour des séries de 20 mesures est inférieur à 1 %. A la suite de ces bons résultats, nous avons réalisé un système automatique d'injection de l'échantillon gazeux avec contrôle de la pression dans la boucle d'échantillonnage. Ce système a permis d'améliorer encore les résultats obtenus sur le monoxyde et le dioxyde de carbone.

Actuellement, nous avons entrepris l'étude du dosage du dioxyde de soufre et des oxydes d'azote, et nous envisageons d'utiliser des méthodes d'analyse panoramiques telles que la spectrométrie de masse.

1.2. Analyse par photoionisation

L'utilisation de cette méthode est attrayante car l'appareillage est peu encombrant, autonome avec une pompe de prélèvement incorporée, et silencieux.

1.2.1. Principe de la détection par photoionisation

Ionisation d'un atome

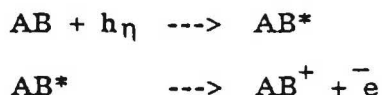
L'excitation d'un atome ou d'une molécule correspond au passage de son niveau d'énergie fondamentale à un niveau d'énergie supérieur. En redescendant à son niveau fondamental, l'atome restitue l'énergie emmagasinée, souvent par émission de photon.

L'ionisation d'un atome ou d'une molécule est réalisée si l'apport d'énergie est supérieur à l'énergie de liaison d'un des électrons périphériques qui, arraché à l'atome, donne un cation. l'énergie d'ionisation E_i à apporter à un atome pour lui arracher un électron d'un niveau d'ordre n est donnée par l'équation :

$$E_i = -\frac{KZ^2}{n^2} \quad \text{avec } K = 13,56 \text{ eV}$$

ex : atome d'hydrogène $Z = n = 1$ $E_i = K = 13,56 \text{ eV}$

L'ionisation des composés est réalisée par émission de photons provenant d'une lampe ultra-violet. On a :



avec :

AB : molécule dans son état fondamental
 AB* : molécule dans un état excité
 AB⁺ : molécule chargée positivement

On a apparition d'un courant qui est fonction des électrons produits :



Lors du retour à l'état fondamental, on a :



Remarque : Si $h\nu$ est supérieur à E_i , le surplus d'énergie sera communiqué à l'électron sous forme d'énergie cinétique.

On constate que cette technique ne détruit pas l'échantillon

I.2.2. Appareillage

Le détecteur à photoionisation se compose de 4 parties :

- . la lampe ultra-violet
- . la chambre d'ionisation
- . le corps de lampe
- . l'embase du détecteur.

I.2.3. Evaluation préliminaire des performances de l'appareil

L'étude préliminaire a été réalisée sur les hydrocarbures aromatiques courants : benzène, toluène, xylènes.

I.2.3.1. Sélectivité

L'appareil est équipé d'une lampe à 10,2 eV, ce qui veut dire que tout produit dont le potentiel d'ionisation est supérieur à cette valeur ne sera pas détecté par le photoioniseur ; c'est le cas des gaz permanents : O₂, N₂, CO₂, CO et H₂O.

Les essais, réalisés sur une large gamme de produits organiques, ont montré qu'il était possible de détecter les produits dont le potentiel d'ionisation est inférieur à 10,6 eV.

I.2.3.2. Recherche d'une méthode d'étalonnage

Trois méthodes ont été étudiées :

- a) Utilisation d'une ampoule de verre
- b) Utilisation de la pression de vapeur saturante
- c) Préparation de bouteilles de gaz sous pression.

Les résultats obtenus nous ont conduit à choisir la troisième méthode, qui permet d'obtenir une incertitude de 0,2 ppm molaire environ pour des concentrations inférieures à 200 ppm molaire.

I.2.3.3. Linéarité

Ce paramètre a été étudié dans les plages : 0 - 50 ppm molaire et 0 - 200 ppm molaire. Les résultats obtenus montrent que l'appareil est parfaitement linéaire dans la plage 0 - 50 ppm molaire et que, d'autre part, les droites d'étalonnage pour le benzène et le toluène sont confondues. Par contre, dans la plage 0 - 200 ppm molaire, il y aurait deux segments de droite.

I.2.3.4. Facteur d'influence

Rôle du gaz porteur

Des gaz pour étalonnage ont été préparés en prenant comme gaz diluant soit de l'air synthétique, soit de l'azote N50. L'effet "quenching" de l'oxygène provoque une baisse très conséquente de la sensibilité, puisque le signal est divisé par 4, d'où l'importance du gaz porteur utilisé pour réaliser les mélanges de calibrage.

Influence du débit

Les essais ont été réalisés en faisant varier les débits entre 10 et 3000 cm³/min. On peut considérer que le palier est atteint pour un débit de 300 cm³/min.

Influence de la vapeur d'eau

Un montage de laboratoire nous a permis de faire varier le degré hygrométrique de l'air entre 0 et 80 % relatif. Plus le degré hygrométrique de l'air augmente, plus la sensibilité de l'appareil diminue.

Malheureusement, il n'y a pas un palier franc de concentration à partir d'un certain pourcentage d'humidité relative pour le toluène.

Par contre, pour le benzène, à partir de 60 % d'humidité relative, on obtient un palier dans la réponse de l'appareil.

Compte tenu de ce défaut, nous avons été amené à étudier une méthode permettant d'absorber la vapeur d'eau afin de retrouver la sensibilité sur gaz sec. Après plusieurs essais infructueux de matériaux, nous avons trouvé qu'un tampon d'anhydride de 2 grammes permettait d'éliminer l'effet de la vapeur d'eau.

I.2.4. Conclusions

La photoionisation apparaît donc comme une méthode intéressante pour un diagnostic rapide en cas de pollution accidentelle. Il est certainement possible d'améliorer les performances de l'appareil en utilisant des micro-colonnes chromatographiques, comme le prouvent les essais sur l'humidité relative.

II. MOYENS LEGERS POUR L'ANALYSE DU RENOUELEMENT D'AIR : CAPTEURS PASSIFS

Le système dit de "capteur passif" est en fait constitué d'une source sous la forme d'un tube à perméation contenant un hydrocarbure perfluoré, et d'un tube d'adsorption contenant du charbon actif.

Soit un bâtiment de volume connu V contenant un tube à perméation avec une vitesse d'émission $R_s(t)$, si $C(t)$ est la concentration du produit dans la pièce et $R_E(t)$ le débit d'air qui sort du bâtiment, une simple balance matière donne :

$$V \frac{dC(t)}{dt} = R_s(t) - R_E(t) \cdot C(t)$$

Le traitement mathématique et certaines simplifications permettent d'aboutir à l'équation finale :

$$\overline{R_E} = \frac{R_s}{C}$$

R_E étant le débit moyen d'air neuf.

II.1. Etudes réalisées au L.N.E.

II.1.1. Etude des sources

Nous avons fabriqué des sources ayant des vitesses de perméation différentes et contenant deux produits perfluorés : le perfluorométhylcyclohexane et le perfluorodiméthylcyclohexane.

Les tubes ont été placés dans une enceinte thermostatée et pesés toutes les semaines ; les températures ont été fixées à 30 °C, 25 °C et 20 °C.

La variation de la vitesse de perméation en pourcents par degré Celsius varie de 3 à 3,5 % . Ces résultats sont comparables à ceux obtenus en règle générale avec les tubes à perméation. Ils montrent qu'une amélioration devrait être apportée à la méthode afin de rendre la vitesse d'émission du produit moins dépendante de la température de la pièce dans laquelle est placé le tube à perméation.

II.1.2. Etude des capteurs passifs

Le Brookhaven National Laboratory (USA) utilise des tubes remplis de charbon actif Ambesorb 347 de faible diamètre (environ 4 mm). Nous avons utilisé des badges comportant deux couches de charbon actif Anasorb CA et d'un diamètre de 20 mm.

Un montage de laboratoire nous a permis de déterminer que le débit équivalent d'aspiration du badge est de 70 litre/jour, alors que le débit des tubes du BNL est de 0,2 litre/jour.

Il est intéressant de noter que les dimensions des capteurs passifs permettent de faire varier les débits équivalents, et donc des temps de manipulation variables.

II.1.3. Tests dans une chambre de faible volume

Une série de tubes à perméation et de capteurs passifs ont été commandés au B.N.L. Ils ont été positionnés dans une boîte à gants à taux de renouvellement d'air connu. Nous voulions étudier l'influence de la température de l'air, l'influence des variations brutales de renouvellement d'air, etc.. . Après exposition, les tubes ont été renvoyés aux USA pour analyse.