Analyse en temps réel des COV par spectrométrie de masse couplée à l'ionisation chimique : application à la qualité de l'air dans les sous-marins

Julien Leprovost, Joël Lemaire, Hélène Mestdagh, Essyllt Louarn, Gérard Mauclaire, Pierre Boissel, F. Arsac, C. Gregoire, Michel Heninger

▶ **To cite this version:**

Julien Leprovost, Joël Lemaire, Hélène Mestdagh, Essyllt Louarn, Gérard Mauclaire, et al.. Analyse en temps réel des COV par spectrométrie de masse couplée à l'ionisation chimique : application à la qualité de l'air dans les sous-marins. Spectrometrie de Masse et Ananlyse Proteomique (SMAP 2015), Sep 2015, Ajaccio, France. hal-04218446

HAL Id: hal-04218446
https://hal.science/hal-04218446

Submitted on 26 Sep 2023

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.

Analyse en temps réel des COV par spectrométrie de masse couplée à l'ionisation chimique : application à la qualité de l'air dans les sous-marins.

Julien Leprovost[1], Joël Lemaire[2], Hélène Mestdagh[2], Essyllt Louarn[2], Gérard Mauclaire[1], Pierre Boissel[1], F. Arsac[3], C. Gregoire[3], Michel Heninger[1,2]

[1] AlyXan, centre Hoche, 3 rue Condorcet, 91260 Juvisy-sur-Orge

[2] Laboratoire de Chimie Physique (LCP UMR 8000 CNRS-Université Paris Sud), bât. 350, Université Paris-Sud, 91405 Orsay cedex

[3] DGA Techniques navales, Avenue de la tour royale - BP 40915, 83050 TOULON Cedex.

Introduction

Les composés organiques volatils (COV) sont des polluants qui peuvent affecter la santé humaine. Dans l'air extérieur ils sont à l'origine de certaines formes de pollution atmosphérique. Ils sont aussi très présents dans l'air intérieur où ils sont produits par l'activité humaine et par les émissions des matériaux.
Le sous-marin est un milieu confiné, les SNLE (sous-marins nucléaires lanceurs d'engins) partent en mission et restent immergés plusieurs semaines. Pendant cette période le sous-marin doit fabriquer son oxygène et régénérer son air intérieur. Pour cela il est équipé d'une usine de production d'oxygène ainsi que d'une usine de dépollution.

La mesure des COV se fait par prélèvement d'échantillons qui sont analysés au retour de la mission en laboratoire par une méthode séparative (GC-MS). C'est une technique de référence mais elle ne permet pas un suivi en continu de l'évolution des polluants dans le milieu.

L'objectif de ce projet piloté par la DGA, était de développer un analyseur pour contrôler la qualité de l'air du sous-marin. Celui-ci devait être capable de détecter simultanément une grande variété de composés à des concentrations faibles, dans la gamme ppm-ppb, tout en garantissant une analyse semi-quantitative sans calibration préalable et une adaptabilité aux composés inconnus.

La solution développée par la société AlyXan et le Laboratoire de Chimie Physique (LCP) associe spectrométrie de masse haute résolution et ionisation chimique. Le gaz à analyser est introduit directement dans l'instrument sans préparation et sans étape de séparation chromatographique permettant ainsi une mesure rapide (quelques secondes)

Le SMHR, un spectromètre de masse FT-ICR compact

La technique de spectrométrie de masse utilisée est la FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance). C'est une technique en piège magnétique dont le point fort est la haute résolution en masse.

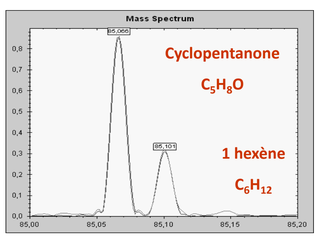
Depuis de nombreuses années, la société AlyXan et le laboratoire de Chimie Physique développent des spectromètres FT-ICR compacts. Ces instruments intègrent des aimants permanents structurés comme des cylindres de Halbach qui permettent d'obtenir des champs magnétiques intenses : 1,5 T. La technologie est protégée par 2 brevets CNRS et UPS.

La spectrométrie de masse haute résolution permet d'obtenir la masse exacte des molécules et donc d'identifier les composés détectés en les différenciant suivant leur formule brute chimique.

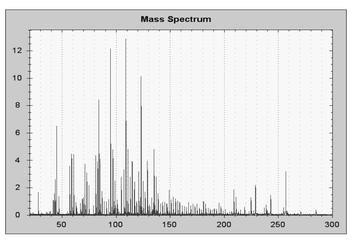
Comparés aux analyseurs quadrupolaires, les points forts de la technique sont :

- La détection simultanée de tous les composés
- La mesure de la masse exacte des composés, précision 0,01 u.
- La séparation d'ions quasi isobares.

Les instruments sont compacts, mobiles et peuvent être installés au plus près du besoin. Pour fonctionner une seule prise de courant suffit !



Séparation d'ions quasi isobares



Détection large bande

Conçu pour être embarqué

Ionisation chimique

La spectrométrie FT-ICR qui est une technique en piège est parfaitement adaptée à la mise en œuvre de techniques d'ionisation chimique contrôlées. Cette méthode consiste à utiliser une réaction ion-molécule pour ioniser les composés d'intérêt.

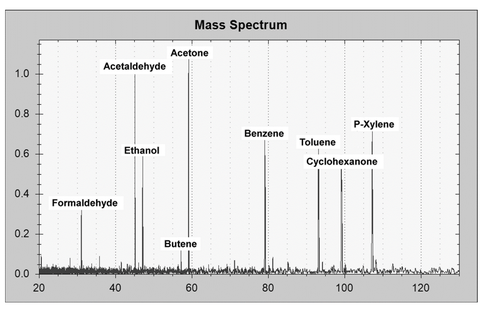
Par exemple, la réaction de transfert de proton à partir de l'ion H_3O^+ (PTR-MS) est une méthode très puissante pour mesurer les Composés Organiques Volatils (COV). En effet l'ion H_3O^+ ne réagit pas sur les composés majoritaires de l'air (N_2, O_2, Ar, CO_2) et sa réaction sur H_2O reforme l'ion H_3O^+. Par ailleurs le processus d'ionisation contrairement à l'impact électronique à 70 eV (IE) souvent utilisé en spectrométrie de masse ne fragmente pas ou peu les molécules organiques.

$$H_3O^+ + N_2, O_2, Ar \ldots \rightarrow \text{Pas de réaction}$$

$$H_3O^+ + VOC \rightarrow HVOC^+ + H_2O$$

Enfin la méthode est quantitative si la constante de vitesse de la réaction est connue.

Pour gagner en sélectivité ou détecter d'autre familles de composés, d'autres réactions peuvent être utilisées. Par exemple l'utilisation de l'ion CF_3^+ permet de détecter les petits alcanes ou encore celle de l'ion O^- permet la détection des fréons comme le R134a.



Analyse de 9 COV dans l'air : 9 composés, 9 pics !
Pas de fragmentation !

Quels composés ?

Précurseur :	**H_3O^+**	**O_2^+**	**O^-**
	Alcènes Aromatiques Alcools Acides Aldéhydes Amines ….	Principalement utilisé pour: NO NO_2 Alcanes	Fréon R134a …. Composés fluorés Composés Chlorés

Il est possible de travailler séquentiellement avec plusieurs précurseurs.

La présence d'eau n'est pas un problème.

Sensibilité

Une mesure permet d'atteindre une sensibilité de 200 ppb avec un temps de mesure de 2 secondes.

En accumulant et en moyennant les signaux, il est possible d'atteindre des sensibilité de quelques ppb en une dizaine de minutes quel que soit le nombre de composés détectés.

Des systèmes MIMS (Membrane Inlet Mass Spectrometry) peuvent être utilisés pour augmenter la sensibilité.

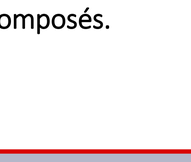
Détection d'un mélange de COV de concentration < 100 ppb accumulé 1000 fois

Validation d'une usine de dépollution d'air

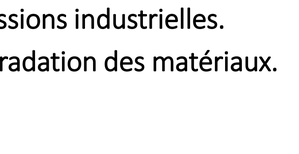
La dépollution de l'air de bord du sous-marin s'effectue en plusieurs étapes dont les principales sont le passage dans un réfrigérant, puis sur un charbon actif enfin sur un catalyseur.

L'objectif principal de ce travail était de caractériser l'efficacité de l'usine à chaque étape de la dépollution. Pour cela un système permettant de multiplexer les voies d'échantillonnage a été développé ainsi qu'un logiciel pour organiser les séquences d'analyse et l'affichage des résultats.

L'essai a duré au total 35 jours avec des mesures jour et nuit et une fréquence de mesure de 10 à 15 minutes par point.



Multiplexage



Contrôle commande : organisation des séquences

Régénération d'un élément filtrant

Perçage du charbon actif

L'association de la spectrométrie de masse FT-ICR et de l'ionisation chimique contrôlée a permis de développer un outil performant pour l'analyse en ligne et en continu de COV.

Les auteurs tiennent à remercier la DGA Techniques Navales qui a piloté ce projet et plus particulièrement M. Arsac et Mme Grégoire

Contact: julien.leprovost@alyxan.fr
Tel: +33 (0)1 69 96 95 19

Points forts de la technique :

- Temps réel : résolution temporelle de la s à la min
- Détection simultanée de tous les composés
- Analyse quantitative
- Précision en masse : mesure de la masse exacte des composés.
- Mesures sur site
- Multiplexage possible de plusieurs voies d'analyse.

Applications potentielles :

- Contrôle de processus industriel.
- Pollutions intérieures.
- Emissions industrielles.
- Dégradation des matériaux.