HAL open science

La microsublimation

Diana Juc, Gheorghe Duca, Jean Carre, Jean-Marie Letoffe, Jean-Marie Blanchard

To cite this version:

Diana Juc, Gheorghe Duca, Jean Carre, Jean-Marie Letoffe, Jean-Marie Blanchard. La microsublimation. Environnement, Ingénierie & Développement, 1998, N°10 - 2ème Trimestre 1998, pp.32-36. 10.4267/dechets-sciences-techniques.876 . hal-03182015

HAL Id: hal-03182015

https://hal.science/hal-03182015v1

Submitted on 26 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

MICROSUBLIMATION
NOUVELLE VOIE POUR L'ANALYSE DES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS (VOC) ET COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS HALOGÉNÉS (VOCX) DANS LES SOLS CONTAMINÉS

Diana Juc*, Gheorghe Duca*, Jean Carré**, Jean-Marie Létoffé**, Jean-Marie Blanchard***
** LCIE, Université d'État de Moldavie, ** LTA Insa Lyon (Upres A5079), *** Laepsi Insa Lyon*

Un appareillage de microsublimation sous pression réduite a été amélioré et adapté à l'analyse quantitative des COV présents dans les matrices solides, en particulier les sols.
Une comparaison a été effectuée avec les résultats obtenus par chromatographie en phase gazeuse après extraction par sonication sur un sol pollué par de l'essence.

An apparatus for microsublimation under reduced pressure has been adapted and improved for the quantitative analysis of VOC that are present in solid matrices, such a soil.

INTRODUCTION

L'analyse quantitative de la pollution des sols par des COV est essentiellement effectuée au laboratoire par chromatographie en phase gazeuse après extraction par sonication en tube étanche pour éviter toute perte de COV ou de solvant[1, 2].
Des normes de prélèvement, extraction et analyse des polluants dans les sols sont en cours d'élaboration[3].
Pour apporter notre contribution, nous développons de nouvelles techniques plus performantes ou moins onéreuses. Le présent travail va dans ce sens, le montage adapté utilisant simplement une rampe « à vide » disponible dans tous les laboratoires travaillant sur les milieux gazeux.
La microsublimation a été développée au CEA par P. Delvalle[4] dans le cadre de l'analyse qualitative et quantitative des fluorures gazeux dangereux et toxiques. Elle a ensuite été développée en couplage avec la thermogravimétrie pour l'analyse des gaz s'éluant[5].
Nous avons adapté cette technique existante au laboratoire à l'étude de la pollution par des COV et COVX des sols contaminés en :
– étudiant les possibilités et la fiabilité du couplage avec une désorption thermique (démarche préliminaire indispensable) ;
– augmentant la sensibilité de l'analyse ;
– changeant le détecteur pour avoir une réponse linéaire (dosage quantitatif plus facile et plus précis) ;
– étalonnant l'appareillage modifié ;
– comparant les résultats obtenus sur un sol pollué par des hydrocarbures légers (essence) avec ceux obtenus par chromatographie en phase gazeuse sur le même sol.

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE DE MICROSUBLIMATION EXISTANT

Technique opératoire

Cette méthode consiste à condenser à une température aussi basse que possible les composés à analyse dans une épingle en U, refroidie à l'azote liquide (T =−196,15°C). L'épingle est ensuite réchauffée de façon progressive grâce à un volant thermique (h) en acier inoxydable dont la forme a été étudiée par B. Bonnetot[6] : elle permet un réchauffement lent, de bas en haut. Les produits piégés migrent donc progressivement vers le point le plus froid et se volatilisent quand la température du piège atteint leur température de sublimation sous la pression de l'enceinte soumise au pompage primaire. Les vapeurs formés sont entraînées dans un piège refroidi à l'azote liquide qui joue le rôle de cryopompeur (i).
Les variations de pression provoquées par la sublimation des différents composés sont mesurées par un capteur (k), en sortie de l'épingle de microsublimation. Les composés sont séparés suivant leur température de sublimation, mesurée par un thermocouple dans la partie supérieure du volant thermique (au point le plus froid, proche de la paroi en verre du tube de microsublimation). La présence d'un septum (l) à l'entrée de la rampe de microsublimation permet de réaliser des injections de polluants sans que les composés passent par le système d'extraction.
La variation de température est détectée grâce à un thermocouple chromel-alumel placé à la partie supérieure du volant thermique et la variation de pression grâce à une jauge de type Pirani adaptée à partir d'un filament de détecteur catharométrique de chromatographie.
Ces deux signaux en tension ainsi obtenus sont, soit envoyés directement sur une table traçante deux voies, soit convertis par un voltmètre numérique interfacé avec un micro-ordinateur (acquisition).

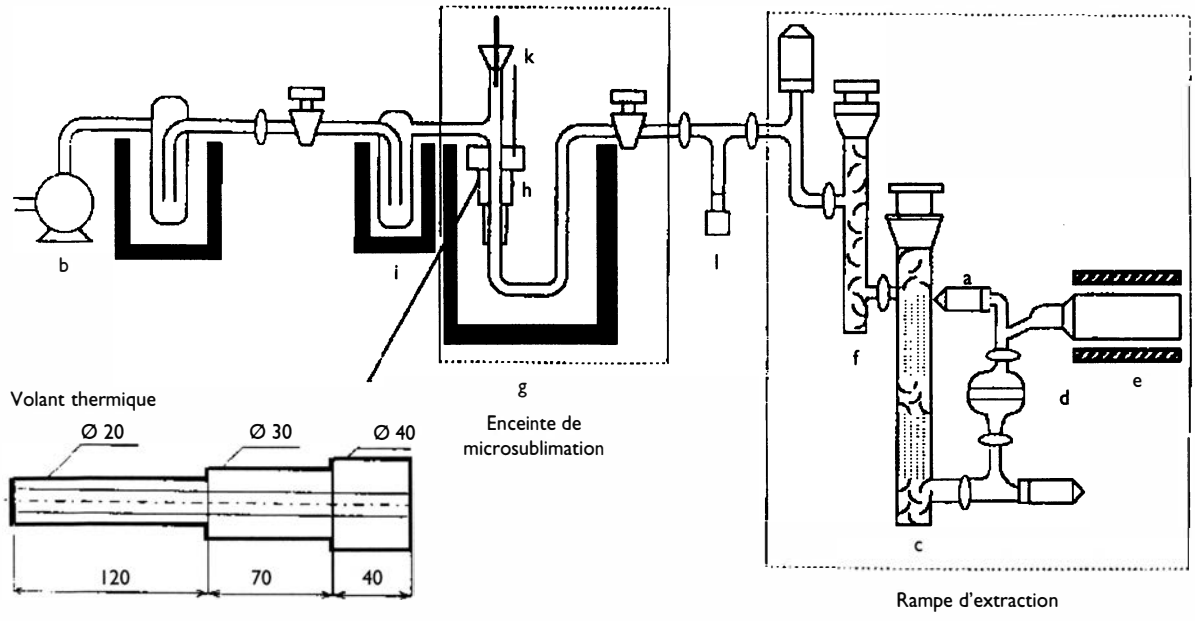


Figure 1 : Appareillage de microsublimation existant

Démarche préliminaire : réponse de la microsublimation pour les COVX. Extraction thermique et analyse de COVX dans des sols pollués

Calibration externe

Des injections de CCl_3F et C_2Cl_4 ont été effectuées au travers d'un septum. Les résultats reportés pour CCl_3F sur la figure 2 montrent la non-linéarité de la réponse et la faible sensibilité (≅ 1 mL injecté) liées à la jauge de mesure.

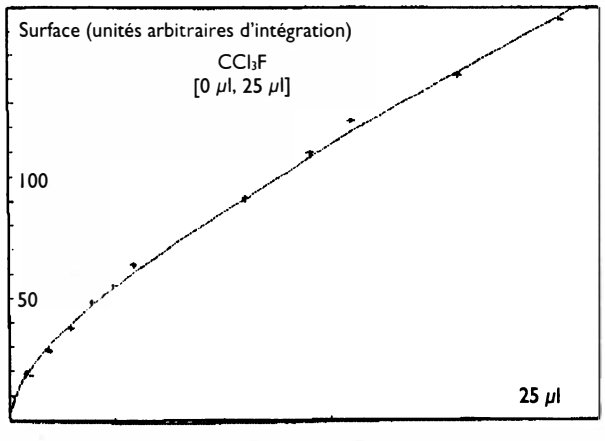


Figure 2 : Réponse de l'appareillage de microsublimation existant pour des COVX

Analyse de sols pollués par des COVX

Un montage d'extraction thermique sous vide primaire (P ≅ 1 Pa) a été réalisé en ligne. Il est constitué simplement d'un four (chauffage à 200 °C), d'un tube de diamètre 50 mm démontable (pour introduire environ 50 g de sol), d'une colonne desséchante (granulés de P_4O_{10} Granusic) et d'une colonne antipoussières remplie de laine de roche.

Des essais ont été effectués sur des sols pollués par des COVX (majoritairement du C_2Cl_4) et analysés par ailleurs par chromatographie en phase gazeuse après extraction par sonication au toluène[7]. Les résultats obtenus par les deux techniques sont du même ordre (655 et 12 ppm par microsublimation et 430 et 15 ppm par chromatographie en phase gazeuse en C_2Cl_4 pour deux prélèvements).

L'extraction par sonication et dosage chromatographique sur des sols « extraits » thermiquement sous vide primaire donne un résultat négatif, ce qui indique bien que l'extraction thermique sous vide est totale.

Nous avons donc, confortés par cette étude préliminaire indispensable, travaillé à l'amélioration de la microsublimation en sensibilité et en linéarité de réponse.

AMÉLIORATION DE L'APPAREILLAGE EXISTANT

Amélioration de la sensibilité par diminution du débit de pompage

Les pics d'analyse étant obtenus en pompage dynamique, la pression résultante au niveau de la jauge de mesure au moment de la sublimation d'un produit dépend de deux paramètres agissant en sens contraire :

– le pompage, par son débit, tend à faire diminuer la pression ;

– la vitesse de sublimation du produit fonction de la vitesse de réchauffement tend à faire augmenter la pression.

En diminuant le débit de pompage nous augmentons donc la pression et par là la sensibilité de la réponse. Le positionnement après la jauge Pirani d'un poreux métallique Poral IC10 shunté par une canalisation de diamètre 2 mm augmente de façon notable la sensibilité (voir figure 3).

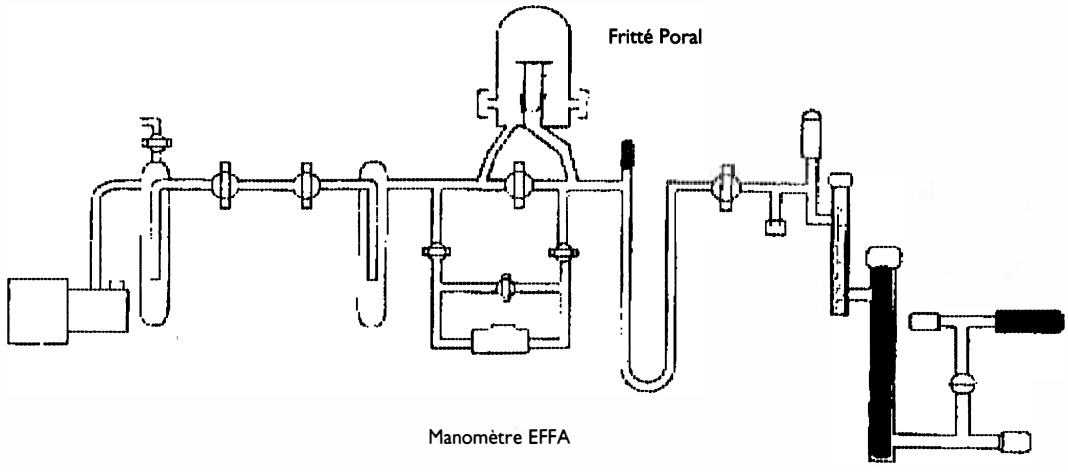


Figure 3 : Nouvel appareillage de microsublimation

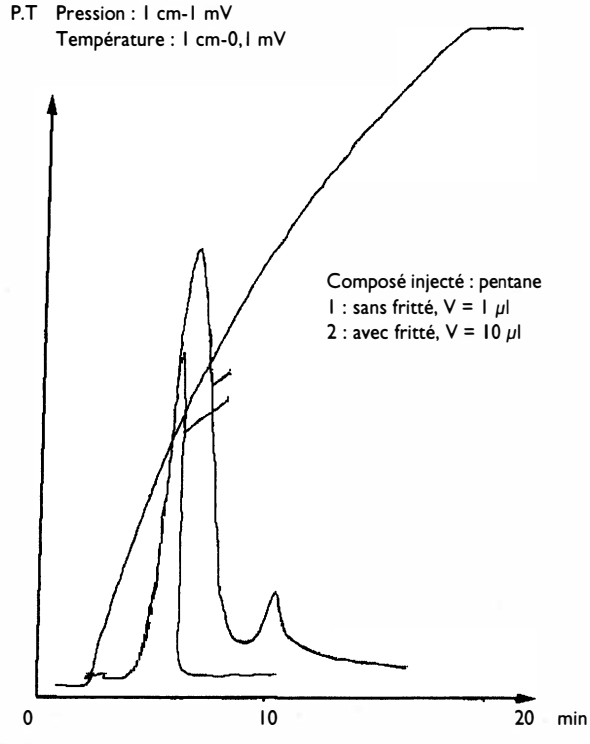


Figure 4 : Comparaison de la réponse initiale et avec diminution du pompage

L'élargissement des pics du à la baisse du débit gazeux (bien qu'il entraîne la division par un facteur 2,5 de la résolution) n'est pas grave car :

– le changement de piège thermique permet de retrouver une meilleure résolution ;

– la plupart des pollutions des sols par des COV sont dues à des mélanges complexes (essence, kérosène, gas-oil, solvant de peinture, etc.) se traduisant par des pics très étalés regroupant tous les produits quelle que soit la technique d'analyse (chromatographie en phase gazeuse, microsublimation, etc.).

Dans ce contexte une diminution de la résolution ne nuit pas à l'analyse quantitative en particulier, car la surface des pics est traitée dans son ensemble.

Amélioration de la sensibilité et linéarisation de la réponse par changement de détection de pression

Une étude du matériel existant nous a fait remplacer la jauge Pirani par un manomètre différentiel à membrane EFFA GA 076E. La détection de pression par variation de capacité est linéaire et a une grande sensibilité (0,250 V. $mbar^{-1}$).

Les prises de pression sont effectuées de part et d'autre du poreux métallique, toujours shunté par un canal de diamètre 2 mm.

Le signal de sortie (-10 à + 10 V) est envoyé sur une inter-

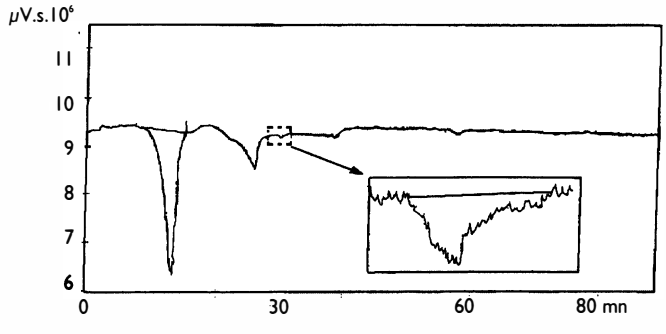


Figure 5 : Réponse de l'installation avec le manomètre EFFA

face de traitement de signal chromatographique Apex et de là à un micro-ordinateur équipé du logiciel de traitement Apex. Cette acquisition informatisée augmente encore la sensibilité de l'ensemble : une injection de 0,2 μl de pentane fournit (voir figure 5) une surface de $350 \times 10^6 \mu$V. sec.
Nous avons reporté les données de température et pression obtenues en fonction du temps. Le traitement mathématique de la montée en pression d'un pic de sublimation aboutit à une relation du type Ln P = a/T + b, ce qui montre la prépondérance de l'influence de la sublimation par rapport au pompage sur cette montée en pression.
Estimant pouvoir détecter un pic de hauteur double des oscillations du bruit de fond (c'est-à-dire de surface $17{,}6 \times 10^5 \mu$V. sec) nous atteignons ainsi une limite de détection de 10^{-3} μl de pentane soit 0,8 picomole de COV.
Le bruit de fond est essentiellement du aux oscillations de la membrane manométrique créées par le fonctionnement de la pompe à palettes très proche pour des raisons de compacité d'installation.
Le contrôle de la linéarisation de la réponse a été effectué par étalonnage externe par des injections de pentane de 0,1 à 0,7 μl (0,7 μl limite de saturation de l'installation dans ces conditions opératoires).

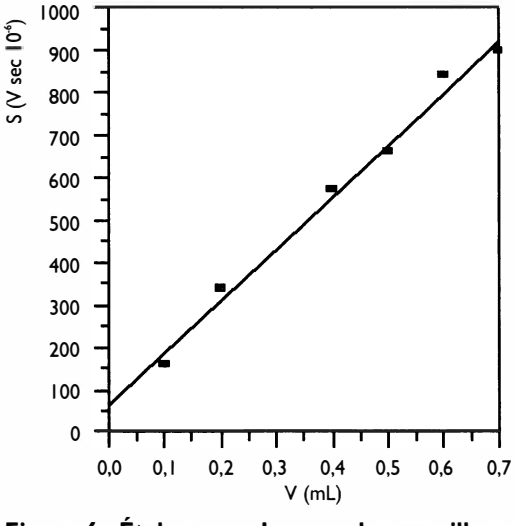
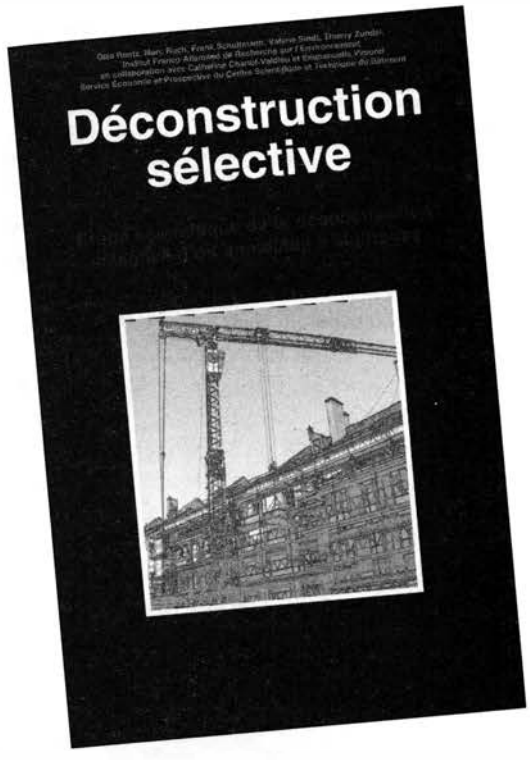


Figure 6 : Étalonnage du nouvel appareillage de microsublimation

On obtient ainsi le tracé de la figure 6.
L'équation correspondante est $S.10^6 = 1230{,}43\ v + 65{,}65$ avec S surface du pic en μV. s et v volume injecté en μL.
Le coefficient de corrélation correspondant est de 0,99, ce qui est satisfaisant, car nous sommes en étalonnage externe avec de faibles quantités de produit volatil, choisi pour une réponse plus rapide de l'installation.
La réponse du détecteur de pression étant directement proportionnelle au nombre de moles de gaz injectées, l'équation devient $S.10^6 = 10{,}7.10^{-6} n + 65{,}65$; n, nombre de moles injectées.

VIENT DE PARAÎTRE



Le développement du recyclage des gravats de démolition nécessite une amélioration des caractéristiques des déchets de démolition. Un tri peut être obtenu grâce à une déconstruction sélective qui permet une séparation des constituants et évite un mélange de différents matériaux. L'opération consiste alors en une déconstruction sélective, au cours de laquelle le bâtiment est démonté selon une séquence d'opérations d'ordre inverse par rapport à la construction. Le tri obtenu permet l'amélioration des matériaux recyclés ce qui facilite leur réemploi dans le BTP.

A travers la déconstruction sélective d'un immeuble à Mulhouse les auteurs de l'Institut Franco-Allemand de recherche sur l'environnement, assistés de spécialistes du CSTB livrent le détail d'une expérience reproductible et généralisable.

Format 15*24, 104 pages
Prix : 132 F TTC
(125,12 F HT, TVA 5,5 % : 6,88 F), franco de port.

SAP - 7, chemin de Gordes - 38100 Grenoble
Tél. 04 76 43 28 64 - Fax 04 76 56 94 09

COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS SUR UN SOL POLLUÉ PAR DE L'ESSENCE AVEC CEUX OBTENUS PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE APRÈS EXTRACTION PAR SONICATION

Ayant par ailleurs développé un espace de tête sommaire pour l'utilisation d'un microchromatographe portable à l'analyse des sols pollués par des COV[7], nous avons utilisé le même montage, avec les mêmes conditions opératoires (prélèvement d'environ 400 mg de terre chauffée à 75 °C) raccordé à la rampe de microsublimation pour doser des sols très pollués, le montage antérieur permettant une extraction efficace sur des échantillons de 50 grammes étant maintenant réservé à la recherche de traces. Nous avons toutefois ajouté à la ligne de raccordement un petit piège contenant des copeaux de Granusic (P_4O_{10}) pour éliminer la vapeur d'eau pouvant interférer avec les COV.

L'analyse a été effectuée sur un échantillon de sol provenant d'un dépôt pétrolier moldave et présentant localement une pollution homogène par de l'essence.

Un spectre d'analyse correspondant est représenté sur la figure 7.

En parallèle, une extraction a été effectuée par sonication au dichlorométhane et une analyse par chromatographie en phase gazeuse avec une colonne capillaire (poly (diméthylsiloxane) comme phase stationnaire)

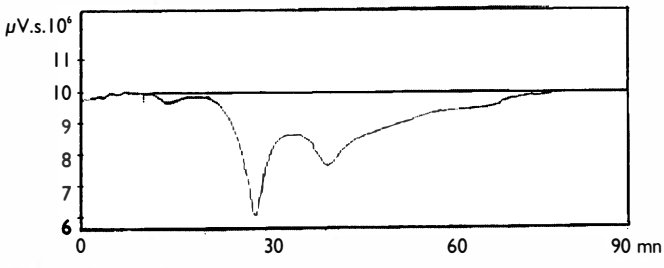


Figure 7 : Analyse par microsublimation d'un sol pollué par de l'essence

Le résultat correspondant est de 19 mg d'essence par gramme de sol (étalonnage par de l'essence Supelco 4-7592).

L'analyse chromatographique conduite sur 3 échantillons donne une valeur moyenne de $1{,}9.10^{-4}$ mole d'hydrocarbures par gramme de sol pollué soit 21,7 mg d'essence par gramme de sol si nous supposons que la masse molaire moyenne de l'essence est 114 grammes (masse molaire de l'octane). L'accord est très bon avec la CPG.

CONCLUSION

Le travail effectué sur cet appareillage d'analyse a été fructueux :

– la sensibilité a été multipliée par 1000 ;

– la réponse a été linéarisée ;

– la réponse est la même (en fraction molaire) pour tous les produits analysés, ce qui limite l'étalonnage ;

– une comparaison a été effectuée sur un sol pollué avec les résultats obtenus par CPG.

Ce nouveau montage ne permet plus une analyse qualitative vu l'étalement des pics, par contre la sensibilité permet de détecter $0{,}8.10^{-12}$ mole de polluant soit environ 10^{-10} gramme de polluant dans 50 gramme de sol. Nous avons alors décidé de conserver sur le même montage toutes les possibilités de détection et de pompage des gaz, ce qui nous fait un montage polyvalent adaptable à tous les niveaux de pollution rencontrés.

Cette technique constitue donc une alternative pour l'extraction et le dosage des COV dans les sols pollués. Ses principaux avantages sont de ne pas être onéreuse et de ne pas utiliser de solvant. Par contre, elle n'est pas rapide, ce qui limite son utilisation et nous incite à continuer l'étude de nouvelles alytiques.

*** Diana Juc, Gheorghe Duca,**
Laboratoire de chimie industrielle et écologique - Université d'État de Moldova - 60, rue A. Mateevici - 277009 Chisinau, Moldova

**** Jean Carré, Jean-Marie Létoffé,**
Laboratoire de thermodynamique appliquée - Upres A 5079 CNRS Insa Lyon - 20, avenue Albert Einstein - 69621 Villeurbanne cedex

***** Jean-Marie Blanchard**
Laboratoire d'analyse environnementale des procédés et systèmes industriels - Insa Lyon - 20, avenue Albert Einstein - 69621 Villeurbanne cedex

Bibliographie

1. D. Juc, J. Carré, J. M. Blanchard, S. Andries, G. Duca, Déchets à paraître.

2. D. Juc, J. Carré, J. M. Blanchard, S. Andries, G. Duca, Colloque International Gridd. 10-12 septembre 1997 El Jadida (Maroc).

3. Qualité des Sols, collection Environnement. Recueil de normes françaises Afnor. 3ème édition (1996).

4. P. Delvalle, Bull. Soc. Chim (1963), 8-9, 1611-1615.

5. J. M. Blanchard, J. Bousquet, P. Claudy, J. M. Létoffé, J. of Thermal Analysis (1976), 9, 191-203.

6. B. Bonnetot Thèse. Lyon 1971.

7. D. Juc, J. Carré, E. Aprahamian, J. M. Blanchard, Colloque International Gridd. 10-12 septembre 1997 El Jadida (Maroc).