

CARACTERISATION DES MELANGES COMPLEXES D'EFFLUENTS GAZEUX PAR COUPLAGE TG/GC-MS Application à la dégradation des matériaux

J. M. Letoffe^{1}, C. Sigala¹, R. Chiriac², C. Dutheil² et J. Carre²*

¹Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, UMR CNRS 5615, Bâtiment Berthollet UCB
Lyon 1, 69622 Villeurbanne Cedex, France

²Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement, UMR 5634, Bâtiment Chevreul UCB
Lyon 1, 69622 Villeurbanne Cedex, France

(Reçu 16 Octobre, 2003)

Abstract

A thermogravimetry (TG) – gas chromatography (GC) – mass spectrometry (MS) coupling has been developed in order to analyse complex gaseous mixtures which are evolved during degradation process of materials. A self-contained interface has been built and tested with different compounds as hydrocarbon products, copolymers and gaseous mixtures from urban landfill.

Keywords: decomposition, materials, pyrolysis, TG/GC–MS, thermal analysis

Introduction

Les techniques de couplage sont de plus en plus fréquemment utilisées pour étudier le comportement thermique des matériaux afin d'obtenir une information pertinente sur les processus de dégradation [1–3].

Lors de la caractérisation du comportement thermique d'un matériau ou plus généralement de toute substance par thermogravimétrie (TG), la perte de poids observée constitue une information importante suffisante pour certaines réactions simples comme la déshydratation ou la désolvatation. Pour des processus de dégradation plus complexes, l'analyse des gaz émis (EGA: evolved gas analysis) est nécessaire pour une caractérisation pertinente. Parmi les auteurs ayant développé cette problématique dans des ouvrages de référence traitant de cette question, citons Wendlandt [4] et plus récemment Haines [5] et Jansen [6].

L'utilisation d'un couplage thermogravimétrie/spectrométrie de masse (TG/MS) ou thermogravimétrie/spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier (TG/IRFT) suffit souvent pour identifier les composés volatils issus de la thermobalance. Certains auteurs ont développé des techniques originales, tel Delvalle [7],

* Author for correspondence: E-mail: letoffe@unvi-lyon1.fr

comme la microsublimation pour l'analyse en ligne des effluents gazeux. Cette technique de séparation a été appliquée à la dégradation de composés simples [8] ou à l'analyse de gaz en chimie environnementale [9]. Elle reste cependant une curiosité de laboratoire en raison de la nécessité de travailler sous pression réduite et de l'absence d'intérêt des industriels susceptibles d'effectuer sa commercialisation.

Pour d'autres cas comme les processus de thermolyse ou d'oxydation de matériaux tels que précurseurs moléculaires, polymères liants bitumineux ou déchets industriels, les effluents gazeux constituent des mélanges complexes et leur analyse nécessite une séparation des différents constituants pour leur identification ultérieure. Le plus souvent, les dispositifs sont développés par les laboratoires pour leurs besoins propres: dégradation de polymères thermodurcissables [10], polymères et mélanges de charbon [11], complexes utilisés en hydrométallurgie [12].

Il faut noter également que différents constructeurs tels Mettler Tolédo, Setaram, Netzsch, TaI ou Perkin Elmer proposent des couplages de leur thermobalance avec leurs propres analyseurs (Perkin Elmer) ou des analyseurs d'autres fournisseurs: IRTF (Nicollet) ou MS (Balzers).

La demande actuelle des laboratoires aussi bien universitaires qu'industriels étant de plus en plus pressante concernant ce type de matériel, nous avons tout d'abord décidé d'effectuer le couplage entre une thermobalance et un microchromatographe [13]. Puis nous avons entrepris de développer une interface universelle permettant le couplage entre TG et un ensemble chromatographe en phase gazeuse/spectrométrie de masse (GC-MS), l'originalité d'un tel dispositif résidant dans la possibilité de garder toute indépendance entre les deux éléments analytiques: TG et GC-MS. Des travaux partiels ont déjà fait l'objet de publications [14] et de communications à des congrès [15–17]. Dans ce qui suit, nous allons développer plus globalement le couplage réalisé à l'aide de cette interface universelle adaptable sur tout analyseur de type GC-MS, sa validation ainsi que les applications réalisées à l'aide de ce dispositif.

Expérimental

A) Réalisation de l'interface

Le couplage TG/GC-MS a été effectué en utilisant une thermobalance TG 851 Mettler Tolédo (température maximale 1100°C) avec une capacité de pesée de 5 g à 1 µg et un GC (6890)/MS (5973) Agilent Technologies.

Le dispositif de couplage entre les deux techniques analytiques a été réalisé par la société I.L.S. en tenant compte du cahier des charges suivant:

1) Analyses à effectuer

Il s'agissait de disposer d'un système performant et souple d'utilisation pour l'analyse d'effluents gazeux provenant des processus de dégradation des matériaux étudiés dans la thermobalance. Néanmoins, des échantillons peuvent être analysés directement par injection au niveau du GC-MS. Les constituants ne sont pas initialement définis, il peut s'agir de composés légers ou lourds, en concentration variable, d'origines diverses:

émanations piégées sur des matrices solides, désorption thermique de sols pollués (hydrocarbures aromatiques polycycliques, chlorophénols), gaz de dégradation de matériaux ou de processus d'élaboration, composés organiques volatils (COVs), etc.

Ce dispositif est connectable sur tout autre type de GC ou GC/MS (même ancien) que le système commercialisé par Agilent Technologies qui a servi à son développement sans aucune transformation en particulier au niveau de l'injecteur. Il est autonome, l'ensemble des éléments étant contenu dans un seul module.

Pour éliminer le problème de condensation des produits de masse moléculaire élevée, l'ensemble de couplage est à une température de fonctionnement de 150°C avec possibilité de travail jusqu'à 290°C.

Les méthodes de préparation des échantillons à analyser sont au nombre de 3 selon la nécessité de concentrer ou non les prélèvements (cas de faible teneur ou de recherche de traces):

- concentration dans un liquide solvant avec introduction ultérieure à la seringue dans le GC/MS;
- concentration sur un piège garni d'un support solide puis désorption flash;
- stockage sous forme gazeuse dans une vanne multiboucles (6 au total).

2) Conception

L'interface de couplage est composée des éléments suivants:

- 4 vannes de commutation de circuits gazeux de type VALCO 3 et 6 voies.
- une vanne de sélection à 6 boucles de stockage.
- un ensemble de concentration/désorption avec circuit de chauffage par effet Joule du piège.
- un circuit de temporisation réglable permettant d'incrémenter la position de la vanne de stockage.
- 3 circuits de chauffage isotherme indépendants pour les vannes et les lignes de transfert.
- 2 voies de gaz vecteur indépendantes, réglées en pression, pour le transfert des échantillons dans l'injecteur du GC et pour le fonctionnement de la désorption thermique.

L'interface est équipée de 3 lignes de transfert souples de 10 mm de diamètre, chauffées et réglées en température permettant le transfert dans le GC/MS des échantillons piégés dans les boucles de stockage ou sur le piège de désorption.

Sur la face avant de l'interface est gravé un synoptique des liaisons pneumatiques (Fig. 1) et l'ensemble du dispositif expérimental est représenté dans la Fig. 2.

B) Définition des conditions opératoires

Le chromatographe est équipé d'une colonne capillaire J&W DB-5MS (longueur: 60 mètres, diamètre: 0.257 mm, phase stationnaire: copolymère de diphenyl (5%) et diméthyl (95%) siloxane avec 1 µm d'épaisseur), colonne choisie pour la qualité de la résolution pour les COVs. Après optimisation, le choix des conditions expérimentales a été le suivant:

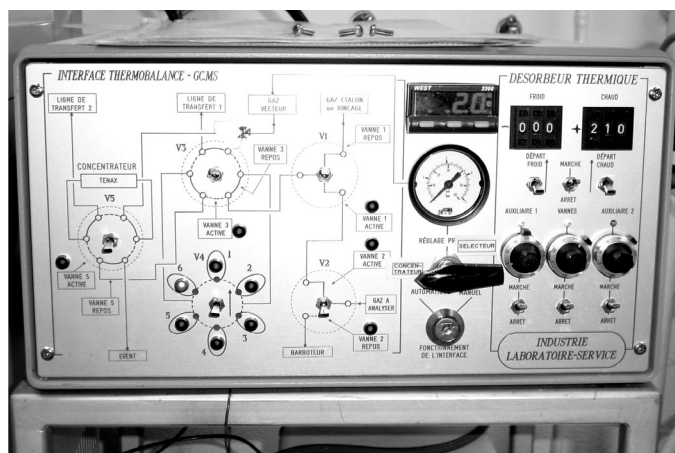


Fig. 1 Face avant de l'interface avec synoptique des liaisons pneumatiques



Fig. 2 Vue générale de l'ensemble TG/GC-MS

La colonne subit le programme de température suivant: isotherme à 36°C pendant 2 min, suivie d'une montée à 5°C min⁻¹ jusqu'à 260°C. Cette méthode permet d'obtenir un bon compromis entre une bonne séparation des pics et une durée d'analyse correcte (46,8 min) pour un mélange inconnu. Dans le cas de mélanges très complexes, une méthode avec une vitesse de chauffe de 2°C min⁻¹ est utilisée (tous les autres paramètres étant conservés), afin d'augmenter encore la résolution. Le domaine balayé par le spectromètre de masse est de 20 à 300 u.m.a.

Pour éviter toute pollution de l'interface et des lignes de transfert et aussi parce que certains produits étudiés sont disponibles en très petites quantités (quelques milligrammes), nous avons choisi d'effectuer un maximum de mesures avec de très faibles prises d'essai et donc un mode d'injection splitless (sans division: la totalité de l'injection est transférée dans la colonne).

Dans les différents tableaux, les produits de décomposition sont listés ainsi que leur coefficient de qualité Q . Ce coefficient représente la probabilité que le composé analysé soit correctement identifié. Une valeur inférieure à 70 signifie que des différences substantielles existent entre le spectre du composé et ceux de référence. Des valeurs supérieures à 90 correspondent à de très bonnes concordances.

C) Validation de l'ensemble expérimental

Nous avons dans un premier temps, validé la réponse de notre appareil avec des injections à la seringue de solutions de COVs dans du sulfure de carbone avec un étalon interne.

Les résultats reportés sur la Fig. 3 montrent bien que dans un faible domaine de concentration la réponse d'une injection splitless (sans division) est quantitative pour notre appareillage. Il fallait ensuite valider le montage injecteur provenant de l'interface. L'arrivée du gaz vecteur, avec sa charge préalable de produits à analyser se fait par une aiguille qui perce le septum de l'injecteur. Nous avons donc tenu à vérifier deux choses:

- le maintien d'une réponse chromatographique quantitative linéaire;
- l'absence d'influence de la longueur d'aiguille dans l'injecteur.

Pour ceci, des COVs concentrés sur un support solide Tenax à partir de mélanges étalons ont été désorbés par un chauffage 'flash' (de -20 à 200°C en 3 s) à l'aide du dispositif de désorption flash présent sur l'interface. Les quantités de COVs adsorbées ont été évaluées à partir de la concentration du mélange initial en connaissant le débit du mélange gazeux et en supposant l'adsorption totale, ce qui est tout à fait justifié, ce piège en Tenax étant refroidi à -20°C par une régulation de débit d'air liquide lors de la phase concentration.

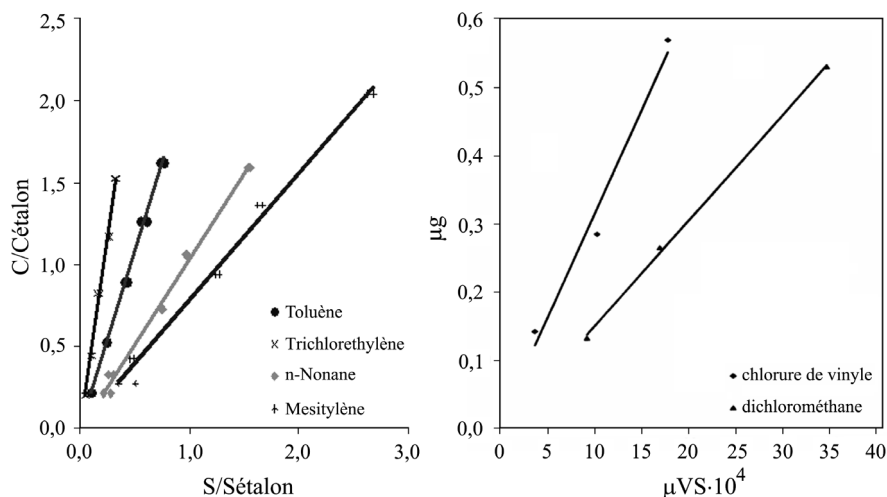


Fig. 3 Etalonnages à la seringue à partir de l'injecteur du GC puis en utilisant l'interface

Les résultats obtenus et rassemblés sur la même Fig. 3 valident bien l'utilisation de ce système d'injection de même que l'absence d'influence de la position de l'aiguille.

Toute cette démarche de validation et d'étalonnage quantitatif est faite avec un détecteur de masse (MSD), qui répond en quantité de produit analysé. Ceci permet un suivi semi-quantitatif sans étalonnage, en se référant simplement aux variations de surface des pics obtenus. C'est ce que nous illustrerons sur deux exemples pratiques. Pour une étude quantitative précise, il serait indispensable de connaître exactement le débit de gaz de balayage arrivant dans la thermobalance.

Résultats

Nous avons illustré à l'aide de trois exemples les performances et l'intérêt que revêt un tel dispositif pour l'étude des processus complexes de dégradation, qu'il s'agisse de produits issus de l'industrie ou de la recherche.

1) Etude de l'évaporation d'un mélange complexe

Nous avons choisi comme exemple d'étude l'évaporation à 25°C des divers carburants blancs (SP95, SP98, SUPER) car les COVs dégagés lors des manipulations de remplissage (cuves ou réservoirs d'automobiles) constituent une source de pollution importante de l'atmosphère.

Nous présentons le travail effectué sur le SP98 pour lequel deux types d'analyse GC/MS ont été effectués:

- l'injection à la seringue d'une solution de SP98 dans du dichlorométhane;
- l'analyse des vapeurs issues d'un creuset contenant environ 20 mg de carburant et placé dans le four réglé à 25°C de la thermobalance.

Les résultats obtenus dans les deux cas sont présentés dans les chromatogrammes correspondants (Fig. 4). L'injection à la seringue est faite avec une extinction du filament MSD de 12 min pour éviter sa détérioration lors du passage du solvant dans le détecteur. De la même façon, l'injection du mélange gazeux à partir d'une boucle de l'interface est faite avec une extinction du filament de 5 min qui n'est pas indispensable ici, mais nous estimons qu'un seuil de détection au butane est suffisant pour un carburant automobile.

La quantité de vapeurs de carburant dégagée dans la thermobalance nous a obligé à travailler avec un coefficient de division à l'injection (split) de 100.

Nous pouvons remarquer que les temps de rétention correspondant aux mêmes produits sont identiques (différence de 0,01 min), ce qui valide l'injection à partir de l'interface.

Il est évident que la possibilité de raccourcir (ou même de supprimer) le délai d'extinction du filament augmente la quantité d'informations obtenues pour les produits légers à partir du spectre GC/MS. Le passage de 12 à 5 min d'extinction nous permet d'observer, avec le seuil d'intégration retenu 18 hydrocarbures supplémentaires, dont les deux pics les plus importants, ceux du 2-méthyl-butane et du éthoxy-2-méthyl-propane pour des temps de rétention respectivement de 6,56 et 10,69 min (Tableau 1).

Tableau 1 Composants du SP 98

Temps de rétention/ min	Nom du produit (liste des 20 produits majoritaires)	N° CAS	Facteur de qualité
5,44	butane	106-97-8	86
6,56	2-méthyl-butane	78-78-4	91
6,89	1-pentène	109-67-1	91
7,03	2-méthyl-1-butène	563-46-2	91
7,09	pentane	109-66-0	91
7,28	(E)-2-pentène	646-04-8	91
7,48	(Z)-2-pentène	627-20-3	91
8,69	cyclopentène	142-29-0	91
8,97	2-méthyl-pentane	107-83-5	93
9,46	3-méthyl-pentane	96-14-0	91
9,98	hexane	110-54-3	91
10,23	(Z)-4-méthyl-2-pentane	691-38-3	91
10,69	2-éthoxy-2-méthyl-propane	637-92-3	90
11,04	2,4-diméthyl-pentane	108-08-7	90
11,24	méthyl-cyclopentane	96-37-7	91
12,49	2-méthyl-hexane	591-76-4	96
12,87	3-méthyl-hexane	589-34-4	94
15,19	2,4-diméthyl-hexane	589-43-5	94
16,07	2,3,4-triméthyl-pentane	565-75-3	91
16,52	2-méthyl-heptane	592-27-8	95
16,92	toluène	108-88-3	91
17,93	octane	111-65-9	90
20,82	éthylbenzène	100-41-4	91
21,15	<i>m</i> -xylène	108-38-3	97
21,21	<i>p</i> -xylène	106-42-3	97
22,14	<i>o</i> -xylène	95-47-6	97
24,47	propyl-benzène	103-65-1	91
24,69	1-éthyl-3-méthyl-benzène	620-14-4	95
24,85	1-éthyl-2-méthyl-benzène	611-14-3	95
24,99	1,2,3-triméthyl-benzène (mésitylène)	526-73-8	97
25,44	1-éthyl-2-méthyl-benzène	611-14-3	95
26,01	1,2,4-triméthyl-benzène	95-63-6	95
27,12	1,3,5-triméthyl-benzène	108-67-8	97

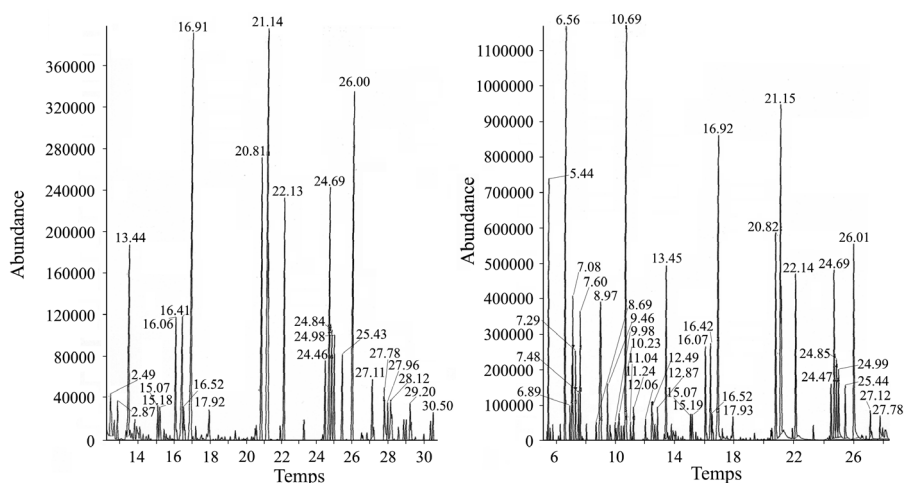


Fig. 4 Spectres GC/MS du SP98 en solution et par vaporisation dans le four de la TG à 25°C

En ce qui concerne l'évolution de la composition entre le carburant liquide et ses vapeurs, nous avons examiné l'évolution sur tous les pics intégrés à partir du 2,2,4-triméthyl-pentane dont le temps de rétention de 13,44 min correspond au premier pic commun aux deux chromatogrammes.

Ce produit étant léger, nous l'avons considéré comme totalement vaporisé à partir de la phase liquide. Un facteur de correction nous permet d'égaliser dans les deux spectres analytiques Fig. 4 (solution injectée et phase vapeur provenant de la thermobalance) les surfaces des pics chromatographiques dues au 2,2,4-triméthylpentane et ce coefficient est ensuite appliqué de la même façon pour les pics suivants du diagramme de la phase vapeur.

Ceci nous permet enfin de définir un taux de vaporisation pour chaque composant en faisant le rapport surface corrigée du pic chromatographique de l'analyse en phase vapeur/surface de pic chromatographique de l'analyse en solution.

Les résultats ainsi obtenus sont reportés dans la Fig. 5 qui représente la variation de ce taux de vaporisation (calculé pour chaque composant) en fonction du temps de rétention. Nous obtenons dans la Fig. 6 un tracé comparable en reportant ce même taux en fonction de la température d'ébullition de chaque produit caractérisé à partir de la bibliothèque NIST.

L'utilisation de ce couplage nous a permis d'évaluer la différence de composition entre un carburant liquide et la phase vapeur qui s'en dégage. Les renseignements ainsi obtenus permettent de définir les polluants dégagés dans l'atmosphère lors des manipulations de carburant et donc d'optimiser des solutions techniques pour limiter ces rejets.

2) Etude de la décomposition du copolymère polystyrène/polybutadiène

Cette étude a été menée en collaboration avec le Centre de Recherche Totalfinal France de Solaize. Le Calprène 1205 est un copolymère styrène-butadiène riche en

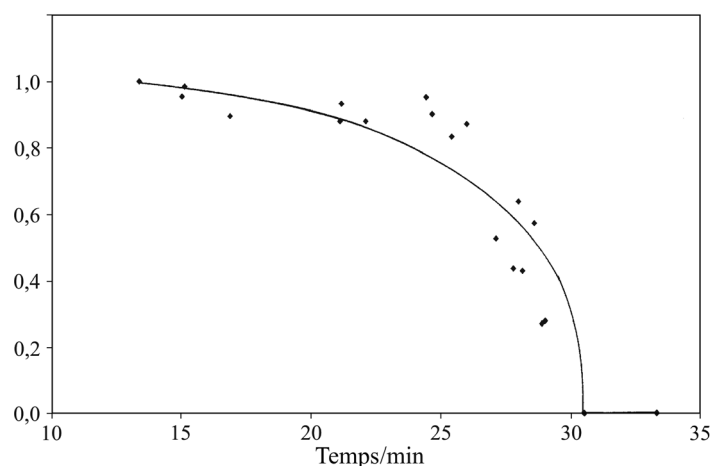


Fig. 5 Taux de vaporisation des composants du SP 98 en fonction du temps de rétention. (Taux: surface corrigée du pic chromatographique de l'analyse en

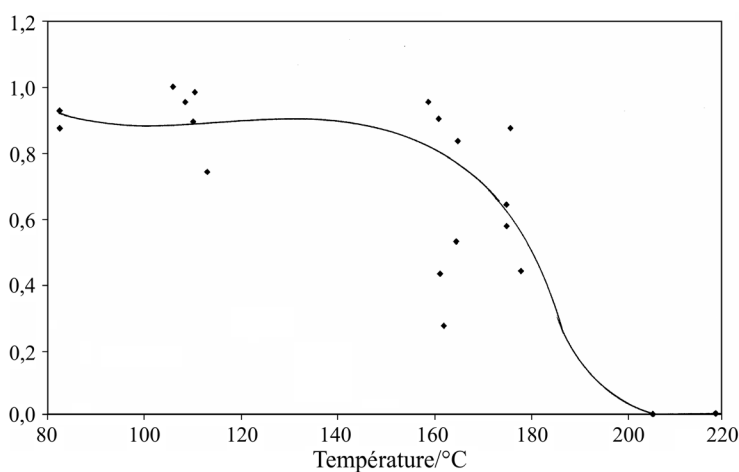


Fig. 6 Taux de vaporisation des composants du SP 98 en fonction du point d'ébullition. (Taux: surface corrigée du pic chromatographique de l'analyse en phase vapeur/surface de pic chromatographique de l'analyse en solution)

butadiène (environ 80% pondéral). Il est ajouté à raison de 3 à 6% pondéral dans les liants bitumineux pour en améliorer les propriétés mécaniques.

Les masses utilisées ont été de l'ordre de 20 mg. Les creusets d'un volume de 40 μL étaient en alumine avec un couvercle percé. Sa décomposition sous air s'effectue en une seule étape avec une perte de poids respectivement de 93,2% entre 340 et 500°C comme il est montré Fig. 7. La température finale a été de 500°C pour une vitesse de chauffe de 10°C min^{-1} .

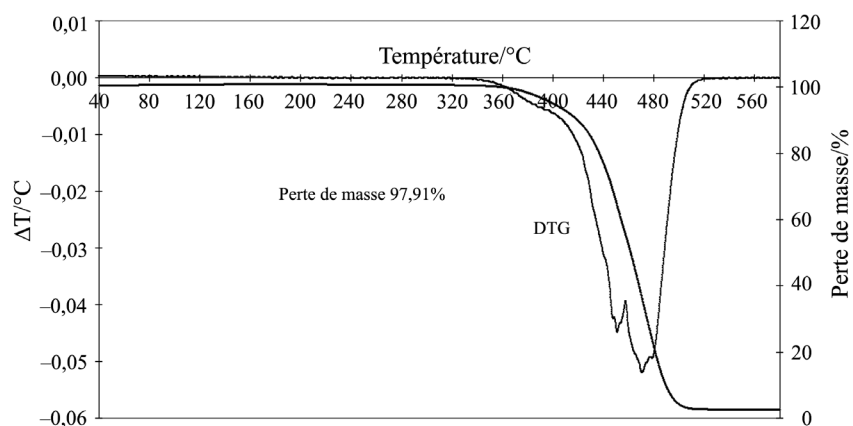


Fig. 7 Analyse thermogravimétrique du Calprène

Tableau 2 Analyse des effluents gazeux issus de la dégradation du Calprène 1205

Temps de rétention/ min	Nom du produit (liste des 16 produits majoritaires)	N° CAS	Facteur de qualité
5,58	1.3-butadiène	106-99-0	95
5,89	1-butène	106-98-9	90
8,78	cyclopentène	142-29-0	91
12,12	2-méthyl-1,4-pentadiène	763-30-4	90
12,60	benzène	71-43-2	91
16,95	toluène	108-88-3	91
18,33	2,6-octadiène	4974-27-0	91
19,83	4-éthényl-cyclohexène	100-40-3	97
20,50	4-éthyl-cyclohexène	3742-42-5	95
20,84	éthylbenzène	100-41-4	91
21,16	<i>m</i> -xylène	108-38-3	97
22,09	styrène	100-42-5	95
24,48	propyl-benzène	103-65-1	90
25,48	alpha-méthylstyrène	98-83-9	96
26,02	1,2,4-triméthylbenzène	95-63-6	94
27,22	cyclopropyl-benzène	873-49-4	95

Les prélèvements ont donc été effectués aux températures de 360, 390, 420, 450 et 500°C. Cette répartition des prélèvements permettra d'identifier les composés tout au long de la dégradation thermique. Etant donné la faible quantité d'échantillon prélevé, les injections GC/MS à partir des boucles de l'interface ont été effectuées en mode splitless (sans division). Nous présentons à titre d'exemple dans la Fig. 8 le chromatogramme correspondant au deuxième prélèvement. Les différents composants

du mélange gazeux sont rassemblés dans le Tableau 2. L'examen des résultats appelle les remarques suivantes:

- une dégradation thermique (thermolyse ou oxydation) est souvent un phénomène complexe et, ici, 6 composés sont majoritaires. Nous les retrouverons d'ailleurs dans pratiquement tous les chromatogrammes, ils concernent le toluène et ses dérivés, le styrène et ses dérivés, l'éthylbenzène et les dérivés du cyclohexène;
- il s'y ajoute une quantité importante de pics de faible amplitude compris entre les pics du méthylstyrène ($T_R=25,47$ min) et du butylate d'hydroxytoluène ($T_R=41,63$ min). Ces pics correspondent à des dérivés de l'indène et du naphthalène. Ces produits sont trop nombreux pour être pris en compte séparément. Ils seront donc comptabilisés de façon globale sachant qu'ils interviennent de façon non négligeable dans la perte de masse, car les produits dégagés sont nombreux et ont des masses molaires élevées. L'élution de ces produits est importante lors des deux premières analyses puis elle diminue à la troisième pour réapparaître de nouveau à la quatrième et diminuer, comme tous les produits à la dernière analyse qui correspond à l'achèvement de la décomposition. Le dégagement des produits majoritaires est présenté dans la Fig. 9. Au début du chauffage, un dégagement important de butylate d'hydroxytoluène est observé. Il est ensuite remplacé avec un maximum à la troisième analyse par un dégagement de toluène. Le styrène est toujours présent, mais il présente un fort maximum à la quatrième analyse accompagné du maximum de dégagement d'éthylbenzène et de α -méthylstyrène;

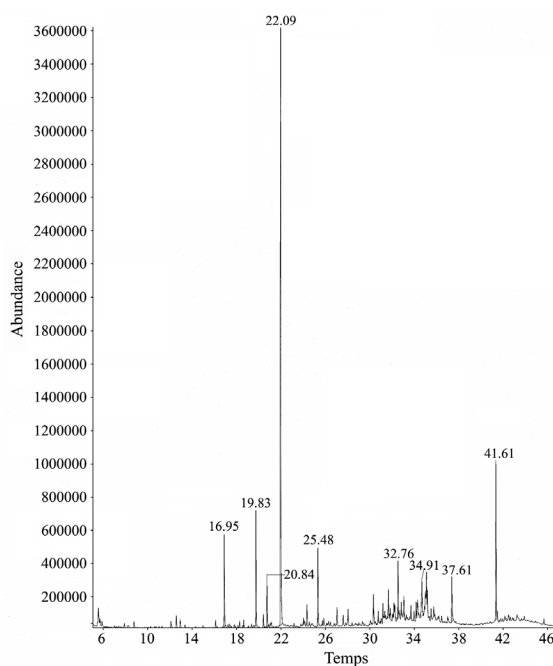


Fig. 8 Spectre d'analyse GC/MS des produits de décomposition du Calprène à 350°C

- en revanche, à la cinquième analyse, tous ces pics sont en diminution, ce qui confirme la fin de la réaction également observée par la stabilisation de la masse de l'échantillon en thermogravimétrie.

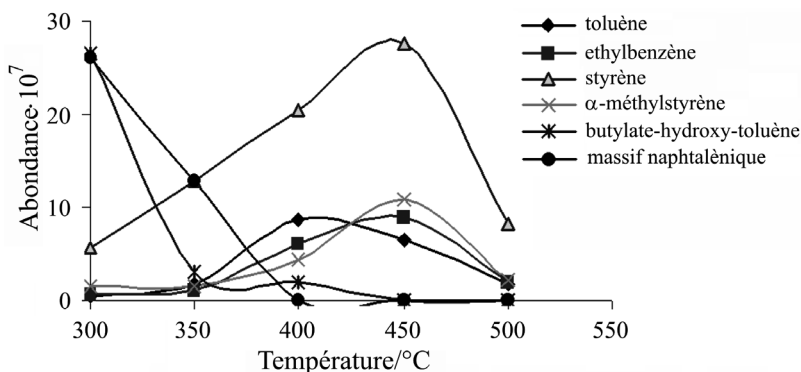


Fig. 9 Suivi analytique de la décomposition du Calprène

Par suite, les commentaires suivants peuvent être faits: les composés de masse moléculaire élevée apparaissent au début de la dégradation puis les composés de faible masse molaire se forment au cours des analyses 3 et 4, ce qui correspond à la perte maximale de masse. Ceci implique qu'un crackage des molécules lourdes en fragments plus légers se produit. Il s'y ajoute la décomposition du polystyrène lui-même en monomère car styrène et méthylstyrène apparaissent à forte concentration lors des analyses 3 et 4.

La présence de polybutadiène qui est minoritaire dans ce copolymère est peu marquée. Sa dégradation se traduit seulement par un pic du butadiène présent dans les trois premiers prélèvements.

Les différentes phases de la décomposition du polystyrène sont ainsi mises en évidence par les analyses couplées: la décomposition commence à 300 et 350°C par la thermolyse du polymère en des fragments de masse moléculaire élevée contenant plusieurs cycles benzéniques (indène, naphthalène). Il commence également à apparaître simultanément le monomère (styrène), ou des molécules très voisines dues aux ruptures de chaînes ou recombinaisons (toluène, éthylbenzène, méthylstyrène).

D'autre part, un suivi quantitatif nécessiterait un étalonnage de l'ensemble utilisé. Il faut également noter que même si la dégradation thermique vue en TG paraît 'simple' (courbe de perte de poids continue sans accident visible même sur la courbe dérivée DTG), l'analyse GC-MS montre une complexité certaine dans la composition du mélange gazeux obtenu.

3) Analyse par concentration sur support solide puis désorption flash

Pour certaines analyses, nous avons eu recours au procédé de désorption thermique qui permet une concentration des effluents gazeux émis durant le chauffage de

l'échantillon dans la thermobalance, l'analyse s'effectuant en portant à 200°C en quelques secondes le support solide servant à l'adsorption.

Nous donnons ici un exemple d'un mélange gazeux piégé sur charbon actif lors de l'analyse des émanations issues de décharge d'ordures ménagères. Le charbon est chauffé jusqu'à 200°C dans la thermobalance pour contrôler la libération des gaz piégés qui sont ensuite analysés par désorption flash.

Dans le mélange gazeux analysé, environ quarante composés sont identifiés avec certitude. Nous donnons dans le Tableau 3 les composés principaux.

Tableau 3 Identification des effluents gazeux issus de la désorption thermique d'un échantillon de gaz prélevé sur une décharge par piégeage sur charbon actif

Temps de rétention/ min	Nom du produit (liste des 17 produits majoritaires)	N°CAS	Facteur de qualité
12,54	benzène	71-43-2	94
12,66	cyclohexane	110-82-7	91
13,81	heptane	142-82-5	90
14,04	trichloroéthylène	79-01-6	95
16,95	toluène	108-88-3	87
18,60	tétrachloroéthylène	127-18-4	95
20,84	éthylbenzène	100-41-4	90
21,16	<i>m</i> -xylène	108-38-3	90
21,93	nonane	111-84-2	96
22,14	<i>o</i> -xylène	95-47-6	91
23,81	alpha-pinène	80-56-8	90
24,99	mésitylène	108-67-8	95
25,69	décane	124-18-5	95
26,48	4-méthyl-décane	2847-72-5	83
27,27	limonène	138-86-3	95
29,19	undécane	1120-21-4	90
32,45	dodécane	112-40-3	94

L'intérêt de la désorption flash est ici clairement montré. Le problème des prélèvements sur site est toujours délicat en particulier si des sacs plastiques de type Tedlar ou des ampoules en verre sont utilisés. Leur stockage, même au réfrigérateur, ne peut excéder 5 heures au risque de ne plus être représentatif du mélange initial [18]. De plus, l'injection du volume gazeux prélevé avec une seringue gaz est toujours peu reproductible. En utilisant un prélèvement sur charbon actif ou Tenax contenu dans un tube que l'on rend facilement étanche, le problème du stockage ne se pose plus. Le chauffage à 200°C avec la thermobalance permet un transfert contrôlé et quantitatif de la totalité des gaz piégés vers le désorbeur thermique qui ensuite par désorption flash réalise l'injection du mélange gazeux dans le GC/MS.

Cette utilisation de la désorption flash présente un double intérêt:

- elle permet de concentrer sur une seule injection, donc avec une sensibilité d'analyse maximale, tous les produits gazeux issus de la thermobalance;
- elle permet d'utiliser un couplage TG/GC/MS (si les appareils existent déjà au laboratoire) pour la désorption de produits piégés à fin d'analyse sur matériaux adsorbants, sans investir dans un système spécifique à ce type de désorption.

Conclusions

La réalisation, la mise au point et les tests de validation de cette interface souple d'utilisation montrent qu'elle constitue un outil performant adaptable sur tout système TG ou GC/MS existant. A partir des exemples traités nous avons mis en évidence l'intérêt suscité par le développement d'un couplage entre thermobalance et analyseur GC-MS. En particulier les besoins d'une analyse plus pertinente des effluents gazeux issus du traitement thermique de matériaux complexes tels que les composites ou les polymères constituent une priorité pour satisfaire des préoccupations environnementales ou sécuritaires. Outre l'identification, l'abondance relative, donc la concentration des composants de mélanges devient accessible. Elle autorise également l'identification et la compréhension des processus de dégradation en particulier des précurseurs moléculaires synthétisés à l'échelle du laboratoire.

Références

- 1 G. K. Schwenke, M. Feist and H.-J. Lunk, *J. Therm. Anal. Cal.*, 73 (2003) 3.
- 2 J. M. Rollinger, Cs. Novák, Zs. Éhen and K. Marthy, *J. Therm. Anal. Cal.*, 73 (2003) 519.
- 3 R. Kunze, B. Scharrel, M. Bartholmai, D. Neubert and R. Schriever, *J. Therm. Anal. Cal.*, 70 (2002) 897.
- 4 W. W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, 3rd Ed., Wiley, New York 1985, p. 461.
- 5 P. J. Haines, *Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems*, Blackie Academic Professional, London 1995.
- 6 V. B. F. Mathot, *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Hanser Publishers, Munich 1994, Chapter 13, p. 336.
- 7 P. Delvalle, *Bull. Soc. Chim.*, 8-9 (1963) 1611.
- 8 J. M. Blanchard, J. Bousquet, P. Claudy and J. M. Létouffé, *J. Thermal Anal.*, 9 (1976) 191.
- 9 D. Juc, G. Duca, J. Carré, J. M. Létouffé et J. M. Blanchard, *Déchets. Sciences et Techniques*, n°10, 2^{ième} trimestre 1998, p. 32.
- 10 L. Dutruch, thèse n° 252-96 (1996) UCB Lyon 1.
- 11 W. Xie and W.-P. Pan, *J. Therm. Anal. Cal.*, 65 (2001) 669.
- 12 N. G. Fisher and J. G. Dunn, *J. Therm. Anal. Cal.*, 56 (1999) 43.
- 13 J. Carré, J. M. Létouffé and C. Danatou, *J. Therm. Anal. Cal.*, 65 (2001) 699.
- 14 J. M. Létouffé, USER COM 2002 acceptée le 12/10/2001.
- 15 C. Dutheil, J. Carré, L. Faure et J. M. Létouffé, POLLUTEC 2000, Lyon, 17-21 juin 2000.
- 16 J. Carré, C. Dutheil et J. M. Létouffé, Congrès sur les Techniques Séparatives et les Couplages, Paris 12-13 juin 2001.

- 17 J. M. Létoffé, J. Carré et C. Dutheil, Colloque 'Apport de l'analyse thermique et de la calorimétrie dans les industries chimiques pharmaceutiques et cosmétiques', Lyon 14–16 novembre 2001.
- 18 J. M. Baldasano, J. Carré, R. Chiriac, S. Gasso, D. Juc Lambelet, A. Loga et Y. Perrodin, *Pollution Atmosphérique*, 176 (1 janvier 2003).