

Caractérisation d'un biogaz ou d'un biométhane : apport de la chromatographie bidimensionnelle

Etude expérimentale



**CARACTERISATION ET INTERPRETATION DES SPECIFICITES
D'UN BIOGAZ OU D'UN BIOMETHANE :
APPORT DE LA CHROMATOGRAPHIE BIDIMENSIONNELLE
EN PHASE GAZEUSE
ETUDE EXPERIMENTALE**

RAPPORT FINAL

septembre 2016

F.HILAIRE, J.VIAL, D.THIEBAUT – ESPCI Paris - Laboratoire Sciences Analytiques
Bioanalytiques et Miniaturisation (LSABM) - UMR CBI 821



Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Caractérisation et interprétation des spécificités d'un biogaz ou d'un biométhane : Apport de la chromatographie bidimensionnelle en phase gazeuse. Etude expérimentale, 2016, 91 p, n°15-0155/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2016

Comité de suivi de l'étude :

Bénédicte COUFFIGNAL - RECORD, Rémy BAYARD - INSA LYON / RECORD, Etienne BASSET - ENGIE, Isabelle BETREMIEUX - TOTAL, Caroline BOUCHET - SUEZ, Emmanuel FIANI - ADEME, Marianne GALLARDO - ENGIE, Candice GRIVEL - SOLVAY, Corinne L'HOSPITALIER - SOCOTEC, Naïke NOYON - SUEZ, Olivier THEOBALD - ADEME

RESUME

Les combustibles gazeux issus de la biomasse (méthanisation de déchets fermentescibles et gazéification de biomasses ligneuses) occuperont une place conséquente dans le mix énergétique à l'horizon 2030. De par la diversité des intrants possibles (déchets verts, boues de station d'épuration, etc.) et de leurs conditions de production (méthanisation, digestion anaérobie, gazéification, procédés de purification), les qualités des biogaz produits sont variées, et leur maîtrise, pour aboutir à leur valorisation (injection du biométhane sur le réseau, combustion dans un moteur, etc.), n'en devient que plus complexe. La chromatographie en phase gazeuse intégralement bidimensionnelle couplée à la spectrométrie de masse (GCxGC-MS) fait partie des techniques prometteuses pour la caractérisation chimique détaillée de ces gaz complexes.

L'association RECORD a donc mis en place une étude sur l'apport de la GCxGC-MS dans la caractérisation fine et l'interprétation des spécificités d'un biogaz et d'un biométhane. Cette étude est réalisée par le Laboratoire Sciences Analytiques, Bioanalytiques et Miniaturisation de l'ESPCI Paris.

Dans un premier temps, il a été démontré l'applicabilité et l'intérêt de la chromatographie gazeuse bidimensionnelle couplée à la spectrométrie de masse (GCxGC-MS) pour l'étude des biogaz/biométhanes et l'optimisation de la filière associée. Ainsi, dans une seconde partie, cette étude a permis de fournir des données sur la qualité du biogaz et du biométhane (composés majeurs et mineurs) en fonction de leur origine (installations de stockage de déchets non dangereux, méthaniseur agricole, méthaniseur d'ordures ménagères, méthaniseur de boues de station d'épuration) et des procédés de purification.

MOTS CLES

GCxGC (chromatographie bidimensionnelle en phase gazeuse), déchets agricoles, méthanisation, biogaz, biométhane, procédés de purification, ISDND, Digesteur anaérobie, STEP

SUMMARY

The biomass gaseous fuel (methanisation of biodegradable waste and gasification of biomass) will be overriding in the energy mix by 2030. Due to the variety of inputs (agricultural waste, sludge of wastewater treatment plant, agricultural residues) and of production conditions (anaerobic digestion, gasification, purification processes), biogas qualities are varied. For energy recovery (injection of biomethane on the gas natural network, in a combustion engine, etc.), it is necessary to control the quality of these new gas which become more and more complex. Comprehensive gas chromatography coupled to mass spectrometry (GCxGC-MS) is one of the most promising techniques for the detailed chemical characterization of these complex gases.

The association RECORD has therefore set up a study on the contribution of GCxGC -MS in to the detailed characterization and interpretation of biogas and biomethane coming from different inputs. This study was conducted by the Analytical, Bioanalytical Sciences and Miniaturization Laboratory of ESPCI Paris.

First, the applicability and value of the two-dimensional gas chromatography coupled with mass spectrometry (GCxGC-MS) for the study of biogas / biomethane and the optimization of the associated industry was demonstrated. In the second part, the study has provided data on variability of biogas quality and biomethane (major and minor compounds) according to their origins (landfill, agricultural digester, sludge digester of wastewater treatment plant) and purification processes.

KEY WORDS

Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC), methanisation, raw biogas, treated biogas, biomethane, wastewater treatment plant, landfill, anaerobic digester agricultural waste

SOMMAIRE

Introduction.....	8
I. Le projet d'étude	10
1. Contexte	10
2. Objectifs de l'étude	10
3. Plan détaillé de l'étude.....	10
4. Les sites d'étude.....	11
II. Etude bibliographique	12
1. Le biogaz et le biométhane : des échantillons complexes.....	12
a. Composition d'un biogaz et d'un biométhane	12
b. Comparaison de la composition d'un biogaz en fonction de la filière.....	14
c. Evolution de la composition en COV dans les biogaz ou dans les émissions urbaines.....	16
2. Caractérisation des biogaz et biométhanés	17
a. Techniques de prélèvement.....	17
b. Techniques analytiques	19
3. La chromatographie bidimensionnelle en phase gazeuse.....	21
a. Historique : de la GC à la GCxGC.....	21
b. Principe de la GC x GC.....	21
c. Focus sur la clé de la GCxGC : la modulation	23
d. Applications actuelles et futures.....	23
4. Utilisation de la GCxGC pour la caractérisation d'échantillons complexes en lien avec le projet.....	24
a. Identification des BTEX.....	24
b. Identification des composés oxygénés	25
c. Identification des composés soufrés.....	26
d. Choix du jeu de colonnes.....	26
e. Avantages apportés par la GC x GC	27
III. Matériel et méthodes	28
1. Matériel.....	28
a. Les chromatographes	28
b. Les colonnes chromatographiques.....	29
c. Les mélanges modèles 1 et 2	29
d. Les échantillons réels	31
e. Les tubes adsorbants.....	32
f. Le montage de prélèvement	32
2. Méthodes.....	33
a. Prélèvement	33

b.	Prétraitement des échantillons	34
c.	Méthode séparative	36
d.	Intégration des chromatogrammes.....	37
e.	Répétabilité : calcul de la similitude.....	37
f.	L'analyse semi-quantitative.....	37
IV.	Optimisation de la méthode analytique	40
1.	Développement de la méthode séparative	40
a.	Analyse du mélange modèle en GCxGC-MS.....	40
b.	Analyse d'un blanc solvant et comparaison au mélange modèle 1.....	41
c.	Comparaison des analyses en GC-MS et GCxGC-MS	41
2.	Développement de la méthode de prélèvement.....	46
a.	Choix de la matrice adsorbante (XAD2 et Charcoal).....	46
b.	Influence des volumes de prélèvement : comparaison des lits 2.....	48
c.	Choix du volume pour tous les échantillons.....	49
3.	Evaluation des performances de la méthode séparative	50
a.	Répétabilité de la méthode	50
b.	Evaluation de la limite de détection	51
c.	Evaluation de la limite de semi-quantification	51
d.	Evaluation de la sensibilité par rapport à la GC-MS.....	51
V.	Résultats et interprétation.....	53
1.	Analyse d'un échantillon réel : comparaison au mélange modèle 1	54
a.	Analyse GCxGC-MS.....	54
b.	Comparaison des analyses GC-MS et GCxGC-MS d'un échantillon réel	54
2.	Comparaison de la qualité des gaz par filière (ISDND, STEP et déchets agricoles)....	55
a.	Comparaison par nombre de composés.....	55
b.	Cartographie et comparaison des familles chimiques dominantes dans les biogaz bruts	57
c.	Analyse semi-quantitative des composés cibles dans les biogaz bruts	59
3.	Variation de la composition : influence des procédés de traitement	60
a.	ISDND 1 : Biogaz brut et biogaz traité.....	60
b.	ISDND 2 : Biogaz brut et biogaz traité par oxydes de fer	63
c.	ISDND 2 : Biogaz brut et biogaz traité par filtration sur charbon actif	64
d.	STEP : Biogaz brut et biométhane	65
e.	Déchets agricoles : Biogaz brut et biométhane.....	68
V.	Conclusion	70
VI.	Perspectives.....	72
	Bibliographie.....	73
	Liste des figures	77

Liste des tableaux.....	81
Annexes.....	83
Annexe 1 : Les prescriptions techniques de l'opérateur de réseau GRDF.....	84
Annexe 2 : La chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle : Reconstruction d'un chromatogramme.....	85
Annexe 3 : Les différents types de modulation en GCxGC.....	86
Annexe 4 : Les différents types de détecteurs en GC et GCxGC	87
Annexe 5 : La caractérisation des composés soufrés dans la littérature	88
Annexe 6 : Les solutions ayant servies à l'élaboration du mélange modèle	89
Annexe 7 : L'identification des composés du mélange modèle 1 en GC-MS et en GCxGC-MS	90

GLOSSAIRE

CET : Centre d'enfouissement technique

COV : Composés organiques volatils

ISDND : Installation de stockage de déchets non dangereux

GCxGC : Chromatographie intégrale bidimensionnelle en phase gazeuse

FID : Détecteur à ionisation de flamme

HAM : Hydrocarbures monoaromatiques

HAP : Hydrocarbures polyaromatiques

qMS ou MS : Spectromètre de masse

PFPD : Détecteur à Photométrie de Flamme Pulsée

SOeS : Service de l'Observation et des Statistiques du ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer

SPME : Micro-extraction sur phase solide

STEP : Station d'épuration

TCOV : Composés organiques volatils totaux

TD-GC-MS : Thermo-désorption d'une phase solide, séparation par chromatographie en phase gazeuse et détection par spectrométrie de masse

TOF-MS : Spectromètre de masse à temps de vol

Introduction

En 2012, la Commission Européenne a publié le projet de Directive européenne sur les énergies renouvelables qui vise à prendre les dispositions nécessaires à la décision du Conseil Européen de 2007 où les états membres se sont engagés à développer, à hauteur de 20%, les énergies renouvelables dans la consommation totale d'énergie d'ici 2020. L'objectif de la France est de couvrir 23% de sa consommation d'énergie à partir d'énergies renouvelables en 2020.

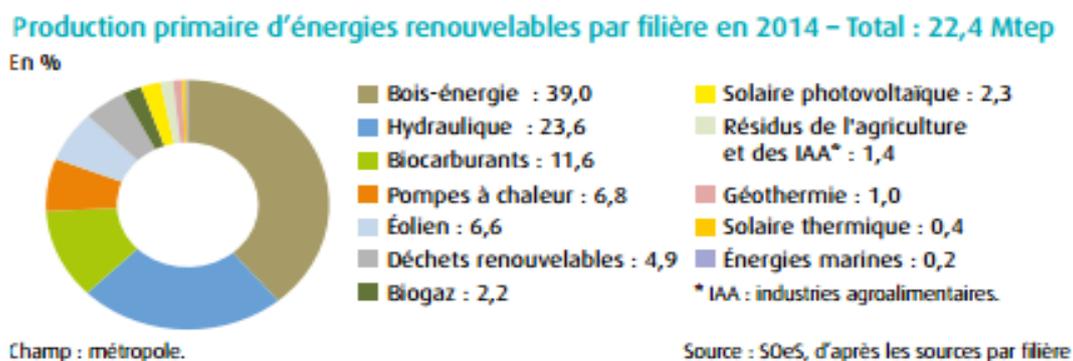


Figure 1 : Production primaire d'énergies renouvelables par filière en 2014

D'après la figure 1, en 2014, la production d'énergie primaire renouvelable se base en partie sur la biomasse, considérée comme la troisième source d'énergie primaire dans le monde. D'après le SOeS (Service de l'Observation et des Statistiques) du ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer, « la biomasse solide regroupe le bois-énergie, les résidus agricoles et agroalimentaires et plus largement la biomasse comprend également le biogaz et les biocarburants » [1]. La partie « bois-énergie » (39% de la production primaire d'énergies renouvelables) est aussi appelée « biomasse solide ».

L'ADEME complète ces définitions par cette phrase : « En énergétique, le terme de « biomasse » regroupe toutes les matières organiques qui peuvent dégager de l'énergie soit par combustion directe, soit suite à une étape de transformation ». Ainsi, il existe trois types d'installations pouvant produire de l'énergie : la première à partir de bois-énergie, la seconde à partir de biogaz et la dernière par incinération des déchets [2].

Le biogaz est un gaz provenant de la dégradation des matières organiques en l'absence d'oxygène et produisant principalement du méthane et du dioxyde de carbone. Deux procédés peuvent produire du biogaz :

- les installations de stockage de déchets non dangereux (ISDND) ou aussi appelées centre d'enfouissement technique (CET),
- et les digesteurs ou méthaniseurs.

Dans le premier cas, il s'agit en fait d'une décharge permettant le stockage des déchets. La fermentation ou dégradation des matières organiques se fait de manière spontanée. Dans le second cas, la méthanisation est contrôlée par digestion anaérobie dans de gros réacteurs appelés aussi digesteurs ou méthaniseurs.

Les matières organiques méthanisées peuvent être :

- des ordures ménagères (OMr),
- des boues de station d'épuration (STEP),
- des déchets agricoles,
- des déchets industriels,
- des déchets d'industries agro-alimentaires,
- ou des biodéchets ou/et déchets verts, etc.



Figure 2 : Schéma de production et valorisation du biométhane(<http://www.grdf.fr/>)

D'après la figure 2, le biogaz créé peut ensuite être valorisé par cogénération pour produire de l'électricité, de la chaleur après une phase de prétraitement ou par injection dans le réseau de gaz naturel après épuration pour devenir du biométhane, principalement composé de méthane. Une troisième voie de valorisation concerne l'usage de biométhane en gaz carburant. L'injection de biométhane sur les réseaux de distribution et de transport de gaz implique au préalable un ajustement de sa qualité à un niveau équivalent à celui du gaz naturel afin de respecter les spécifications requises par les opérateurs du réseau.

Ainsi, la loi impose aux distributeurs et transporteurs de respecter a minima 4 paramètres:

- Le gaz doit être odorisé pour que les fuites soient perceptibles,
- La teneur en soufre doit être contrôlée afin d'éviter des dégradations au niveau des infrastructures (corrosions, pollutions...),
- Le point de rosée est réglementé afin de maîtriser les phénomènes de corrosion et de formation d'hydrates,
- Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) permet d'établir le prix du gaz.

D'autres composés sont contrôlés et réglementés localement comme l'indice de Wobbe¹, la densité, les teneurs en mercaptans, ammoniac, hydrogène, etc., pour être en accord avec les spécifications des opérateurs réseaux. Les prescriptions techniques du distributeur GRDF [3] sont, par exemple, présentées en annexe 1.

Les biométhanes doivent donc respecter ces spécifications pour être injectés dans le réseau de gaz naturel. Au sein des projets de Recherche et Développement de nombreux industriels, la caractérisation complète des gaz (biogaz, biométhanes, etc.) est primordiale pour déterminer les performances des différentes étapes du procédé et maîtriser les impacts sur les chaînes de valorisation du gaz naturel. Ce projet s'inscrit dans ce cadre.

¹ C'est le quotient du PCS sur la racine carrée de la densité du gaz

I. Le projet d'étude

1. Contexte

Les combustibles gazeux issus de biomasse (méthanisation de déchets fermentescibles et gazéification de biomasses ligneuses) occuperont une place conséquente dans le mix énergétique à l'horizon 2030. De par la diversité des intrants possibles (déchets verts, boues de STEP, etc.) et de leurs conditions de production (ISDND, méthanisation, gazéification, procédés de purification), les qualités des biogaz produits sont variées, et leur maîtrise, pour aboutir à leur valorisation (injection du biométhane sur le réseau, combustion dans un moteur, etc.), n'en devient que plus complexe. La chromatographie en phase gazeuse intégralement bidimensionnelle couplée à la spectrométrie de masse (GCxGC-MS) fait partie des techniques prometteuses pour la caractérisation chimique détaillée de ces gaz complexes.

L'association RECORD a donc mis en place une étude sur l'apport de la GCxGC-MS dans la caractérisation fine et l'interprétation des spécificités d'un biogaz et d'un biométhane. Cette étude est réalisée par le Laboratoire Sciences Analytiques, Bioanalytiques et Miniaturisation de l'ESPCI Paris (Ecole de Physique et Chimie Industrielles de la ville de Paris).

2. Objectifs de l'étude

Les objectifs de l'étude sont :

- De démontrer l'applicabilité et l'intérêt de la chromatographie gazeuse bidimensionnelle couplée à la spectrométrie de masse (GCxGC-MS) pour l'étude des biogaz/biométhane et l'optimisation de la filière associée,
- De fournir des données sur la variabilité de la qualité du biogaz et du biométhane (composés majeurs et mineurs) en fonction de leur origine (ISDND, méthaniseur agricole, méthaniseur d'OMR, méthaniseur de boues de STEP) et des procédés de purification.

3. Plan détaillé de l'étude

Cette étude est divisée en plusieurs étapes :

1. Etude bibliographique pour préciser le type d'impuretés attendues dans les biogaz et biométhane, et les techniques d'analyse permettant de les détecter et éventuellement de les quantifier.
2. Développement de la technique GCxGC-MS en s'appuyant sur un jeu de composés modèles représentatifs de ceux susceptibles d'être retrouvés dans les échantillons de biogaz.
3. Applications aux échantillons réels et comparaison avec la GC-MS traditionnelle pour démontrer l'apport - en termes de nombre de composés détectés et de limites de détection de la technique GCxGC-MS.
4. Première évaluation des performances analytiques du point de vue de l'analyse quantitative pour une vingtaine de composés cibles choisis. A cet effet, une caractérisation sommaire des performances (répétabilité, limites de détection et de quantification) sera mise en œuvre.
5. Analyse des échantillons pour l'obtention de cartographies détaillées par famille de composés (BTEX, HAPs, siloxanes, composés organo-oxygénés, organo-azotés, organo-soufrés, terpènes, etc.).
6. Synthèse de l'ensemble des données obtenues dans le but d'obtenir des profils type de gaz et de leur variabilité.

4. Les sites d'étude

Pour cette étude, les sites de biogaz et biométhane choisis sont les suivants :

- Deux ISDND : sites A et B
- Trois sites de méthanisation :
 - o digestion anaérobie de boues de STEP: site C
 - o digestion anaérobie de déchets agricoles : sites D et site E

Il aurait été intéressant d'étudier un site de méthanisation avec une digestion anaérobie de déchets ménagers mais nous n'avons malheureusement pas pu obtenir de réponse positive des exploitants de ces sites dans les temps impartis au projet. Nous nous sommes concentrés sur les sites présentant à la fois du biogaz brut et du biogaz traité ou biométhane pour pouvoir évaluer les impacts des procédés de purification.

Le tableau 1 présente les caractéristiques des sites étudiés. Pour ce qui est de la station d'épuration, les boues sont constituées d'eau et de matières sèches (MS) et leurs concentrations sont exprimées en quantité de MS par litre de boues. Les MS contiennent à la fois des matières minérales et matières organiques qui sont appelées matières volatiles (MV).

Site	Type de site	Caractéristiques du site (date exploitation, taille, configuration)	Intrants (quantité, type, etc.)	Procédé de production du biogaz	Procédé de purification du biogaz en biogaz traité ou biométhane	Procédé de valorisation des biogaz/ biométhanes
A	ISDND	Date de la fin de l'exploitation de la 1 ^{ère} zone : 1978, 4 zones dont 1 de 10 casiers et 1 de 5 casiers	Capacité max annuelle : 300 000 t/an Volume global maximal pouvant être stocké : 3 060 000 m ³	Alvéoles dans casiers (unité d'exploitation inférieure ou égale à 5 000 m ²)	Filtres à charbon actif	Cogénération
B		Date du début de l'exploitation : 1974, 3 zones dont 1 de 1 casier et 1 de 5 casiers contenant 14 et 12 alvéoles	Capacité totale du site : 3 818 900 tonnes Capacité annuelle max : 90 000 tonnes	Alvéoles dans casiers	Oxydes Filtre à charbon actif	
C	STEP	Date de mise en service : 2010, 57 000 EH, 2 digesteurs de 1200 m ³ et 1000 m ³ dont volumes utilisés : 1050 et 900 m ³	Boues biologiques et boues primaires (issues des décantations) Concentration : 31 gMS/L à 67 % MV	Digestion anaérobie de boues de STEP : Décantation Stockage des boues à 35-37°C	Séchage par eau glycolée Filtration au charbon actif Compression Membranes pour séparer le CO ₂ et CH ₄	Objectif à terme d'injecter de biométhane sur le réseau car pour l'instant c'est un pilote
D	Déchets agricoles	Mise en service de la méthanisation: juin 2014. Digesteur et post-digesteur de 2500 m ³ rempli à 99%	Déchets agricoles : poussières de céréales, pulpe de betteraves, maïs d'ensilage et peut-être traces de pulpe de pommes de terres, poires et pommes Tonnage : environ 25 tonnes / jour soit 10 000 tonnes /an	Digestion anaérobie de boues de déchets agricoles : Infiniment mélangé en voie liquide à 42°C	Injection d'O ₂ pour précipiter l'H ₂ S Refroidissement du biogaz pour assécher Surpression Filtre à charbon actif Compression Refroidissement Réchauffement à 40°C Membranes pour séparer le CO ₂ du CH ₄ Décompression	Injection de biométhane sur le réseau dès août 2014
E			Informations non communiquées			

Tableau 1 : Caractéristiques des sites étudiés

II. Etude bibliographique

1. Le biogaz et le biométhane : des échantillons complexes

a. Composition d'un biogaz et d'un biométhane

Le biogaz est un gaz produit par dégradation de la matière organique en l'absence d'oxygène. Le biométhane est, quant à lui, un biogaz traité constitué majoritairement de méthane et obtenu après différentes phases d'épuration.

D'après les retours d'expérience des industriels et de la bibliographie, le biogaz brut est composé de :

- gaz majoritaires incondensables (CH_4 , N_2 , CO_2 , CO , H_2)
- composés inorganiques (NH_3 , H_2S , HCl)
- composés organiques volatils (alcane, hydrocarbures monoaromatiques (HAM), organo-oxygénés (cétones, alcools, etc.), organo-halogénés (fluorés, chlorés), organo-soufrés, siloxanes, etc.)

Comme expliqué précédemment, il y a deux grands types de biogaz : celui qui est produit par méthanisation spontanée dans les ISDND et celui qui est créé par méthanisation contrôlée dans des digesteurs. Ceci peut entraîner différentes compositions de ces gaz. En fonction de la valorisation également, la qualité demandée et le niveau d'épuration ne seront pas les mêmes.

Dans les cas où le biogaz traité est utilisé dans des procédés de cogénération pour produire de l'électricité ou/et de la chaleur, il existe des spécifications des fabricants motoristes sur la qualité de gaz admissible en entrée et des spécifications locales. Lorsque le biométhane est injectée dans le réseau, le gaz doit au préalable respecter les spécifications exigées par l'opérateur de réseau. Dans ce cas, une norme sur la qualité du biométhane, issue des travaux du CEN /TC 408, est en cours de rédaction. De plus, une analyse fine permet de mieux connaître la composition du gaz. Ceci permet à l'exploitant ou l'opérateur réseau d'anticiper et d'optimiser les coûts (coûts opérationnels liés à l'épuration du gaz, coûts de maintenance...).

La caractérisation d'un biogaz et d'un biométhane se fait principalement au niveau des COVs, qui à l'état de traces peuvent influencer la qualité du gaz produit. Par exemple, les dérivés de siloxanes peuvent détruire des parties du moteur utilisé en cogénération et empêchent une bonne valorisation de ces gaz.

Afin de déterminer les familles chimiques de COVs, puis les composés, les plus présents (en termes de concentration et/ou de nombre) auxquels nous nous intéresserons lors de cette étude, une première étude bibliographique a été réalisée. Les tableaux 2,3 et 4 présentent les compositions des biogaz respectivement issus d'une décharge, d'une station d'épuration et de déchets agricoles ou ménagers retrouvées dans la littérature [4–21]. Une seule étude est à ce jour disponible sur la composition d'un biogaz épuré issu d'une station d'épuration [22].

D'après ces tableaux, les familles chimiques de composés les moins fréquemment cités dans la littérature pour le biogaz issu d'ISDND sont les composés azotés, les organométalliques et les aldéhydes. De même que pour les biogaz de STEP, les composés cités précédemment ainsi que les composés oxygénés ne sont pas souvent identifiés. Enfin, en ce qui concerne les biogaz issus de déchets agricoles ou de déchets ménagers, aucune de ces trois familles n'a été identifiée.

Ainsi, lors de la présente étude, nous nous limiterons à l'identification des familles chimiques suivantes : alcanes, cycloalcanes, alcènes, terpènes, hydrocarbures aromatiques polycycliques, hydrocarbures monoaromatiques (HAM), alcools, cétones, esters, éthers, soufrés, halogénés, siloxanes.

Biogaz issu d'installations de stockage de déchets non dangereux (ISDND)							
Familles de composés organiques volatils	Littérature [4-21]				Analyse 2011 site A (données industrielles)		
	Nombre de fois identifiés dans la littérature sur 26 références	Nombre de composés identifiés par famille (moyenne)	Nombre de composés ayant une concentration supérieure à 1 mg/m ³	Echelle de concentration (mg/m ³)	Nombre de composé identifiés par famille	Nombre de composés ayant une concentration supérieure à 1 mg/m ³	Echelle de concentration (mg/m ³)
Soufrés	11	13	3	0,01-2450	20	5	0,017-420
Alcanes	18	14	8	0,01-675	25	24	0,062-160
Cycloalcanes	13	11	5	0,013-42	16	16	1,1-42
Alcènes	12	6	3	0,1-92	8	6	0,73-25
Halogénés	26	17	6	0,01-140	28	10	0,024-7,9
Hydrocarbures monoaromatiques	26	9	6	0,01-758	16	16	3,2-190
HAP	5	4	1	0,04-5,6	4	3	0,04-5,6
Terpènes	19	6	3	0,04-390	12	10	0,058-390
Esters	12	3	2	1-350	0	0	NA
Ethers	8	7	2	0,02-26	13	9	0,11-26
Cétones	14	7	2	0,07-837	12	6	0,39-42
Alcools	11	5	2	0,05-650	11	4	0,21-33
Siloxanes	6	5	2	0,06-64	6	6	1,1-64
Azotés	3	0	0	NA	0	0	NA
Organométalliques	3	2	0	0,03-0,091	3	0	0,052-0,091
Aldéhydes	2	6	1	0,002-4,7	0	0	NA

Tableau 2 : Données bibliographiques des composés contenus dans un biogaz issu d'une ISDND [4-21]

En outre, le tableau 2 met en lumière l'analyse d'un biogaz d'ISDND d'après les données fournies par Suez R&V BioEnergies, membre du comité de suivi du projet. Les composés identifiés confirment le choix des familles ciblées et énoncées précédemment.

Biogaz ou biogaz traité issu de boues de station d'épuration (STEP)						
Familles de composés organiques volatils	Littérature [4-6, 9, 22, 23]				Biogaz 2012 [22]	Biogaz traité 2012 [22]
	Nombre de fois identifiés dans la littérature sur 5 références	Nombre de composés identifiés par famille (moyenne)	Nombre de composés ayant une concentration supérieure à 1 mg/m ³	Echelle de concentration (mg/m ³)	Echelle de concentration (mg/m ³)	Echelle de concentration (mg/m ³)
Soufrés	2	17	2	0,01-4220	0,01-4220	NA
Alcanes	4	22	5	0,01-21	0,01-21	0,003-0,61
Cycloalcanes	4	6	0	0,013-0,18	0,01-0,18	0,003-0,058
Alcènes	4	4	1	0,2-3,5	0,2-3,5	0,001-0,7
Halogénés	3	9	5	0,01-117	0,01-117	<LQ
HAM	5	16	3	0,01-351	0,01-351	0,001-0,006
HAP	2	13	1	0,01-1,01	0,01-1,01	<LQ
Terpènes	4	6	4	0,01-272	0,01-272	<LQ
Siloxanes	4	7	4	0,01-200	0,01-200	NA

Tableau 3 : Données bibliographiques des composés contenus dans un biogaz issu de boues de STEP [4-6, 9, 22, 23]

Quant au tableau 3, les deux dernières colonnes correspondent aux analyses de biogaz et biogaz traité issus de la station d'épuration de Lille en 2012. Il semblerait que le procédé de purification entraîne l'élimination de tous les composés soufrés et des siloxanes ainsi que la diminution de la concentration des terpènes, des halogénés, des hydrocarbures aromatiques, des composés oxygénés si bien qu'ils ne sont plus détectables par la technique d'analyse employée [22].

Le tableau 4 expose des données de composition des biogaz issus de la méthanisation de déchets agricoles ou ménagers.

	Déchets agricoles	Déchets ménagers			
	Littérature [4-6]	Littérature [4-6, 24, 25]			
Familles de composés organiques volatils	Nombre de fois identifiés dans la littérature sur 2 références	Nombre de fois identifiés dans la littérature sur 3 références	Nombre de composés identifiés par famille en moyenne	Nombre de composés ayant une concentration supérieure à 1 mg/m ³	Echelle de concentration (mg/m ³)
Soufrés	1	3	1	1	2,2-2,7
Alcanes	1	3	9	5	0,22-4,2
Cycloalcanes	0	2	1	0	0,40-0,65
Alcènes	1	1	0	0	NA
Halogénés	1	2	3	0	0,041-0,062
HAM	1	2	14	4	0,1-458
HAP	0	2	2	0	0,002-0,014
Terpènes	1	3	4	3	0,15-84
Esters	0	2	3	0	0,02-0,29
Ethers	1	2	2	1	0,001-0,19
Cétones	1	3	6	4	0,34-33,1
Alcools	0	2	1	1	0,31-2
Siloxanes	1	2	9	1	0,004-4,1

Tableau 4 : Données bibliographiques des composés contenus dans un biogaz issu de déchets agricoles ou de déchets ménagers [4-6, 24, 25]

b. Comparaison de la composition d'un biogaz en fonction de la filière

Une analyse de biogaz en fonction de l'origine des intrants a été décrite dans la littérature [4-6]. En effet, Rasi compare les concentrations des familles de composés présents dans chacun des biogaz suivants : issus d'une installation de stockage de déchets non dangereux, d'une station d'épuration et de déchets agricoles.

La figure 3 présente respectivement les chromatogrammes obtenus par Rasi [3, 4] pour ces trois biogaz. Il semblerait que davantage de composés aromatiques et halogénés peuvent être identifiés dans un biogaz issu d'ISDND que dans un biogaz issu de STEP ou de déchets agricoles. Dans le cas des ISDND, ceci est dû à l'âge du site et donc à l'état de décomposition des déchets [12, 16]. Les composés aliphatiques et aromatiques contenus dans des biogaz issu d'ISDND ou de STEP sont dus principalement aux peintures, solvants ou produits utilisés par l'industrie. Les siloxanes sont aussi présents en plus grandes quantités que dans un biogaz issu de déchets agricoles. Ceux-ci proviennent des produits cosmétiques (crèmes, shampoings) employés par les consommateurs. Enfin, d'après Rasi, la teneur en COVs est moindre dans les biogaz issus de déchets agricoles du fait de la moins grande diversité des déchets (fumier et sous-produit de dégradation de la matière organique) [5].

Les biométhanés auront, quant à eux, une composition en composés organiques volatils qui dépendra de la filière du biogaz associé.

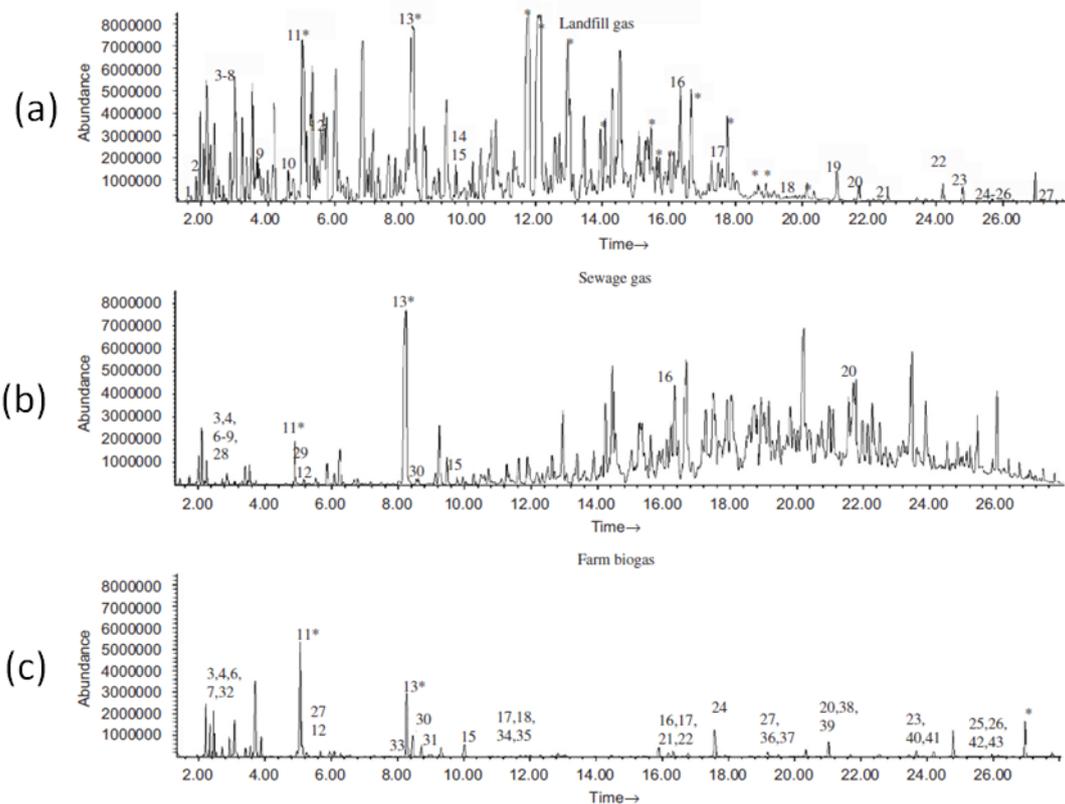


Figure 3 : Chromatogrammes de l'analyse de composés organiques volatils dans des biogaz issus de a) décharge, b) station d'épuration, c) déchets agricoles [4] (1)1-chloro-1,1-fluoroéthane (1,71) chloroéthane (1,80) ; (2) dichlorofluorométhane ; (3) dichlorométhane ; (4) sulfure de carbone ; (5) 1-chloropropane ; (6,8) thiols ; (7) trimethylsilanol ; (9) 1,2-dichloroéthane ; (10) 1,1,1-trichloroéthane ; (11) benzène ; (12) hexamethyldisiloxane ; (13) toluène ; (14) tetrachloroéthylène ; (15) hexamethylcyclotrisiloxane ; (16) octamethylcyclotetrasiloxane ; (20) 2,4-bis(trimethylsiloxy)benzaldehyde ; (26) decamethyltetrasiloxane ; (28) 1-propanethiol ; (29) thiophène ; (30, 31) methylthiophènes, (32) DMS ; (33) DMDS ; (34, 35) éthylthiophènes ; (17-19, 21, 22, 24, 27,36-43) alkyl disulfures (C3-C10) ; (23, 25) alkyl trisulfures (C6) ; *hydrocarbures aromatiques[4, 5]

Arrhenius et Johansson, quant à eux, déterminent quels sont les familles et les composés dominants, présents et identifiés par type de gaz. Ces résultats sont présentés dans le tableau 5 [6].

Familles Composés	STEP	Déchets ménagers	Déchets agricoles	ISDND	Familles Composés	STEP	Déchets ménagers	Déchets agricoles	ISDND
Terpènes	x	x	(x)	x	tri, tetramethylbenzene	x			x
p-cymène		D		D	Furanes				
D-Limonène	x	D		D	Methylfuran			(x)	
alpha-pinène			(x)		Cétones		x		
Alcanes	x	x	(x)	x	2-butanone		x	(x)	
Décane	x		(x)	x	Soufrés		x	(x)	
Undécane	x		(x)	x	1-propanethiol		x	(x)	
Dodécane	D		(x)	x	methylmercaptan			(x)	
Pentane				x	dimethylsulphide			(x)	
C6,C7,C8,C9				x	thiophene			(x)	
Cycloalcanes	x			x	Halogénés	x			x
Cyclohexane				x	Di,tri, tetrachloroethylene	x			x
Decaline	x				fluorodichloromethane, chlorofluoroethane				x
Methyldecaline	x				Siloxanes	x			x
HAM	x			x	D4	D			x
Toluene	D			x	D5				x
Xylenes	x			x					

Tableau 5 : Composés présents dans biogaz de STEP, de déchets ménagers, de déchets agricoles et d'ISDND classés par familles chimiques (D : dominant, x : présent, (x) : identifié mais données insuffisantes)[6]

Le tableau 5 permet de confirmer que les composés aromatiques, halogénés et aliphatiques ou encore les siloxanes sont plus présents dans les biogaz d'ISDND et de STEP que dans les biogaz de déchets agricoles. Il semblerait qu'il y ait cependant plus de composés soufrés ou oxygénés dans les biogaz issus de déchets agricoles ou de déchets ménagers. Les terpènes sont davantage présents dans les biogaz d'ISDND et issus de déchets ménagers.

En ce qui concerne le biométhane, ce dernier dépendra de la filière, des intrants mais aussi et surtout du procédé de traitement employé qui vise à harmoniser sa qualité.

c. Evolution de la composition en COV dans les biogaz ou dans les émissions urbaines

La composition des COVs dans les biogaz dépend de différents paramètres :

- Les intrants et donc des déchets utilisés pour produire le biogaz
- La profondeur (couche de déchet différente l'une à l'autre dans un casier d'ISDND)
- Les prélèvements eux-mêmes pouvant être influés par :
 - o L'environnement extérieur avec les conditions météorologiques (humidité, température) ou la zone géographique par exemple industrielle ou urbaine (risque de pollution de l'échantillon par la qualité de l'air)
 - o La température du biogaz prélevé (condensation de certains COVs)

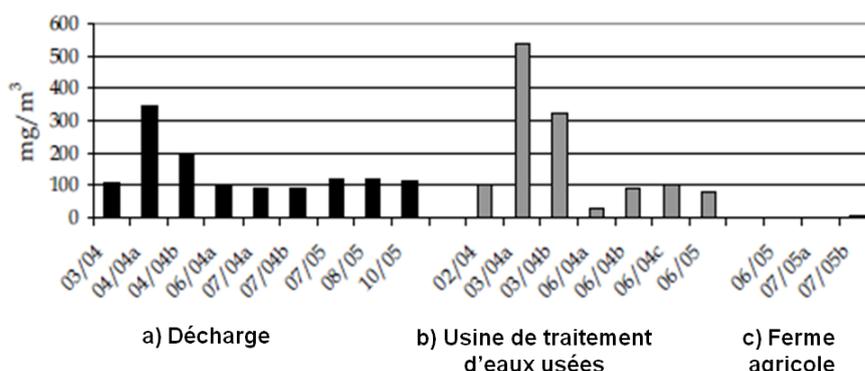


Figure 4 : Teneur en composés organiques totaux de biogaz provenant a) d'une décharge b) d'une usine de traitement de l'eau usée c) d'une ferme agricole[4]

Rasi a aussi étudié les variations de la concentration totale des COV en fonction des mois de prélèvements [4] comme indiqué dans la figure 4. La teneur en TCOV (composés organiques volatils totaux) varie entre 46 (juin, juillet 2004) et 173 mg/m³ (avril 2004) pour le biogaz issu d'installations de stockage de déchets non dangereux, entre 13 et 268 mg/m³ pour le biogaz issu de boues de station d'épuration tandis que pour les déchets agricoles, la variation de la quantité des COV totaux est plus faible : de 5 à 8 mg/m³. Cette différence de variation est due à la diversité des déchets d'après Rasi. Celle-ci est plus importante dans le cadre d'une ISDND ou d'une STEP plutôt que pour les déchets agricoles. De même, Piechota [26] étudie ces trois types de biogaz. Il retrouve une concentration totale en COV de 250 à 500 mg/Nm³ dans des biogaz d'ISDND, de 70 à 150 mg/Nm³ dans des biogaz d'usine de traitement de l'eau usée et 7 à 20 mg/Nm³ dans un biogaz agricole.

Dans le même sens, Zou, en 2003, identifie 48 composés en hiver contre 60 en été dans une décharge [27]. Il explique également que les COV sont différents en fonction de l'urbanisation de la zone où est placé le site. En effet, la décharge est à 26 km du centre de la ville de Guangzhou en Chine où une partie de l'échantillonnage a été réalisé. Elle est donc moins affectée par la pollution engendrée par le trafic routier.

D'autres auteurs ont comparé les teneurs en composés organiques volatils dans du biogaz issu de décharge en fonction de la profondeur du prélèvement [21] ou encore en fonction du moment du prélèvement (matin/après-midi) et des conditions météorologiques (température, vent, etc) [14], [24]. Dans la plupart des cas, les teneurs en COV sont très variables. Ceci est peut-être dû au fait que l'empilement des déchets n'est pas homogène dans une ISDND et que les déchets sont d'origine très diverses. En ce qui concerne l'influence météorologique, il est important de rappeler que ces travaux sont faits sur les émissions des COVs donc dans l'atmosphère et non sur les biogaz en circuit fermé.

Enfin, la température du biogaz prélevé est une source de variabilité majeure lors d'un prélèvement. Lorsque celui-ci se fait par tube adsorbant, certains COVs sont condensables à une température proche de 35°C. Ceci peut conduire à des profils de composition en COVs totaux différents. Il faut donc être vigilant concernant l'interprétation des résultats par rapport aux prélèvements. La température du biogaz sera donc prise en compte dans l'interprétation des résultats et les teneurs en COVs des biogaz seront exprimées en mg/Nm³ (à 0° et à pression atmosphérique).

2. Caractérisation des biogaz et biométhanés

a. Techniques de prélèvement

i. Prélèvements par tube adsorbant ou sac

Mariné [28] a étudié différentes méthodes de prélèvements pour la caractérisation des polluants contenus dans les biogaz. Le prélèvement par sac Tedlar ou par tube adsorbant sont des techniques utilisées et répandues. Néanmoins pour les sacs Tedlar, certains analytes peuvent s'adsorber sur les parois du sac et la stabilité du prélèvement n'est pas garantie au-delà de 48h [24]. Il semblerait donc que les tubes adsorbants soient l'une des meilleures options. En outre, d'après Montinu [29], en comparant les prélèvements par tubes adsorbants, par barbotage dans un solvant ou par sac, il constate que les tubes adsorbants sont plus adaptés pour quantifier des composés de faibles concentrations grâce à l'étape de préconcentration.

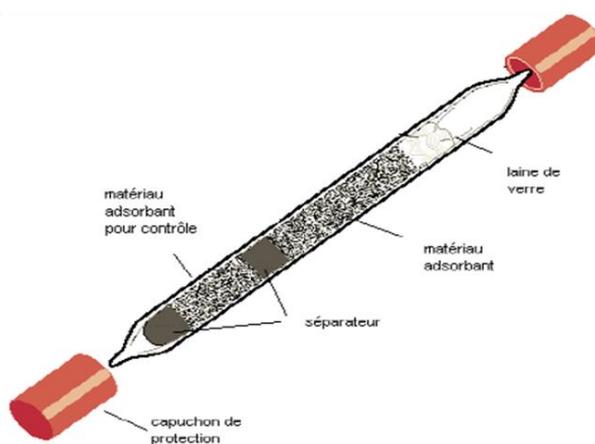


Figure 5 : Modèle de tube adsorbant

Arrhenius [6], Allen [10], Chiriac [16, 17], LaRegina [19] et Gallego [24, 30], ont analysé des biogaz en utilisant des tubes adsorbants couplés à la technique de thermo-désorption. Il s'agit d'une injection par chauffage sous flux de gaz, puis refocalisation de l'échantillon par cryogénie et enfin un réchauffement flash afin de gazéifier les composés et les transférer ponctuellement dans la colonne. Par exemple, Chiriac en 2007 utilise un tube SKX à charbon actif illustré sur la figure 5.

D'autres auteurs utilisent la technique dite SPME (solid phase microextraction) qui correspond à une fibre pouvant adsorber les composés très volatils [21, 31, 32]. Cette fibre est alors mise en contact avec les composés pendant un temps donné puis désorbée directement dans l'injecteur chromatographique.

Enfin, certains auteurs couplent deux techniques de prélèvement :

- sac puis tube adsorbant[5, 24].
- sac puis barbotage dans un solvant[26].

ii. Les matrices adsorbantes

Il existe différentes matrices adsorbantes, plus ou moins adaptées en fonction des composés à analyser et de la technique séparative employée. Plusieurs matrices telles que le charbon de bois (Charcoal), les polymères organiques poreux comme le Chromosorb, la résine XAD-2 ou encore le charbon actif (Carbotrap) ont été le plus souvent utilisées pour retenir les COVs contenus dans l'air [33].

Avec le développement de la thermo-désorption, des tubes adsorbants dont les matériaux sont résistants à des températures de 250 à 300°C sont employés. Dans ce cas, les matrices adsorbantes sont généralement le Tenax, le Chromosorb ou le Carbotrap ou des mixtures de plusieurs matrices : Carbopack-Carboxen, Tenax-Carboxen, Tenax-Carbotrap ou Carbopack, etc. Il semblerait alors que les analyses des composés organiques volatils par prélèvement sur des multi-adsorbants (Carbotrap, Carbopack X et Carboxen 569) ou sur matrice Tenax TA donnent des résultats différents [30]. En effet, pour les composés très volatils ayant une température d'ébullition comprise entre 56 et 100°C, le tube multi-adsorbant permet d'obtenir un meilleur rendement de piégeage. Pour les composés ayant une température d'ébullition supérieure à 100°C, il n'y a pas de différences entre les tubes.

iii. Le débit de prélèvement

Débit de la pompe (L.min ⁻¹)	Nombre de composés détectés
0,86	16
0,75	13
0,63	10
0,083	6
0,053	4

Tableau 6: Nombre de composés détectés en fonction du débit de la pompe lors du prélèvement [17]

Dans la thèse de Chiriac [17] concernant la caractérisation des COV issus des centres de stockage de déchets ménagers, le débit des prélèvements semble avoir une influence sur le nombre de composés détectés. Les résultats sont présentés dans le tableau 6. En faisant varier le débit de la pompe de 53 mL/min à 860 mL/min, le nombre de composés détectés varie entre 4 et 16. Il se pose alors le problème lié au volume de perçage des tubes adsorbants utilisés qui correspond à la capacité maximale d'adsorption des tubes.

En effet, un tube adsorbant est composé de deux lits adsorbants. Le premier permet le piégeage des composés cibles et le second permet de vérifier que le maximum de la capacité d'adsorption du premier lit n'a pas été atteint (volume de fuite ou de perçage). Ce volume se définit par la norme NF EN ISO 16017 comme le volume d'un échantillon de vapeur dans l'air pouvant passer par la section d'un tube adsorbant avant que la concentration de la vapeur d'analyte en sortie de tube (lit 2), ici les COV, atteigne 5% de la concentration d'essai appliquée en entrée (lit 1). A fort débit, le phénomène de perçage a lieu plus rapidement pour une concentration de composé constante.

De plus, ce volume de perçage dépend également de la concentration des composés à analyser, de la température ou encore de l'humidité. Afin de montrer que le perçage n'a pas été atteint et valider la méthode de prélèvement, il est donc nécessaire d'analyser le deuxième lit de prélèvement.

Par ailleurs, la figure 6 présente une autre étude faite par Chiriac. Un prélèvement de 120 min à 0,08 L/min et 8 prélèvements de 15 min à 0,6 L/min ont été effectués et les résultats sont reportés sur la figure 6. Pour les prélèvements de courte durée (2 h), les débits faibles et forts donnent les mêmes valeurs quand le même volume de gaz est prélevé.

Les résultats ne sont donc pas influencés par le débit du prélèvement quand celui-ci est dans la gamme de 100 à 700 mL/min.

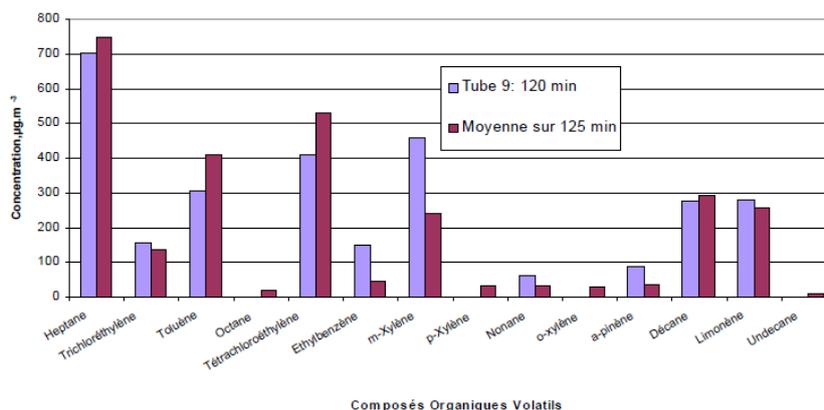


Figure 6 : Concentrations obtenus avec des pompes à différents débits, au même endroit et pour un même volume de prélèvement : Tube 9 sur 120 min, débit de 0,08 L/min et Moyenne sur 125 min sur 8 tubes, débit de 0,6 L/min [17]

Il est aussi précisé dans cette thèse que les prélèvements longs à faible débit permettent d'avoir une vision globale des COVs ; tandis qu'avec des prélèvements courts à fort débit, plus d'informations concernant la provenance et l'évolution des COVs pendant toute l'activité de gestion et d'exploitation d'un site seront fournis. En effet, dans le premier cas, la teneur en COVs est moyennée tandis que dans le second cas, plusieurs prélèvements pourront être réalisés dans un délai de temps court.

b. Techniques analytiques

La technique analytique TD-GC-MS c'est-à-dire par thermo-désorption puis chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse est la plus employée pour analyser les biogaz [4, 16, 24]. Il s'agit d'un type d'injection par chauffage sous flux de gaz, puis refocalisation de l'échantillon par cryogénie et enfin un réchauffement flash afin de gazéifier les composés et les transférer dans la colonne. Cette technique est très efficace concernant les composés très volatils [33]. La figure 7 montre un chromatogramme d'un mélange modèle élaboré par E. Gallego [24] en 2015 concernant l'identification de composés organiques volatils dans un biogaz issu de déchets ménagers. Le tableau 7 indique les caractéristiques de la méthode analytique employée. 64 composés sont identifiés, illustrant le caractère complexe de la matrice biogaz.

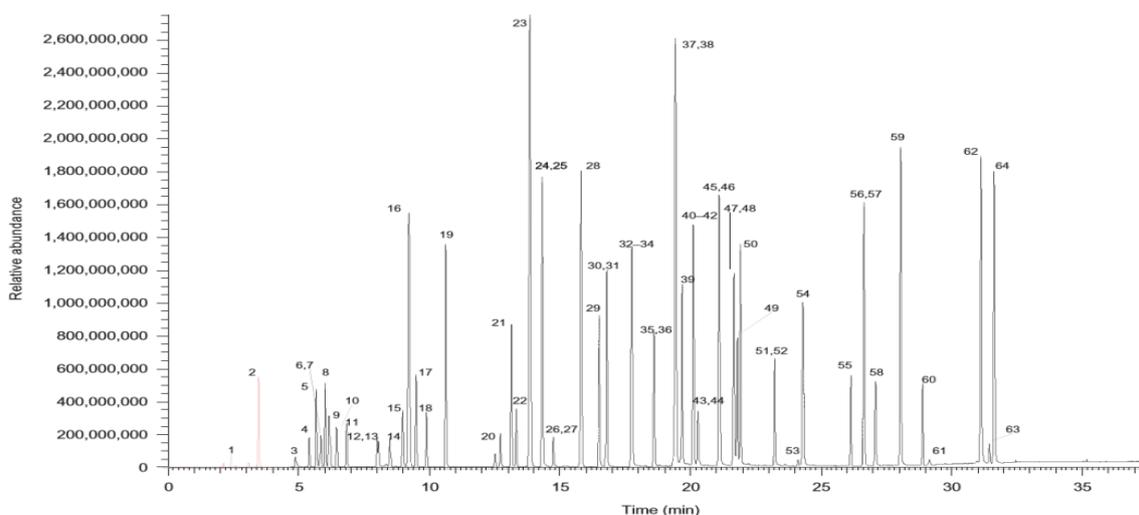


Figure 7 : Chromatogramme d'un mélange modèle de COVs (composés organiques volatils) par TD-GC-MS [24](1, 46) aldéhydes ; (2) alcène ; (3, 52) alcools ; (4, 12, 20, 25, 26, 34, 36, 38, 48, 53) cétones ; (5) soufre ; (6) azoté ; (7, 13, 27) esters, (8, 19, 24) halogénés ; (9, 16, 23, 28, 37, 47, 54, 57, 61) siloxanes ; (10, 14) éthers ; (11, 18, 22, 31, 42, 51, 55, 60, 63) alcanes, (15) cycloalcane, (17, 21, 29, 30, 32, 33, 39-41, 44, 45, 56) hydrocarbures monoaromatiques ; (59, 62, 64) hydrocarbures polyaromatiques

Echantillon	Biogaz issu d'un digesteur de déchets ménagers
Technique d'analyse	TD-GC-MS
Technique de prélèvement	Prélèvements par sac (Super Inert Film bags) puis adsorbés sur tube composé d'un mélange de Carbotrap, Carbopack X et Carboxen 569. Les volumes prélevés sont 100 et 250 mL
Colonne utilisée	DB-624 : 60 m*0.25 mm ; 1.4 µm
Injection	Splitless de 1 µL à 280°C avec un temps de purge de 60 s et un flux de purge de 5 mL/min.
Gaz vecteur	Hélium à 1,0 mL/min
Plage de température	Piège froid : -30°C. puis thermo-désorption de -30°C à 300°C et maintien de la température pendant 30 min 40°C (1 min) jusqu'à 230°C (5 min) à 6°C/min.
Résultats	Limite de détection de 0,01 – 0,8 ng par échantillon. Familles identifiées : cétones (36-46 mg/m ³), hydrocarbures aromatiques (20-35 mg/m ³) et les alcanes (14-16 mg/m ³)
Références	Gallego et al. [24]

Tableau 7 : Caractéristiques de la technique d'analyse des COVs dans un biogaz issu de déchets ménagers par TD-GC-MS

La figure 8 montre le chromatogramme obtenu par TD-GC-MS d'un biogaz issu d'une usine de traitement des eaux usées. Comme sur la figure 7, de nombreux pics se chevauchent et sont presque confondus. Ces coélutions peuvent parfois empêcher une bonne identification des composés. En effet, lorsqu'un spectromètre de masse est utilisé comme détecteur, l'identification des composés se fait par correspondance du spectre de masse obtenu lors de l'analyse et celui d'une base de données. Lorsque plusieurs composés sont coélus, les spectres de masse correspondent aux spectres des différents composés. Ainsi, l'identification des composés est délicate. Par la suite, l'aire du pic est nécessaire pour déterminer la concentration du composé. En présence de coélution, la quantification ne peut être réalisée et seul un ordre de grandeur peut être déterminé.

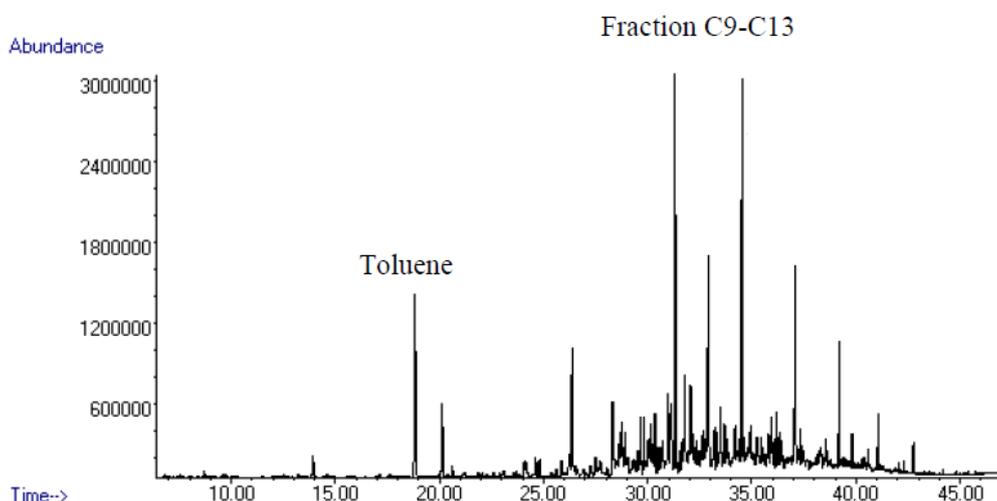


Figure 8 : Chromatogramme obtenu pour un biogaz issu d'une station d'épuration [6]

En conclusion, même si l'injection par thermo-désorption permet d'avoir les composés les plus volatils, la technique séparative associée, la chromatographie en phase gazeuse, conduit à de nombreuses coélutions et semble avoir des limites pour l'identification et la quantification des composés d'un biogaz du fait de la complexité des échantillons. Par conséquent, la chromatographie bidimensionnelle en phase gazeuse (GCxGC) pourrait permettre de lever ces limitations en apportant un pouvoir de résolution plus important et ainsi augmenter les informations disponibles lors de la caractérisation de biogaz ou de biométhanés.

3. La chromatographie bidimensionnelle en phase gazeuse

a. Historique : de la GC à la GCxGC

La chromatographie en phase gazeuse est une technique analytique très répandue en analyse chimique, dans des domaines très divers (environnement, énergie, agroalimentaire, pharmaceutique, etc.). Le principe est de séparer les composés d'un mélange. Lors de son injection dans le chromatographe, l'échantillon est vaporisé puis entraîné par un gaz vecteur, le plus souvent l'hélium, qui constitue la phase mobile. Ensuite, le mélange entre en contact avec une phase stationnaire qui retient plus ou moins les composés en fonction de leur volatilité et leur affinité chimique (ici nous parlerons de « polarité »). Ces phases stationnaires sont contenues dans une colonne capillaire.

Cependant, cette technique est limitée en ce qui concerne des mélanges dits « complexes » (échantillons environnementaux, coupes pétrolières, huiles de pyrolyse...). Présents en grand nombre, les analytes à l'état de traces peuvent coéluer avec d'autres composés comme cela a été illustré précédemment.

L'utilisation de détecteurs spécifiques (ex : détecteur PFPD pour la détection des composés soufrés) peut dans certains cas apporter des solutions mais la présence importante de coélutions limite encore les possibilités d'identification et de quantification des composés à l'état de « traces ».

La mise en place de deux séparations consécutives sur deux colonnes de propriétés physico-chimiques différentes représente une alternative intéressante. Il s'agit de la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle.

La première forme de chromatographie bidimensionnelle (GC-GC) est apparue dans les années 1960. Le système consiste à recueillir une ou plusieurs fractions cibles non résolue(s) sur la première colonne pour la (ou les) réinjecter dans la seconde. Il s'agit de « GC bidimensionnelle par prélèvement de fractions » ou « heart-cutting two-dimensional GC ». Elle permet l'amélioration du pouvoir de séparation et la résolution des pics d'une zone précise du chromatogramme au prix d'un temps d'analyse rallongé.

De nouveaux développements ont eu lieu dans les années 90 et ont abouti à la chromatographie bidimensionnelle intégrale ou « comprehensive two-dimensional GC » par Philips et Liu [34].

b. Principe de la GC x GC

Dans cette technique séparative, la totalité de l'échantillon est injectée dans la seconde colonne après avoir été préalablement séparée sur la première. La séparation se fait donc au sein de deux colonnes capillaires, de propriétés physico-chimiques différentes, placées en série dans le(s) four(s) d'un chromatographe et couplées à l'aide d'un système de modulation [33], [34]. Un schéma du système est présenté sur la figure 9.

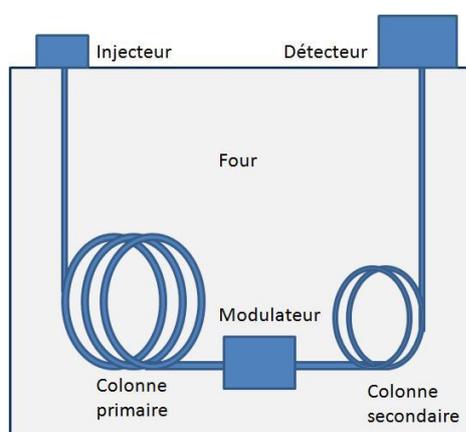


Figure 9 : Schéma de la chromatographie gazeuse bidimensionnelle

Les colonnes sont de propriétés physico-chimiques différentes pour permettre une séparation optimale. Si la première colonne est apolaire et la seconde est polaire, il s'agit de phase normale tandis qu'au contraire, si la première colonne est polaire et la seconde apolaire, il s'agit alors de phase inverse. Dans le premier cas, en phase normale, la première colonne sépare les composés en fonction de leur volatilité (liée à la température d'ébullition des composés) tandis que la seconde sépare en fonction de la polarité, ce qui rend cette configuration orthogonale.

La durée requise pour effectuer le transfert de l'échantillon (pendant qu'une fraction est piégée, la fraction précédente est analysée), appelée période de modulation, impose une deuxième séparation très rapide (quelques secondes). Pour que chaque fraction soit séparée dans un temps inférieur à la période de modulation, il est nécessaire d'utiliser une seconde colonne capillaire de longueur et de diamètre réduits par rapport à la première colonne ($L=1$ à 2 m et $D=0,1$ mm). La première colonne, quant à elle, possède des dimensions similaires à une colonne utilisée en GC traditionnelle soit environ 30 mètres de longueur et 0,25 mm de diamètre.

La reconstruction du chromatogramme de GCxGC est expliquée en annexe 2.

Le chromatogramme GCxGC peut être présenté en 3D, comme sur la figure 10 :

- le temps de rétention dans la première dimension constitue l'axe des X (séparation des composés sur la première colonne)
- le temps de rétention dans la deuxième dimension sur l'axe Y (séparation sur la deuxième colonne)
- l'axe Z représente l'intensité des pics.

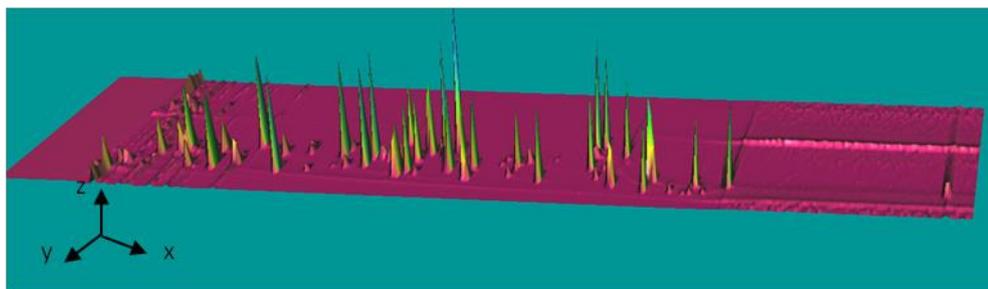


Figure 10 : Représentation d'un chromatogramme 3 D issu de la technique de chromatographie gazeuse bidimensionnelle GCxGC-MS (analyse du mélange modèle 1 de la présente étude)

Cependant, pour que l'étude du chromatogramme soit simplifiée, la représentation en 2 D est la plus souvent employée. L'intensité est alors représentée par une échelle de couleur. Par exemple, sur la figure 11, plus la tâche est rouge, plus le signal est intense et plus la réponse du composé est importante.

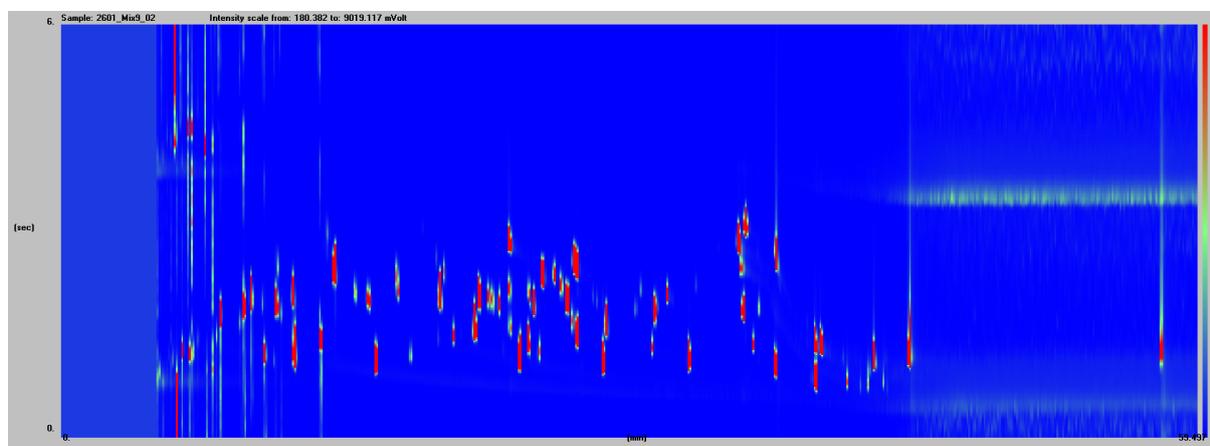


Figure 11 : Représentation d'un chromatogramme 2 D issu de la technique de chromatographie phase gazeuse bidimensionnelle GCxGC-MS (analyse du mélange modèle 1 de l'étude actuelle)

c. Focus sur la clé de la GCxGC : la modulation

L'élément le plus important en GCxGC est le modulateur car il permet de transférer la totalité de l'échantillon de la première colonne à la seconde [37].

L'effluent de la première colonne est échantillonné en plusieurs fractions (idéalement 3 fractions) par le modulateur qui va les injecter dans la deuxième colonne. Celles-ci sont alors séparées selon un autre critère de séparation.

La période de modulation est souvent comprise entre 3 et 10 secondes. Plus rarement, une période de modulation de 20 secondes peut être utilisée pour des composés plus lourds.

Il existe plusieurs types de modulateurs dont quelques-uns sont présentés en annexe 3. En complément, le FID (détecteur à ionisation de flamme), le qMS (spectromètre de masse de type quadripôle) et le TOFMS (spectromètre de masse à temps de vol), détecteurs pouvant être associés à la GCxGC, sont présentés en annexe 4.

d. Applications actuelles et futures

La technique GCxGC a été utilisée dès 1991 pour l'analyse de liquéfiats de charbon et a longtemps été appliquée à la pétrochimie[38] avec, notamment, la séparation des composés par famille ou encore la cartographie des composés aromatiques dans le gazole ou la caractérisation des biomarqueurs du pétrole. Plus tard, elle a été appliquée à l'environnement pour les huiles essentielles, démontrant un important potentiel pour les matrices complexes [39–41].

A titre d'exemple, dans une publication de 2002 faisant l'état de l'art des applications en GCxGC, l'auteur énumère différents types d'échantillons (matrices pétrochimiques, huiles de pyrolyse, huiles essentielles, pesticides, eau de surface et composés organiques volatils) ainsi que différents modulateurs (modulateurs chauffants, cryogéniques ou à vannes) déjà redevables de cette technique [42].

En ce qui concerne le domaine pétrochimique, Beens et al.[43] ont étudié des échantillons d'huiles avec une modulation par balayage thermique. Ils ont pu déterminer et caractériser la distribution des groupes, du nombre de carbones et le degré de ramifications [44].

Les applications de la GCxGC se sont diversifiées avec l'apparition de matrices environnementales telles que l'air ambiant ou les sédiments marins, médicales avec les échantillons biologiques dont le sang ou encore agroalimentaires (huile d'olive, produits laitiers...).

4. Utilisation de la GCxGC pour la caractérisation d'échantillons complexes en lien avec le projet

Aucune publication n'est disponible à ce jour sur l'analyse des biogaz ou biométhane par GCxGC. L'étude bibliographique se base donc sur la connaissance de la GCxGC dans d'autres domaines où les matrices étudiées sont complexes : le pétrole, les huiles de pyrolyse, les huiles essentielles, etc. Ici, nous avons donc choisi de présenter la littérature en fonction des familles identifiées par les auteurs.

a. Identification des BTEX

La plupart des publications concernant les BTEX (Benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes) et le styrène décrivent leur identification dans des matrices pétrochimiques [45, 46]. Le tableau 8 récapitule les conditions opératoires et les résultats obtenus dans ces différentes publications.

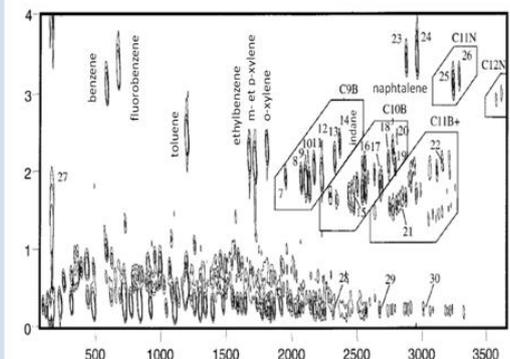
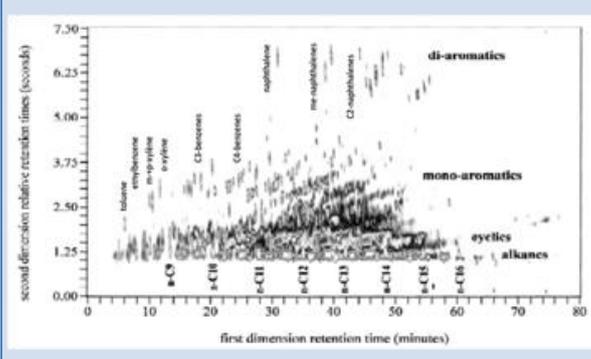
Echantillon	Gasoil	Kérosène
Technique d'analyse	GCxGC-FID	GCxGC-FID
Set de colonnes et dimensions	1- Phase 007-1 (100% diméthylpolysiloxane) : 3,8 m x 0,1 mm ; 3,5 µm 2- Phase 007-1701 (14% cyanopropylphényl - 86% diméthylpolysiloxane) : 2m x 0,1 mm ; 0,1µm	1- DB-1 (100% diméthylpolysiloxane) : 10 m x 0.25 mm x 0.25 µm 2- BPX50 (50% phényl – 50% diméthylpolysiloxane) : 0,7 m x 0,10 mm x 0,10 µm
Injection	Split (1 : 475) à 285°C ; 0,1 µL	Split (1 :125) ; 0,1 µL
Gaz vecteur	Dihydrogène à 131 kPa à 25°C	Hélium à 100kPa
Programme de température	Première colonne : 10 min à 0°C De 0°C à 180°C @ 3°C/min Deuxième colonne : 10 min à 25°C De 25°C à 226°C @ 3,4°C/min	Première colonne :5 min à 30°C De 30°C à 200°C @ 2°C/min Deuxième colonne : 5 min à 55°C De 55°C à 225°C @ 2°C/min
Modulation	Modulateur thermique rotatif où l'élément chauffant tourne autour d'une petite partie de capillaire ce qui entraîne la désorption des analytes 100°C en dessous du four - Vitesse : 0,15 révolution/sec - Période : 4s	100°C en dessous du four – Vitesse : 0,25 balayage/ sec – Période : 7,5s
Résultats	Détection et quantification des BTEX, naphthalène et dérivés du benzène.	Détection des BTEX, du naphthalène, des alcanes par nombre de carbones et dérivés du benzène
Chromatogrammes obtenus		
Références	Fryisinger et Gaines. 1999 [45]	Schoenmakers <i>et al.</i> 2000 [46]

Tableau 8 : Comparatif des caractéristiques des analyses des BTEX

Afin d'obtenir une identification et une quantification des BTEX, il est nécessaire d'employer une première colonne de type apolaire (100% diméthylpolysiloxane) et une seconde semi-polaire (une colonne 1701 de type 14% cyanopropylphényle et 86% diméthylpolysiloxane ou une colonne BPX50 de type 50% phényl et 50% diméthylpolysiloxane).

b. Identification des composés oxygénés

Concernant l'identification des composés oxygénés, une publication en particulier a été retenue car il s'agit d'une matrice issue de biomasse tout comme le biogaz ou le biométhane [47]. La figure 12 montre un des chromatogrammes obtenus au cours de cette étude sur une huile de pyrolyse issue de biomasse (copeaux de bois) :

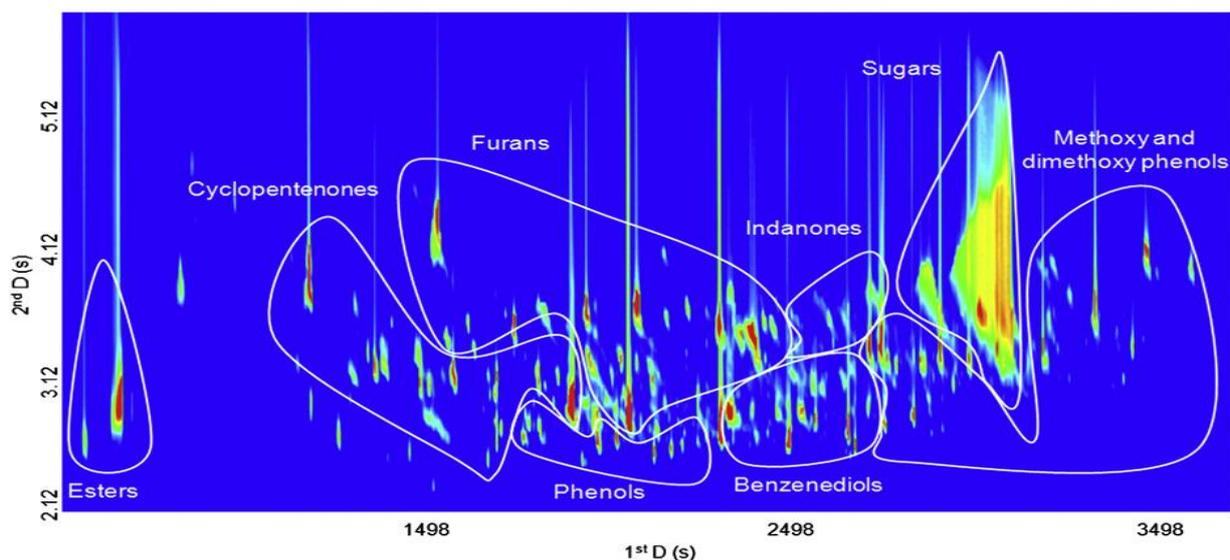


Figure 12 : Chromatogramme obtenu en GCxGC-TOFMS pour une huile de pyrolyse de copeaux de bois[47]

Les caractéristiques de la méthode associée sont présentées dans le tableau 9.

Echantillon	Huile de pyrolyse de coques de palme et de copeaux de bois (pin)
Technique d'analyse	GCxGC-TOFMS
Set de colonnes et dimensions	1- DB-5 (5% phényl/ 95% diméthylpolysiloxane) : 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm 2- BPX50 (50% phényl/ 50% diméthylpolysiloxane) : 1,5 m x 0,1 mm x 0, 1 µm
Injection	Splitless de 1 µL à 280°C avec un temps de purge de 60 s et un flux de purge de 5 mL/min.
Gaz vecteur	Hélium à 1,0 ml/min
Plage de température	Premier four : 15 min à 35°C De 35°C à 330°C @ 4°C/min Deuxième four : 20°C plus haut que le premier
Modulation	Modulateur à jets cryogéniques au N ₂ 6 s avec une durée d'impulsion chaude de 2s – 30°C plus haut que le 1 ^{er} four
Résultats	Meilleure sensibilité du GC x GC-TOFMS par rapport à la GC-MS. Les huiles de pyrolyse issues de la biomasse ont des compositions différentes dues à l'origine et la composition de la biomasse initiale. 8 groupes ont pu être caractérisés : esters, phénols, benzenediols, cyclopentenones, furans, méthoxy and diméthoxyphénols, indanones et des sucres.
Références	Tessarolo <i>et al.</i> [47]

Tableau 9: Caractéristiques de la méthode retenue pour identifier les composés oxygénés

c. Identification des composés soufrés

Les caractéristiques de deux publications ayant été retenues sont développées dans le tableau 10. Le même jeu de colonne est utilisé que pour la séparation des familles d'hydrocarbures.

Echantillon	Kérosène	Produits issus de la pyrolyse du charbon
Technique d'analyse	GCxGC-TOFMS	GCxGC-TOFMS
Set de colonnes et dimensions	1- DB-1 (100% diméthylpolysiloxane) : 10 m x 0,25 mm ; 0,25 µm 2- BPX50 (50% phényl/95% diméthylpolysiloxane) : 0,7 m x 0,1 mm ; 0,1 µm	1- DB-5 (5% phényl/ 95% diméthylpolysiloxane) : 30 m x 0,25 mm ; 0,25 µm 2- DB-17 (50% phényl / 50% PDMS) : 1,9 m x 0,18 mm ; 0,18 µm
Injection	2 µL en mode Split (1 :50)	1 µL en mode splitless à 280°C
Gaz vecteur	Hélium	Hélium 1mL/min
Plage de température	Premier four : 5 min à 35°C De 35°C à 225°C (5 min) @ 3°C/min Deuxième four : 30°C plus haut que le 1 ^{er}	1 min à 40°C De 40°C à 280°C (5 min) @ 4°C/min
Modulation	Modulateur chauffant	
	7,5 s	Plusieurs tests (3, 5, 6, 8, 10 et 21 s). La durée d'impulsion chaude est égale à 45% de la période de modulation
Résultats	Séparation du benzothiophènes et de ses dérivés par rapport aux alcanes et aux cycloalcanes	Séparation des thiophènes et de ses dérivés ainsi que des benzothiophènes, dibenzothiophènes et naphthothiophènes
Chromatogramme obtenu	Voir annexe 5	
Références	Van Deursen <i>et al.</i> [48]	Machado <i>et al.</i> [49]

Tableau 10 : Comparatif des techniques retenues pour la caractérisation des composés soufrés dans les échantillons complexes

d. Choix du jeu de colonnes

Le jeu de colonnes le plus intéressant pour les échantillons de biogaz afin d'analyser des composés organiques volatils correspond à la combinaison d'une colonne apolaire en première dimension et d'une colonne semi-polaire en seconde dimension.

En effet, la figure 13 regroupe toutes les combinaisons de colonnes mises en place dans la littérature pour analyser des composés organiques volatils. La première case indique le choix de la première colonne. Ici, il s'agit de colonnes de type DB-1 ou DB-5 soit une colonne apolaire (100% diméthylpolysiloxane ou 5%phényl / 95% méthylpolysiloxane). Les cases vertes indiquent le choix de la seconde colonne chromatographique : ce sont généralement des colonnes semi-polaires telles que la colonne OV-1701 (14% cyanopropylphényl /86%diméthylpolysiloxane) ou BPX50 (50% phényl/50% méthylpolysiloxane). En violet, sont indiquées les familles de composés identifiées dans les publications et en bleu, le type de matrices étudiées.

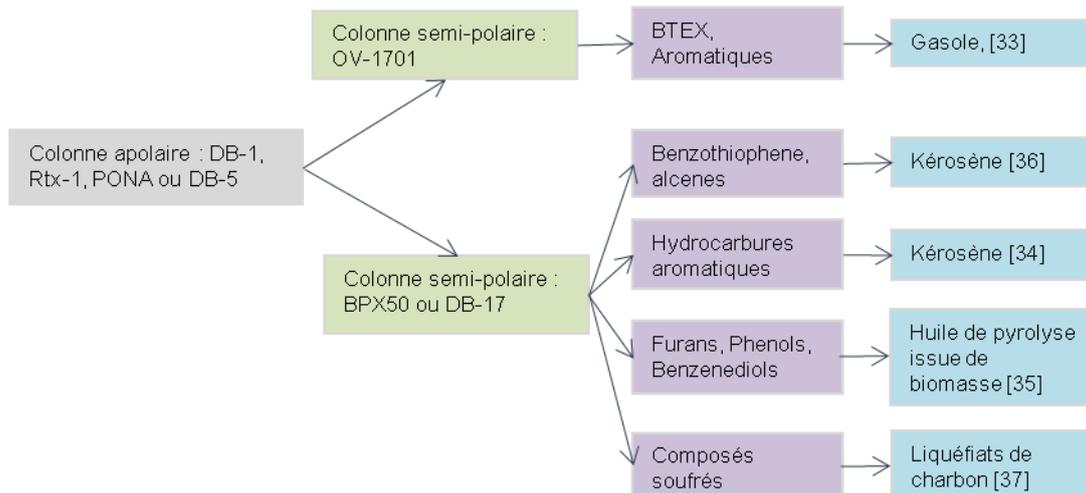


Figure 13 : Combinaisons de colonnes retrouvées dans la littérature [46–49]

e. Avantages apportés par la GC x GC

Ainsi, selon la littérature, la GCxGC apporte des avantages décisifs par rapport à la GC classique :

- **Une meilleure résolution.** En effet, en plus de la séparation dans la première dimension, les composés sont séparés dans la seconde dimension ce qui accroît la sélectivité et, ainsi, la résolution. Ceci permet une quantification plus fiable des composés d'intérêt.
- **Une meilleure sensibilité.** Il est possible d'identifier davantage de composés qu'en GC traditionnelle. Ainsi, l'identification des composés à l'état de traces impactant les procédés de valorisation pourrait être facilitée.
- **Une cartographie par familles de composés.** Cela permet de dessiner une « empreinte » du gaz. Par exemple, en fonction de l'origine et des procédés de traitement, les biogaz et les biométhanés ne présenteront pas les mêmes composés ni les mêmes familles, donc leur empreinte sera différente et pourra être comparée.

III. Matériel et méthodes

1. Matériel

Les analyses effectuées lors de l'étude menée ici ont principalement été réalisées en GCxGC-MS. De plus, plusieurs échantillons (mélange modèle et échantillons réels) ont aussi été analysés par GC-MS.

a. Les chromatographes

Les études menées en GCxGC ont été effectuées sur un chromatographe TRACE GCxGC™ de la société Thermo-Fischer Scientific. Cet appareil est équipé d'un injecteur de type « split/splitless », d'un modulateur cryogénique à double jets de CO₂ dont le principe est détaillé ci-après et d'un spectromètre de masse de type ISQ™ (simple quadripôle dont la gamme de masse est 10-650 amu et la source est à ionisation électronique). L'injection a été réalisée à l'aide d'un passeur automatique TriPlus RSH™ Autosampler. Un système à lèvres - appelé Microseal™, commercialisé par Merlin Instrument Company - a été installé au niveau de l'injection afin de s'affranchir de la présence d'un septum et ainsi d'éviter toute pollution. Les logiciels Xcalibur et ChromCard ont été utilisés pour effectuer les acquisitions et retraiter les chromatogrammes GCxGC-MS. Par ailleurs, les analyses menées en GC-MS ont été effectuées sur le même appareil et les mêmes logiciels mais avec le système de modulation éteint.

Durant cette étude, un modulateur à double jets cryogéniques au CO₂ a été utilisé pour permettre la focalisation des composés et leur injection dans la deuxième colonne. **Ce type de modulateur ne permet de piéger les composés qu'à partir du C6, i.e. ceux ayant une température d'ébullition supérieure à 80°C.** Ceci définit la première limitation de l'étude quant à l'impossibilité d'analyser les composés très volatils. La figure 14 explique le fonctionnement du modulateur à jets utilisé.

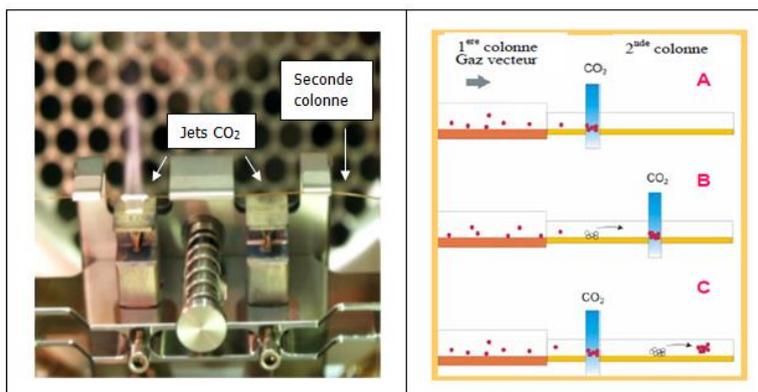


Figure 14 : Photographie et schéma de fonctionnement du modulateur à jets

Lorsque l'électrovanne de gauche du modulateur est ouverte et celle de droite est fermée, l'échantillon est focalisé en une petite fraction au début de la colonne 2 (voir photographie et état A sur le schéma). Lorsque la position du modulateur est inversée, la fraction d'échantillon piégée précédemment va être focalisée au niveau du deuxième jet (B). Ce procédé se répète alors que l'électrovanne d'arrivée de CO₂ de droite se referme permettant de stopper la focalisation et ainsi laisser passer la fraction piégée auparavant jusqu'à ce que la voie de gauche s'ouvre à nouveau (C).

Dans cette étude, l'injection est réalisée en milieu liquide, ce qui signifie que l'échantillon doit être liquide afin de pouvoir être injecté. Pour cela, les prélèvements sont faits sur tubes adsorbants pour que les composés organiques en phase gazeuse soient piégés par la matrice solide du tube. Ensuite, une désorption par solvant a été nécessaire pour que les composés organiques piégés par le solide se retrouvent en phase liquide. Enfin, une évaporation sous jets d'azote a été réalisée pour reconcentrer les échantillons. Ces étapes de prétraitement impliquent un risque de perdre les composés les plus volatils. Ceci peut constituer une seconde limitation de l'étude actuelle.

Les limites liées à l'appareil chromatographique

- **Modulateur à double jets cryogéniques au CO₂** : Impossibilité d'analyser les composés les plus volatils (nombre de carbones < C6 et température d'ébullition < 80°C)
- **Injection liquide** : Etapes de prétraitement des échantillons (désorption chimique et évaporation sous jets d'azote) impliquent un risque de perdre les composés les plus volatils

b. Les colonnes chromatographiques

D'après l'étude bibliographique, un plus grand nombre de familles est identifié grâce à une colonne apolaire en première dimension de type DB-5 ou DB-1 d'environ 30 mètres et d'une colonne semi-polaire en seconde dimension de type DB-17 ou BPX50 d'environ 1 à 2 mètres. Les caractéristiques des deux colonnes choisies pour ce projet sont présentées dans le tableau 11.

	Colonne DB-5MS	Colonne DB-17
Phase	Copolymère de phényl (5%)- diméthypolysiloxane (95%)	Copolymère de phényl (50%)- diméthypolysiloxane (50%)
Dimensions	30 m * 0,25 mm ; 0,25µm	1,35 m * 0,1 mm ; 0,1 µm
Polarité	Apolaire	Semi-polaire
Température d'utilisation	- 60°C – 325°C	40°C – 320°C
Référence	122-5532 UI	122-4732

Tableau 11 : Caractéristiques des colonnes chromatographiques employées

Dans le cas de l'analyse en chromatographie en phase gazeuse classique, les colonnes restent inchangées, la première colonne étant reliée à la seconde par un press-fit. Ceci n'influence pas l'allure de la séparation car la colonne de la seconde dimension est très courte comparée à la première dimension. Il y aura seulement un très léger décalage des temps de rétention.

c. Les mélanges modèles 1 et 2

Pour optimiser la méthode séparative, deux mélanges étalons liquides (mélanges modèles 1 et 2) ont été réalisés.

La composition du mélange modèle 1, détaillée dans le tableau 12, a été choisie selon la bibliographie et après étude des composés pouvant être analysés en GCxGC-MS avec le système à modulation cryogénique à CO₂. Les organométalliques, dont l'analyse n'est pas possible par chromatographie n'ont pas été inclus. De plus, un tri selon la concentration des composés présents dans les biogaz et biométhanés, un tri d'après la bibliographie, puis un tri selon la température d'ébullition des composés ont été réalisés. En effet, d'après les retours d'expériences sur les limitations de la GCxGC à modulation cryogénique par CO₂, il est difficile d'identifier des composés plus légers que le benzène, c'est-à-dire ayant une température d'ébullition inférieure à 80°C, car ils ne sont pas piégés correctement.

La composition de ce mélange modèle 1 rassemble 98 composés au total dont :

- 6 composés soufrés
- 12 alcanes
- 6 cycloalcanes
- 2 alcènes
- 16 composés halogénés
- 4 cétones
- 4 esters
- 3 éthers
- 2 aldéhydes
- 7 alcools
- 5 terpènes
- 17 hydrocarbures mono-aromatiques
- 5 hydrocarbures polyaromatiques
- 9 siloxanes

Composés soufrés	CAS	MW	BP (°C)	m/z	m/z	Hydrocarbures Monoaromatiques		MW	BP (°C)	m/z	m/z
Thiophene	110 - 02 - 1	84	84	84	58	Benzene	71- 43-2	78	80	78	51
Disulfure de diméthyle	624 - 92 - 0	94	110	94	79	Toluene	108 - 88 -3	92	111	92	65
2-méthylthiophène	554-14-3	98	112	97	98	Ethylbenzene	100- 41 -4	106	137	106	65
Benzo(b)thiophene	95-15-8	134	221	134	89	m-xylene	106-42-3	106	139	106	77
Dibenzothiophene	132-65-0	184	332	184	139	p-xylene	108-38-3	106	138	106	77
Benzothiazole	95-16-9	135	224	135	108	o-Xylene	95- 47 -6	106	145	91	91
Alcanes						Styrene	100- 42 -5	104	145	104	104
n-Hexane	110-54-3	86	68	57	43	Isopropylbenzene / cumene (1-méthyléthylbenzene)	98 - 82- 8	120	152	105	120
n-Heptane	142 - 82 -5	100	98	43	100	n-propylbenzene	103 - 65 -1	120	159	91	120
n-Octane	111- 65 -9	114	125	43	114	p-ethyltoluene	622 - 96 -8	120	162	105	120
n-Nonane	111 - 84 -2	128	150	57	128	m-ethyltoluene	620- 14 -4	120	158	105	120
n-Decane	124 - 18 -5	142	174	71	142	1,3,5-triméthylbenzene	108- 67 -8	120	165	105	120
n-Undecane	1120 - 21 -4	156	195	57	156	o-ethyltoluene(1-éthyl-2-méthylbenzene)	611- 14 -3	120	164	105	120
n-Dodecane	112- 40 -3	170	215	57	170	1,2,4-triméthylbenzene	25551-13-7	120	168	105	120
n-Tridecane	629- 50 -5	184	235	57	184	p-isopropyltoluene / p-cymene	99- 87 -6	134	176	119	103
n-Tetradecane	629 - 59 - 4	198	251	57	198	1,2,4,5-tetraméthylbenzene	95-93-2	134	197	119	134
n-Pentadecane	629-62-9	212	267	57	43	1,2,3-triméthylbenzene	526-73-8	120	176	105	106
n-Hexadecane	544-76-3	226	281	57	43	Alcènes					
2,4-Diméthylpentane	108-08-7	100	80	43	57	1-octene	111-66-0	112	121	55	43
Cycloalcanes						1-decene	872-05-9	140	167	57	56
Cyclohexane, Methyl	108 - 87- 2	98	101	83	55	Composés halogénés					
Cyclopentane, Ethyl	1640 - 89 -7	98	103	69	68	Trichlorométhane	67-66-3	119	61	83	85
Cyclohexane, Butyl	1678 - 93 -9	140	180	83	55	1,2-Dichloropropane	78 - 87 -5	112	97	63	62
Trans-décaline											
Cis-décaline	91-17-8	138	190	138	96	1,2-Dichloroethane	107- 06 -2	98	83,7	64	64
Composés oxygénés						Trichloroethylene	79- 01-6	129	87	130	134
Alcools						Tetrachloroethylene	127- 18- 4	163	121	166	168
1-Propanol	71-23-8	60	97	31	29	Chlorobenzene	108 -90 -7	112	131	112	77
2-Propanol	67 - 63 -0	60	82	45	43	1,4-Dichlorobenzene (p-)	106- 46 -7	147	174	147	149
2-Propanol, 2-Methyl	75-65-0	74	82	59	41	1,3-Dichlorobenzene	541- 73 -1	147	173	147	149
2-Butanol	78 - 92 -2	74	99	45	59	1,2-Dichlorobenzene (o-)	95 -50- 1	147	180	147	149
1-Propanol , 2-Methyl	78- 83 -1	74	107	43	41	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	133	113	97	83
1-Butanol	71 -36 -3	74	118	56	31	1,1,2,2-Tetrachloroethane	79-34-5	167	146	83	85
Phenol	108-95-2	94	182	94	66	Fluorobenzene	462-06-6	96	85	96	70
Cétones						1-bromo-4-fluorobenzene	460-00-4	174	150	174	95
2-Butanone	78-93- 3	72	80	72	57	Pentafluorobenzene	363-72-4	168	85	168	99
2-Pentanone	107 -87- 9	86	100	43	86	Bromodichloromethane	75-27-4	164	90	83	85
2-Pentanone, 4-Methyl	108 - 10 -1	100	117	43	100	Dibromochloromethane	124-48-1	208	120	129	127
2-Hexanone	591- 78 -6	100	128	43	100	Hydrocarbures Polyaromatiques					
Esters						Naphtalene	91 -20 -3	128	218	128	102
Acide Acétique, Butyl ester	105- 54 -4	116	121	71	43	Dihydroindene (Indane)	496 -11-7	118	177	117	118
Acide Butanoïque, Ethyl ester	539 -82 -2	130	142	29	85	1-méthylnaphtalène	90-12-0	142	245	142	115
Acide Butanoïque, Butyl ester	123- 66- 0	144	166	88	29	2-méthylnaphtalène	91-57-6	142	242	142	115
Acide Hexanoïque, Butyl ester	626-82-4	172	204	56	99	Benzo(a)pyrene	50-32-8	252	495	252	
Ethers						Silanes et Siloxanes					
2-Ethylfuran	3208-16-0	96	92	81	53	Trimethylsilanol (M)	1066-40-6	90	99	75	45
2,5-Diméthylfuran	625-86-5	96	94	96	95	Hexamethyldisiloxane (MM)	107- 46-0	162	100	147	73
Terpènes						Octamethyltrisiloxanes (MDM)	107-51-7	236	153	221	103
Camphene	79-92-5	136	107	93	121	Hexamethylcyclotrisiloxane (D3)	541- 05- 9	222	134	207	191
Alpha-pinene	7785-70-8	136	157	93	136	Octamethylcyclotetrasiloxane (D4)	556- 67 -2	296	175	281	133
Beta-pinene	127- 91 -3	136	167	93	136	Decamethylcyclopentasiloxane (D5)	541 - 02 -6	370	210	355	339
Limonene	5989- 27 -5	176	177	93	136	Dodecamethylpentasiloxane(MD2M)	141-63-9	384	230	281	249
Terpinolene	586 - 62 -9	136	185	93	121	Decamethyltetrasiloxane (MD3M)	141-62-8	310	194	207	295
						Dodecamethylcyclohexasiloxane	540-97-6	444	245	341	207

Tableau 12 : Composés du mélange modèle 1

Ce mélange a été réalisé à partir des trois solutions ci-dessous :

- 48 HC component air indoor standard – Ref 40353-U Sigma Aldrich (composés à 1000 µg/mL dans méthanol : eau (19:1))
- EPA 824 B Calibration Standard Mix 2 – Ref 47364 – Sigma Aldrich (composés à 2000 µg/mL dans méthanol : eau (4:1))
- 624 Surrogate Standard – Ref 30243 –RESTEK (composés à 2000 µg/mL dans du méthanol)

La composition de ces solutions est présentée en annexe 6.

Les autres composés ciblés, ne figurant pas dans ces solutions mais utilisés pour réaliser les mélanges modèles sont purs ou présentent plus de 98% de pureté. Le mélange modèle 1 de chaque composé à 10 µg/mL dans 50% acétone/50% dichlorométhane.

Le mélange modèle 2 a également été réalisé pour procéder à une l'analyse semi-quantitative via un étalonnage à un point forcé par zéro. Il s'agit de quantifier les composés présents dans les échantillons à partir de l'injection du mélange modèle 2 dans lequel chaque composé est à 1 µg/mL dans 50% acétone/ 50% dichlorométhane. Pour l'analyse semi-quantitative, l'étude a été limitée à 21 composés Il s'agit de composés retrouvés généralement, d'après la littérature, dans les biogaz et présentant un risque pour les différentes voies de valorisation du gaz traité (cogénération ou injection). La composition de ce mélange est présentée dans le tableau 13.

Alcanes	CAS	MW	BP (°C)	m/z	m/z	Hydrocarbures Monoaromatiques		MW	BP (°C)	m/z	m/z
n-Nonane	111 - 84 -2	128	150	57	128	Toluene	108 - 88 -3	92	111	92	65
n-Decane	124 - 18 -5	142	174	71	142	Ethylbenzene	100- 41 -4	106	137	106	65
n-Undecane	1120 - 21 -4	156	195	57	156	Composés halogénés					
Cycloalcanes						Chlorobenzene	108 -90 -7	112	131	112	77
Cyclohexane, Butyl	1678 - 93 -9	140	180	83	55	1,4-Dichlorobenzene (p-)	106- 46 -7	147	174	147	149
Trans-décaline	91-17-8	138	190	138	96	1,1,1,2,2-Tetrachloroethane	79-34-5	167	146	83	85
Cis-décaline											
Alcools						Hydrocarbures Polyaromatiques					
Phenol	108-95-2	94	182	94	66	Dihydroindene (Indane)	496 -11-7	118	177	117	118
Cétones						Silanes et Siloxanes					
2-Pentanone	107 -87- 9	86	100	43	86	Octamethylcyclotetrasiloxane (D4)	556- 67 -2	296	175	281	133
Terpènes						Decamethylcyclopentasiloxane (D5)	541 - 02 -6	370	210	355	339
Alpha-pinene	7785-70-8	136	157	93	136	Dodecamethylcyclohexasiloxane	540-97-6	444	245	341	207
Beta-pinene	127- 91 -3	136	167	93	136	Composés soufrés					
Limonene	5989- 27 -5	176	177	93	136	2-methylthiophène	554-14-3	98	112	97	98

Tableau 13 : Composition du mélange modèle 2 pour la semi-quantification

d. Les échantillons réels

Au total, 11 échantillons de biogaz, biogaz traités et biométhanés ont été prélevés. Les échantillons analysés sont présentés dans le tableau 14.

Nom du site	Type de site	Gaz prélevés
A	Installations de stockage de déchets non dangereux (ISDND)	Biogaz brut
		Biogaz traité (après filtration charbon actif)
B	Station d'épuration (STEP)	Biogaz brut
		Biogaz traité 1 (après traitement oxydes)
		Biogaz traité 2 (après filtration charbon actif)
C	Domaines agricoles	Biogaz brut humide (avant séchage)
		Biogaz brut (après séchage)
		Biogaz prétraité (après charbon actif)
		Biométhane
D	Domaines agricoles	Biogaz brut
Biométhane		
E		Biométhane

Tableau 14 : Echantillons analysés

e. Les tubes adsorbants

Dans cette étude, nous avons choisi de prélever les échantillons sur tubes adsorbants. La figure 15 représente un schéma et une photo d'un tube adsorbant.

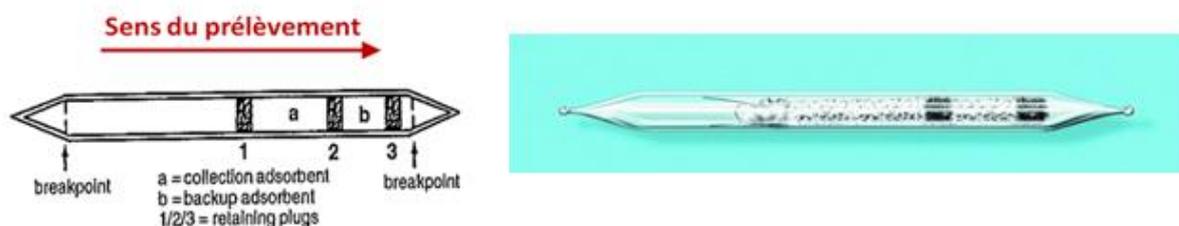


Figure 15 : Représentation d'un tube adsorbant

Un tube est composé de deux lits adsorbants. Le premier permet le piégeage des composés cibles et le second permet de vérifier que le maximum de la capacité d'adsorption du premier lit n'a pas été atteint (volume de fuite ou de perçage). Pour cela, certains lits n°2 ont été analysés.

Deux tubes adsorbants ont été employés :

- ORBO™ 609 Amberlite® XAD®-2
- ORBO™ 32 Large Activated Coconut Charcoal

Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau 15.

	ORBO™ 609 Amberlite® XAD®-2	ORBO™ 32 Large Activated Coconut Charcoal
Matrice	XAD-2	Activated coconut charcoal
Composition (masse)	lit 1 : 400 mg lit 2 : 200 mg	lit 1 : 400 mg lit 2 : 200 mg
Dimensions (diamètre extérieur * longueur)	8 mm * 110 mm	8 mm * 110 mm
Taille des particules	20 – 50 mesh	20 – 40 mesh
Débits d'utilisation	10 - 1000 mL/min	50 - 1000 mL/min
Photo		
Référence	20051 Supelco	20028 Supelco

Tableau 15 : Caractéristiques des tubes adsorbants utilisés

f. Le montage de prélèvement

La figure 16 illustre le montage de prélèvement du biogaz. Sur ce schéma, le tube adsorbant est connecté à l'entrée de gaz puis à une vanne micrométrique Swagelok 1/8" qui permet de régler le débit du gaz prélevé. Un compteur à gaz Ritter est ensuite ajouté pour mesurer le volume ainsi que vérifier le débit du prélèvement.

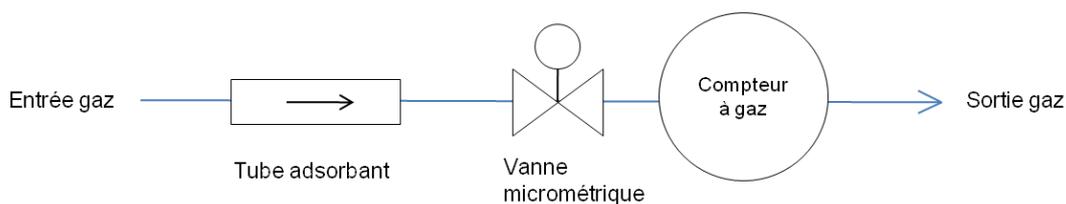


Figure 16 : Schéma du montage de prélèvement

2. Méthodes

a. Prélèvement

Dans le but d'analyser un biogaz ou un biométhane, l'étape d'échantillonnage est stratégique afin d'assurer un prélèvement représentatif. Le gaz circule dans des canalisations de diamètre différent avec une pression et un débit définis. Pour prélever le gaz, une ligne d'échantillonnage et des tubes adsorbants sont employés. Ces derniers permettent de réaliser une pré-concentration des COVs présents dans les gaz.

De plus, il est nécessaire de connaître le volume prélevé précisément pour pouvoir quantifier les composés organiques volatils. Ainsi, un compteur à gaz a permis de calculer le débit en L/h et le volume en L, et une vanne micrométrique a servi à la régulation du débit afin d'être dans un régime stationnaire. Les débits sont de l'ordre de la centaine de mL/min.

D'après la littérature et d'après les retours d'expérience d'ENGIE et de SUEZ, le biogaz brut devrait être plus chargé que le biogaz traité ou biométhane. Pour optimiser les prélèvements, nous avons choisi de prélever 2 volumes de chaque échantillon.

Les caractéristiques des prélèvements sont présentées dans le tableau 16. Les débits de prélèvements sont compris entre 100 et 600 mL/min, ce qui d'après la littérature, permet d'avoir une stabilité sur la teneur en COV.

Site	Type de site	Type de gaz prélevé	Type de matrice adsorbante	Volumes prélevés (L)	Débits de prélèvement (mL/min)
A	ISDND 1	Biogaz brut	XAD2	1 et 2	100
			Charcoal	1 et 2	
		Biogaz traité	XAD2	10 et 20	530
			Charcoal	10 et 20	540-550
B	ISDND 2	Biogaz brut	XAD2	1 et 2	50
			Charcoal	0,34	
		Biogaz traité 1 (après oxydes)	XAD2	1 et 5	400
			Charcoal	1 et 5	
Biogaz traité 2 (après charbon actif)	XAD2	10 et 20	550		
	Charcoal	10 et 20			
C	STEP	Biogaz brut avant séchage	XAD2	1 et 5	330-340
		Biogaz brut après séchage	XAD2	1 et 5	170-180
			Charcoal	1 et 5	180-190
		Biogaz prétraité (après charbon actif)	XAD2	10 et 20	416 et 520
			Charcoal	10 et 20	480 et 520
		Biométhane	XAD2	10 et 20	400
Charcoal	10 et 20				
D	Déchets agricoles	Biogaz brut	XAD2	1 et 5	160-170
			Charcoal	1 et 5	
		Biométhane	XAD2	10 et 20	400
			Charcoal	10 et 20	
E	Biométhane	XAD2	10 et 20	400	
		Charcoal	10 et 20		

Tableau 16 : Caractéristiques des prélèvements effectués

Une fois le prélèvement terminé, les tubes sont bouchés, recouverts d'aluminium - pour préserver les composés de la lumière - et stockés au réfrigérateur.

b. Prétraitement des échantillons

La figure 17 montre l'ensemble des prétraitements effectués sur l'échantillon : une extraction par solvant dans un premier temps pour avoir 50 mL de solvant puis évaporation sous jets d'azote de 15 mL de solvant jusqu'à un volume d'environ 150 μ L.



Figure 17 : Etapes de prétraitement des échantillons

Une étape d'extraction accélérée par solvant (ou ASE) a été employée afin d'extraire les composés piégés sur la matrice adsorbante. Cette technique permet une extraction rapide avec un minimum de solvant organique. En effet, l'utilisation combinée de pressions et de températures élevées fournit un procédé d'extraction rapide. Le temps d'extraction nécessaire est pratiquement indépendant de la masse de l'échantillon et l'efficacité de l'extraction dépend principalement de la température et de la nature du solvant. Une représentation schématique de l'appareillage est présentée sur la figure 18. Nous avons utilisé un appareil Dionex 2000.

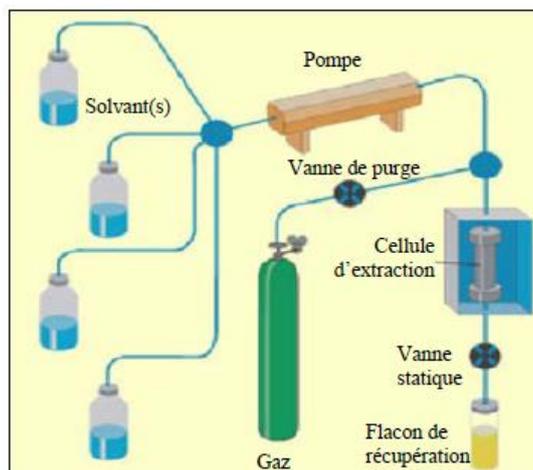


Figure 18 : Schéma d'un système d'extraction accélérée par solvant (Dionex)

Le système est composé d'une cellule d'extraction en acier. Les programmes de température et de pression paramétrés sont maintenus à leur valeur spécifique à l'aide d'une pompe et d'un four. Il existe deux modes d'extraction : le mode statique et le mode dynamique. Leur principale différence repose sur le fait qu'en mode dynamique, le solvant d'extraction est continuellement pompé et passe en continu à travers la cellule d'extraction. Les caractéristiques de la méthode employée dans cette étude sont reportées dans le tableau 17.

Méthode d'extraction par solvant	
Type de solvant	50 % acetone / 50 % dichlorométhane
Température du four	140°C
Pression	Environ 10 bar d'azote ou air comprimé
Nombre de cycle	4
Temps d'un cycle	5 min
Volume extrait	50 mL

Tableau 17 : Caractéristique de la méthode d'extraction

L'extraction a eu lieu le plus rapidement possible après le prélèvement. L'échantillon extrait a ensuite été conservé au réfrigérateur avant d'être analysé.

Suite aux premiers essais sur échantillons réels, nous avons ajouté une étape au traitement des échantillons par évaporation du solvant sous jets d'azote. Cette étape s'est avérée nécessaire afin de concentrer les échantillons liquides et maximiser l'identification de composés sur les différents chromatogrammes.

Dans l'ensemble, cette évaporation a permis de concentrer les échantillons d'un facteur environ 100 en passant de 15 mL à environ 150 µL. Le tableau 18 récapitule les résultats de cette étape d'évaporation.

Site	Type d'échantillon	Type de matrice adsorbante	Volumes prélevés (L)	Lits	Volumes à évaporer (mL)	Volumes finaux (µL)
	Blanc	XAD2	NA	1	15	1 000
				2	5	100
		Charcoal	NA	1	15	1 000
A	Biogaz brut ISDND	XAD2	1,004	1	11,5	135
				2	5	60
			2,004	1	15	101
	Biogaz traité ISDND	XAD2	10,022	1	11,5	142
				20,016	1	15
			Charcoal	10,012	1	11,5
B	Biogaz brut ISDND	XAD2	1,010	1	15	160
			2,002	1	15	164
		Charcoal	0,34	1	15	151
	Biogaz traité 1 (après oxydes) ISDND	XAD2	1,060	1	16	147
			5,008	1	15	120
		Charcoal	1,024	1	15	151
	Biogaz traité 2 (entre oxydes et charbon actif) ISDND	XAD2	10,002	1	15	104
			20,010	1	15	136
		Charcoal	10,012	1	15	153
C	Biogaz brut STEP avant séchage	XAD2	1,010	1	15	160
	Biogaz brut STEP après séchage	XAD2	1,008	1	15	171
			5,002	1	15	189
	Biogaz prétraité STEP (après charbon actif)	XAD2	10,006	1	15	154
			20,006	1	15	139
	Biométhane STEP (après membranes)	XAD2	10	1	15	136
20			1	15	125	
D	Biogaz issu de déchets agricoles	XAD2	1,004	1	10	129
			5,006	1	15	140
	Biométhane issu de déchets agricoles	XAD2	10	1	15	86
			20	1	15	172
		Charcoal	10	1	15	50
E	Biométhane issu de déchets agricoles	XAD2	20	1	15	125

Tableau 18 : Résultats des évaporations sous jet d'azote

c. Méthode séparative

Le tableau 19 montre les caractéristiques de la méthode d'analyse employée en GCxGC-MS. La méthode analytique en GC-MS est la même à l'exception du modulateur qui est éteint.

Set de colonnes	1 ^{ère} dimension : DB-5 MS : Copolymère de phényl (5%) - diméthylpolysiloxane (95%) - 30 m* 0,25 mm ; 0,25 µm - Phase : Apolaire 2 ^{nde} dimension : DB-17 : Copolymère de phényl (50%) - diméthylpolysiloxane (50%) - 1,35 m *0,1 mm ; 0,1 µm - Phase : Semi-polaire
Injecteur	Liquide
Mode d'injection	1µL en split 1:10 à 275°C
Températures	Ligne de transfert : 280°C Source : 230°C
Gaz vecteur	Hélium à 1 mL/min
« Solvant delay »	5 min
Modulateur	Jets cryogéniques au CO ₂
Période de modulation	6 secondes
Four	45°C (5 min) -> 53°C à 1°C/min 53°C -> 125°C à 3°C/min 125°C -> 275°C à 20°C/min

Tableau 19 : Caractéristiques de la méthode employée en GCxGC-MS

Dans ce projet, l'injection est liquide et le split de 1/10^e. Le split correspond à la division en 2 parties du mélange vaporisé contenant l'échantillon et le gaz vecteur: la plus petite partie arrive dans la colonne tandis que la plus importante est évacuée par le débit de fuite. Le solvant « delay » correspond au temps entre l'injection et le début de l'acquisition par le détecteur.

Le schéma représenté sur la figure 19 correspond au suivi expérimental de l'étude d'optimisation de la méthode.

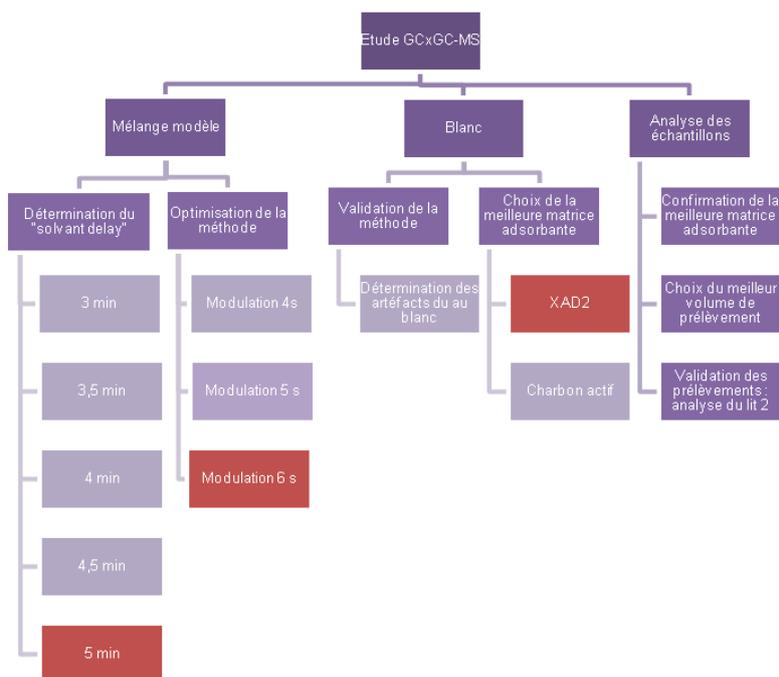


Figure 19 : Schéma de la démarche expérimentale suivie

d. Intégration des chromatogrammes

Le tableau 20 précise les paramètres d'intégration en GC-MS et en GCxGC-MS.

GC-MS	GCxGC-MS
Windows baseline : 500	Largeur du pic : 0,2 sec
Area noise factor : 50	Seuil du peak : 900
Peak noise factor : 250	Aire minimale : 1 500 000
	Skim ratio : 10 000

Tableau 20 : Paramètres d'intégration des chromatogrammes en GC-MS et en GCxGC-MS

En ce qui concerne la GCxGC-MS et pour comparer visuellement les chromatogrammes, nous avons décidé de fixer les paramètres d'affichage des chromatogrammes à 0,26 % d'intensité et 0,02% de background. Une vérification de l'intégration a été effectuée. L'aire minimale prise en compte est de 1 500 000.

En GC-MS, la hauteur doit être supérieure à 0,02% du pic maximum, ce qui correspond à la même limite qu'en GCxGC-MS puisque le background est fixé à 0,02% également.

e. Répétabilité : calcul de la similitude

En GCxGC-MS, la répétabilité a été déterminée en calculant des similitudes de pics et d'aires sur deux injections du même échantillon.

La similitude des aires correspond au rapport des aires entre duplicata. Dans le cas de la comparaison entre deux injections du même échantillon, la similitude des pics peut être évaluée le rapport entre le nombre de pics détectés en commun (pics au même endroit ayant le même spectre) sur le nombre de pics détectés au total (pics en commun et pics propres à un échantillon).

f. L'analyse semi-quantitative

L'analyse semi-quantitative est faite via un étalonnage à un point forcé par zéro. Le mélange modèle 2 de 21 composés à 1 µg/mL dans 50% acétone / 50 % dichlorométhane a été injecté 2 fois puis une corrélation entre l'aire des composés cibles et celle des échantillons a été réalisée afin d'estimer la teneur en COV.

i. Calcul du rapport signal/bruit

Pour chaque analyse, il a été fixé les règles suivantes :

- un pic est détecté si le rapport signal sur bruit du pic est supérieur à 3
- un pic est quantifié si le rapport signal sur bruit est supérieur à 5.

En GC-MS, le rapport signal sur bruit a été déterminé de manière automatique et vérifié manuellement. La hauteur du signal correspond à la hauteur du pic pour un composé donné.

Pour la GCxGC-MS, le rapport signal sur bruit est calculé pour chaque composé cible comme le rapport de la hauteur des signaux déterminée comme la hauteur du pic modulé le plus haut pour un composé donné, sur la hauteur du bruit de fond. Une vérification par le logiciel Xcalibur a aussi été réalisée.

ii. Détermination de la concentration en composé cible dans les échantillons

La figure 20 présente les étapes de prétraitement de l'échantillon avant analyse et permet d'expliquer les différents calculs utilisés pour déterminer la concentration initiale des composés cibles dans l'échantillon.

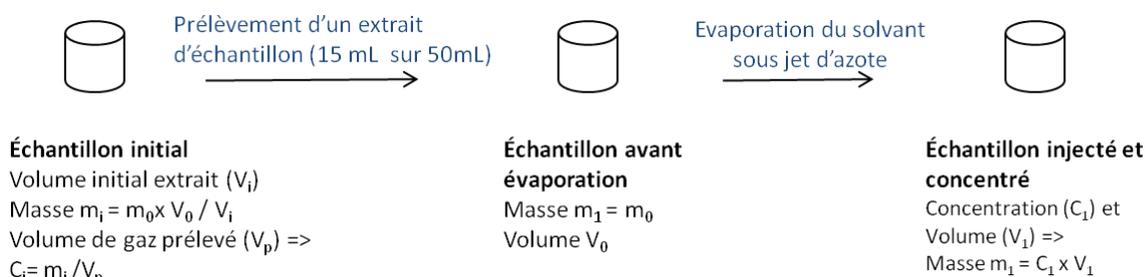


Figure 20 : Etapes de prétraitement des échantillons

Les traitements effectués sur l'échantillon réel à analyser sont les suivants : extraction dans 50 mL, puis concentration de 15 mL à 150 μ L. Grâce à l'aire du composé obtenue en GCxGC-MS, il est possible d'estimer la concentration de ce composé dans le gaz prélevé.

La teneur du composé cible dans l'échantillon (C_1) est obtenue par le rapport de l'aire (A_0) multipliée par la concentration (C_0) de ce même composé dans le mélange modèle 2 et de l'aire du composé cible (A_1) dans l'échantillon. C_0 est égale à 1 μ g/mL.

$$C_1 = \frac{A_0 \times C_0}{A_1} (\mu g / mL)$$

C_1 correspond à la concentration du composé cible contenu dans le volume concentré après évaporation (V_1). La masse de composé (m_1) contenue dans le volume final concentré d'échantillon correspond à la multiplication de C_1 par V_1 .

Lors de la deuxième étape de prétraitement, il est supposé que seul le solvant s'est évaporé. La masse m_1 est supposée égale à m_0 , la masse de composé contenu dans l'échantillon avant évaporation.

$$m_0 = m_1 = C_1 \times V_1 (\mu g)$$

Si V_0 est le volume de l'échantillon avant évaporation, généralement aux alentours de 15 mL, la masse de composé (m_i) contenue dans le volume initial d'échantillon extrait par solvant (V_i), est obtenue par :

$$m_i = \frac{m_0 \times V_i}{V_0} (\mu g)$$

Les teneurs en COV dans les biogaz sont calculées en mg/Nm³ pour pouvoir être représentatif des analyses faites par les industriels. Le Nm³ est une unité de volume pour un gaz se trouvant dans les conditions normatives de température (0°C) et de pression (1,01325 bar).

Ainsi, pour convertir le volume prélevé (V_P) de m³ en Nm³, la formule suivante est utilisée :

$$V_P(Nm^3) = V_P(m^3) * \frac{P_{absolue}}{1,01325} * \frac{273}{273 + T}$$

La pression absolue correspond à la pression de gaz prélevé ajouté de la pression atmosphérique (1,01325 bar). Elle doit être en bar dans le calcul. La température (T) correspond à celle du gaz prélevé et est exprimée en degrés Celsius (°C).

Enfin, pour calculer la teneur de chaque composé (C_i en mg/Nm³, on divise m_2 par le volume de gaz prélevé (V_p) en Nm³.

$$C_i = \frac{m_2}{V_p} \text{ (mg / N m}^3\text{)}$$

Pour calculer l'abattement des composés cibles (Abb), c'est-à-dire le pourcentage de diminution de la concentration des composés cibles dans le biogaz brut (C_i) et le biogaz traité (C_f) ou le biométhane (C_i), la formule mathématique appliquée est la suivante.

$$Abb = 100 - \frac{C_f \times 100}{C_i} \text{ (\%)}$$

IV. Optimisation de la méthode analytique

L'une des premières étapes du projet a été de développer la technique séparative par chromatographie gazeuse bidimensionnelle grâce au mélange modèle 1 (cf §c.1.III) présentant 98 composés.

1. Développement de la méthode séparative

a. Analyse du mélange modèle en GCxGC-MS

Pour développer une méthode séparative, il est commun de travailler sur un mélange modèle. Dans notre cas, il a été nécessaire d'optimiser le « solvant delay » qui correspond au temps entre l'injection et le début de la détection par le spectromètre de masse (aucune détection n'est effectuée pendant l'élution du solvant). Ici, plusieurs tests ont été réalisés afin de détecter le maximum de composés sans que le pic de solvant empêche leur identification. Le choix s'est alors porté sur 5 min.

Dans un second temps, plusieurs périodes de modulation ont été testées et il s'avère que celle à 6 secondes permet d'optimiser la séparation et répartition des composés sur le chromatogramme. La figure 21 montre le résultat optimisé de la séparation du mélange modèle en chromatographie gazeuse bidimensionnelle en phase gazeuse. Le ratio de split est dans ce cas de 1/100^e pour ne pas saturer la MS et ne pas avoir une mauvaise focalisation par les jets de CO₂.

Sur les 98 composés injectés, 93 ont pu être identifiés en GCxGC-MS. Les 5 composés manquants (1-propanol ; 2-propanol ; 2-méthyl-2-propanol ; 2-butanol ; 2-butanone) sont trop volatils et sont élués pendant le « solvant delay ».

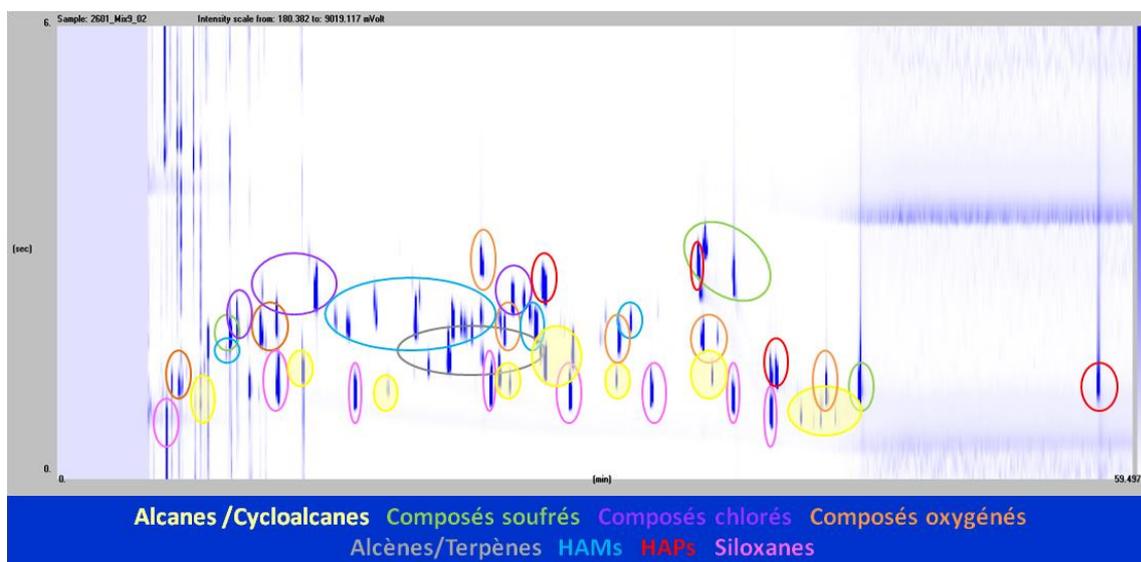


Figure 21 : Chromatogramme GCxGC-MS du mélange modèle 1

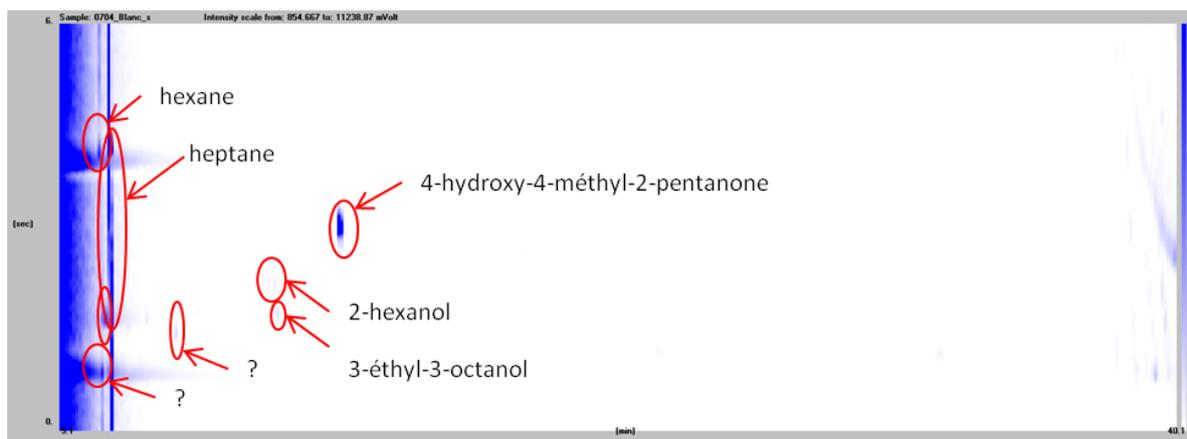
L'organisation des composés s'effectue ainsi :

- En bas, les composés apolaires tels que les alcanes (en jaune) ou les siloxanes (en rose) qui sont les moins retenus par la deuxième colonne et sont élués par ordre croissant du nombre de carbones.
- En haut, les composés les plus polaires comme les oxygénés, soufrés ou halogénés.

Les composés s'articulent en familles et sont répartis sur une majorité du chromatogramme, ce qui valide aussi le choix de la période de modulation de 6 secondes.

b. Analyse d'un blanc solvant et comparaison au mélange modèle 1

La figure 22 représente l'analyse chromatographique en GCxGC-MS du « blanc solvant » obtenu par l'injection directe du solvant 50% acétone/50% dichlorométhane.



8 composés (entourés en rouge) tels que le 4-méthyl-4-hydroxy-2-pentanone sont présents dans le blanc. Ces composés ne devront pas être pris en compte lors de l'interprétation de l'analyse du mélange modèle et des échantillons car ils sont systématiquement retrouvés.

c. Comparaison des analyses en GC-MS et GCxGC-MS

Pour comparer la GCxGC-MS à la GC-MS, les mêmes étapes de prétraitements, la même méthode séparative et le même mode de détection en SCAN ont été utilisés. Le mode SCAN correspond au balayage de tous les ions caractéristiques m/z de 40 à 360amu avec une fréquence d'environ 11 amu/sec sur toute la durée de la séparation.

La figure 23 présente le chromatogramme du mélange modèle 1 analysé en GC-MS. Sur les 98 composés injectés, seulement 80 ont pu être identifiés tandis qu'en GCxGC, rappelons que 91 ont pu être identifiés. L'identification détaillée des composés est présentée en annexe 7.

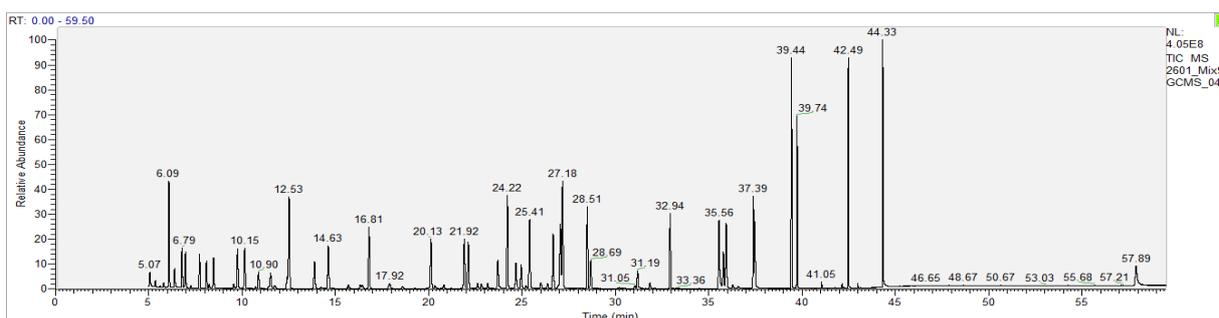


Figure 23 : Chromatogramme obtenu pour l'analyse du mélange modèle par GC-MS.

Les 11 composés identifiés en GCxGC-MS sont coélusés en GC-MS. Les différentes coélutions ainsi que les résolutions associées en GC-MS sont présentées dans le tableau 21. Au total 18 coélutions sont observées sur les 98 composés du mélange modèle. Ces composés sont soit partiellement confondus (résolution comprise entre 0,5 et 1), c'est-à-dire que les pics sont distincts mais se chevauchent ou totalement confondus (résolution inférieure à 0,5 et ligne non colorée dans le tableau), c'est-à-dire qu'un pic correspond à plusieurs composés.

Les résolutions en chromatographie en phase gazeuse sont déterminées entre deux pics généralement. Les temps de rétention du pic 1 (t_{R1}) et du pic 2 (t_{R2}) et les largeurs de pics (w) sont utilisés pour le calcul de la résolution :

$$R = 2 * \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_1 + w_2}$$

N°	Composés	Temps de rétention (min)	Largeur du pic (min)	Aire	Hauteur	Résolution
1	Héxaméthylidisiloxane/Fluorobenzène	6,1	0,1	3,9E+08	1,7E+08	0,7
	Fluorobenzène	6,1	0,05	1,1E+07	1,1E+07	
2	2-pentanone/Isooctane	6,4	0,2	7,8E+07	3,1E+07	0,2
	Isooctane	6,4	0,06	2,0E+07	1,1E+07	
3	2-éthylfuran/Trichloroéthène	6,8	0,17	2,0E+08	6,5E+07	NA*
4	Octane	11,5	0,07	8,4E+06	3,2E+06	0,6
5	Butanoate d'éthyle/Dibromochlorométhane	11,5	0,19	1,1E+08	2,5E+07	
6	Acétate de butyle	12,4	0,09	6,1E+07	1,9E+07	0,8
	Hexaméthylcyclotrisiloxane	12,5	0,17	6,1E+08	1,5E+08	
7	p-xylene	16,4	0,12	2,1E+07	5,1E+06	0,8
	m-xylene	16,5	0,17	2,4E+07	5,4E+06	
8	Isopropylbenzene	20,1	0,25	3,3E+08	8,0E+07	1,0
	1-bromo-4-fluorobenzène	20,4	0,21	1,9E+07	4,1E+06	
9	Camphène	21,9	0,24	3,3E+08	8,0E+07	0,9
	n-propylbenzene	22,1	0,21	3,0E+08	7,5E+07	
10	Phénol + autres composés	23,7	0,25	2,0E+08	4,6E+07	NA*
11	1-décène/1,3,5-triméthylbenzène	24,7	0,22	1,8E+08	4,1E+07	NA*
12	1,2-dichlorobenzène	27,1	0,13	4,0E+08	9,9E+07	0,9
13	Indane/Butylcyclohexane	27,2	0,16	6,8E+08	1,7E+08	
14	Décaméthyltetrasiloxane	28,5	0,18	4,3E+08	1,3E+08	1,0
	Trans-décaline	28,7	0,19	1,8E+08	4,6E+07	
15	Cis-décaline	31,2	0,16	1,2E+08	2,8E+07	0,8
	Nonanal	31,3	0,12	9,5E+06	2,4E+06	
16	Héxanoate de butyle	35,8	0,15	2,2E+08	5,9E+07	0,9
	Benzo(b)thiophène	35,9	0,19	4,4E+08	1,1E+08	
17	Dodécaméthylpentasiloxane	37,4	0,11	3,8E+08	1,5E+08	0,6
	Benzothiazole	37,5	0,14	3,5E+08	1,1E+08	
18	2-méthylnaphtalène/dodécaméthylcyclopentasiloxane	39,4	0,15	9,3E+08	3,7E+08	NA*

* coélution totale entre les pics (pas de séparation)

Tableau 21 : Résultats des coélutions obtenues en GC-MS pour le mélange modèle et leur résolution

La figure 24 présente le chromatogramme du mélange modèle 1 en GC-MS et en GCxGC-MS. La nature des coélutions est complexe mais la plupart des coélutions contiennent plusieurs composés de différentes familles.

Les coélutions, présentes en GC-MS, levées en GCxGC-MS sont entourées en rouge sur la figure 24. **Au total, sur les 18 coélutions identifiées en GC-MS, 15 coélutions sont séparées en GCxGC-MS.**

Ceci montre que la GCxGC permet une meilleure séparation des composés et donc une meilleure résolution des composés cibles.

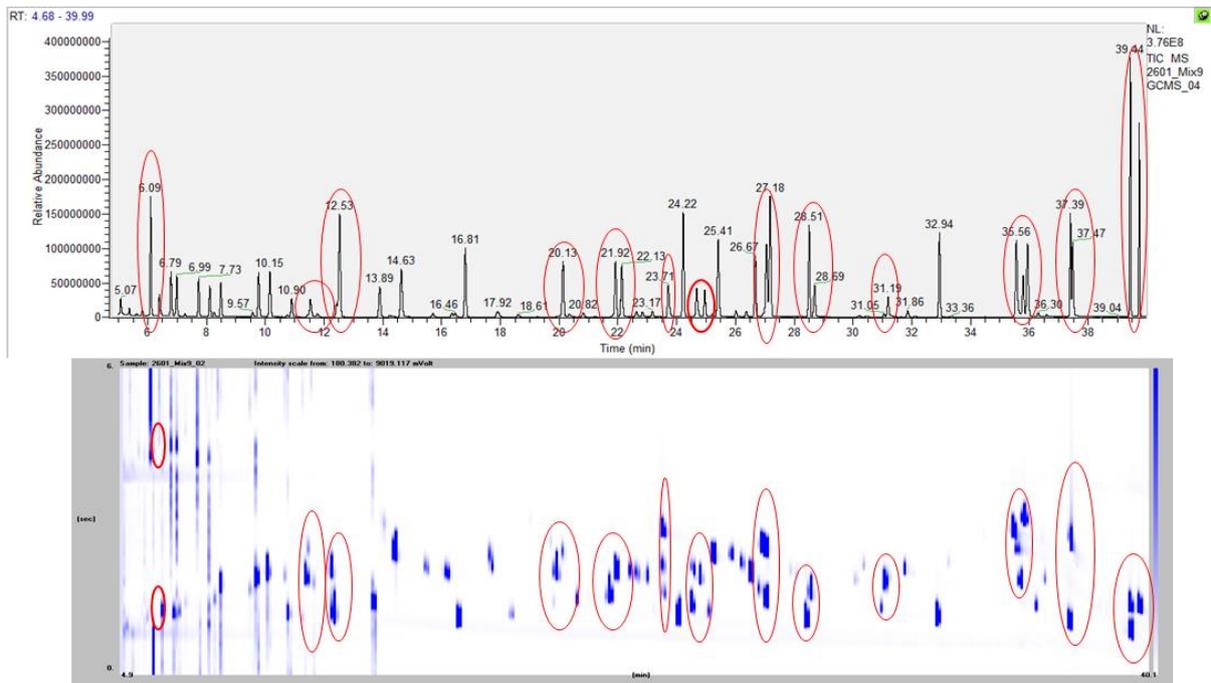


Figure 24 : Séparation en GCxGC-MS des coélutions présentes en GC-MS du mélange modèle 1

Un zoom du chromatogramme de 21 min à 38 min en GC-MS et en GCxGC-MS est effectué, et illustré par les figures 25 et 26.

- | | | | |
|-------------------------------------|------------------------------|------------------|------------------------|
| 1. D-Limonène / 1,2 dichlorobenzène | 2. Indane / Butylcyclohexane | 3. Naphtalène | 4. Héxanoate de butyle |
| 5. Benzo(b)thiophène | 6. Dodécaméthylpentasiloxane | 7. Benzothiazole | |

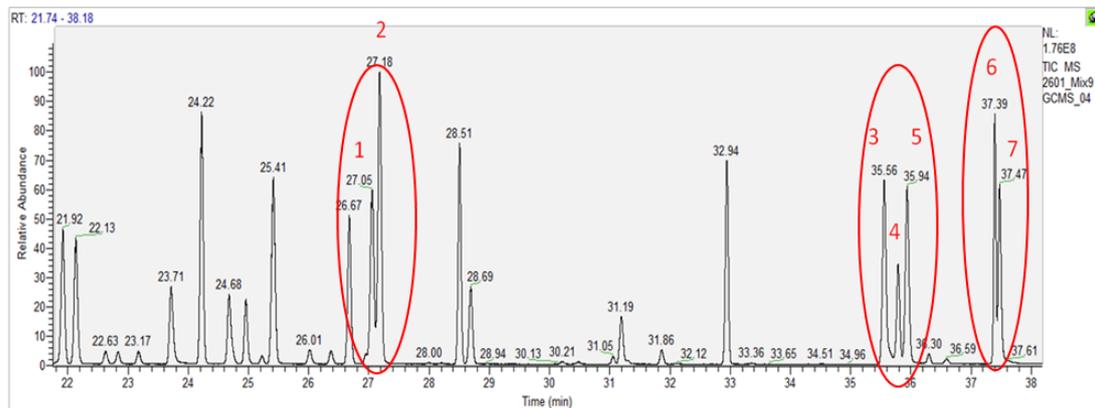


Figure 25 : Zoom du chromatogramme obtenu pour l'analyse du mélange modèle par GC-MS (21 à 38 min)

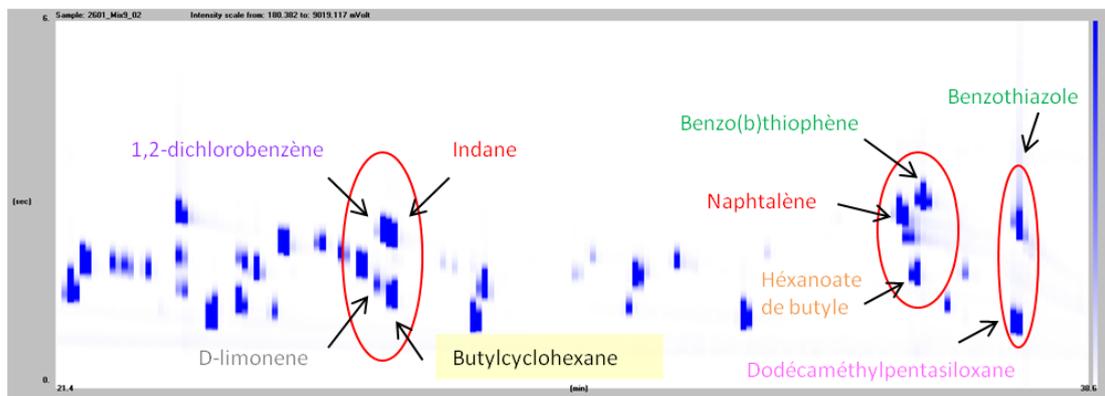


Figure 26 : Zoom du chromatogramme obtenu pour l'analyse du mélange modèle par GCxGC-MS (21 à 38 min)

D'après ces figures, les composés présents et coélus en GC-MS sont séparés en GCxGC-MS grâce à la seconde dimension (axe vertical). En effet, en GC-MS, la première coélution entourée correspond aux composés suivants : le 1,2-dichlorobenzène partiellement coélué avec l'indane, qui quant à lui est totalement coélué avec le butylcyclohexane. Les températures d'ébullition sont très proches ce qui confirme les coélutions : 180°C pour le 1,2-dichlorobenzène, 177°C pour l'indane et 180°C pour le butylcyclohexane. Les autres paires de composés coélus correspondent respectivement à l'héxanoate de butyle et au benzo(b)thiophène puis au dodécaméthylhexasiloxane et au benzothiazole. Les températures d'ébullition sont respectivement : 204°C, 221°C et 230°C et 224°C. Dans le cas de la seconde paire, ces températures sont très proches, ce qui explique que la résolution calculée entre le dodécaméthylcyclopentasiloxane et benzothiazole soit inférieure à 1 et que les pics soient partiellement coélus.

Ceci montre que la GCxGC permet d'éliminer plusieurs coélutions partielles et permet de gagner en résolution. Toutefois, quelques coélutions persistent en GCxGC-MS lorsque certains composés ont une température d'ébullition proche et une polarité similaire. En effet, dans notre configuration d'analyse, la seconde dimension sépare les composés selon la polarité. Par exemple, le m-xylène et le p-xylène ne sont pas plus séparés en GC-MS qu'en GCxGC-MS.

De plus, une coélution peut aussi entraîner une superposition des spectres de masse. Dans ce cas, il est plus compliqué d'identifier et de quantifier ces composés et il est possible de commettre des erreurs. Par exemple, la figure 27 représente un zoom de l'analyse GC-MS du mélange modèle 1 entre 22 et 25 min. Intéressons-nous à la coélution totale du phénol et d'autres composés au temps de rétention 23,7 min.

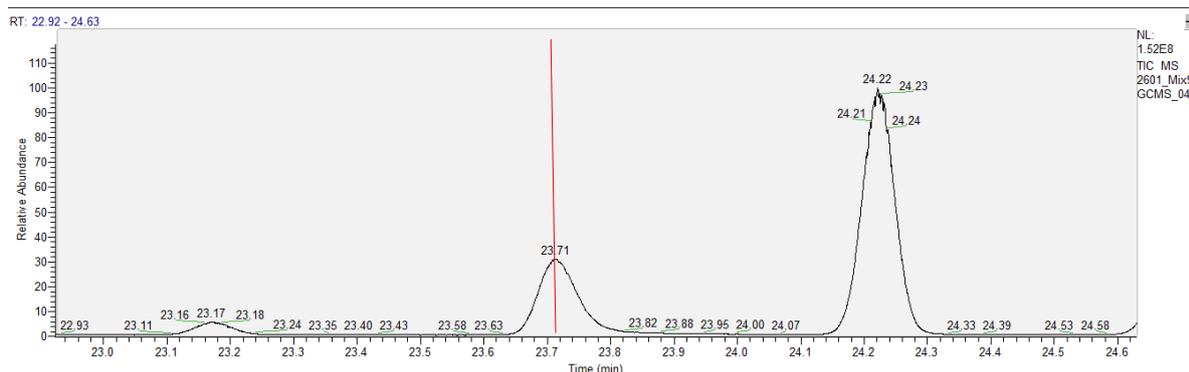


Figure 27 : Zoom du chromatogramme obtenu pour l'analyse du mélange modèle en GC-MS (22 à 25 min)

La figure 28 présente le spectre de masse en GC-MS au temps de rétention 23,7 min, symbolisé par un trait rouge sur la figure 27.

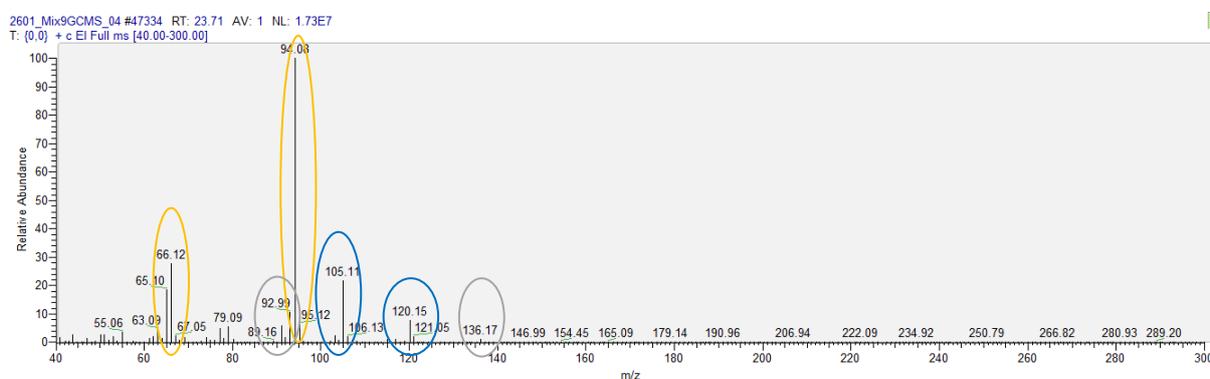


Figure 28 : Spectre de masse correspondant au temps de rétention 23,7 min de l'analyse par GC-MS du mélange modèle. Les ions caractéristiques du phénol (en jaune), du 1,2,3-triméthylbenzène (en bleu) et du beta-pinène (en gris) sont entourés.

Sur cette figure :

- Les m/z 94 et 66 proviennent du phénol (entourés en orange)
- Les m/z 105 et 120 correspondent au 1,2,3-triméthylbenzène (entourés en bleu)
- Les m/z 93 et 136 correspondent au bêta-pinène (entourés en gris).

Le chromatogramme en GCxGC-MS du mélange modèle aux alentours de 23,7 est illustré par la figure 29.

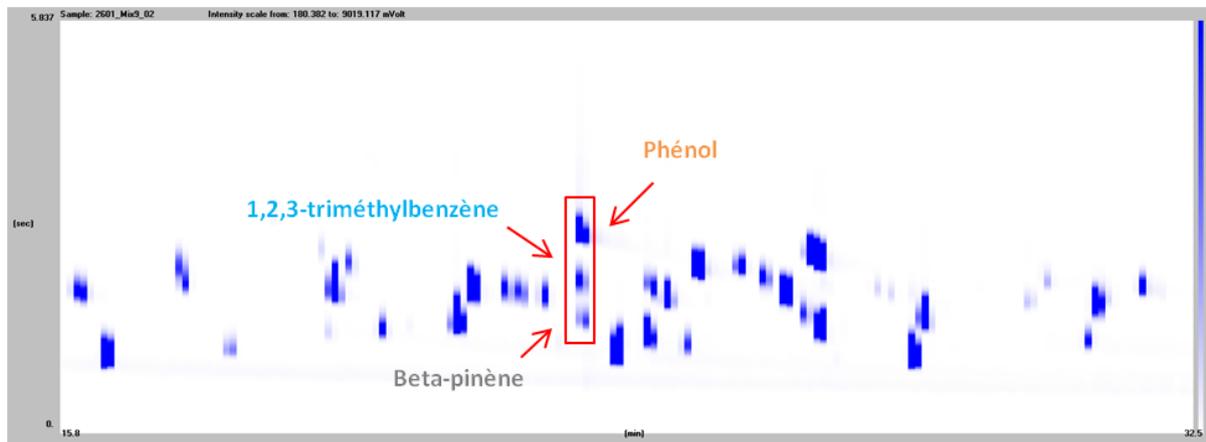


Figure 29 : Zoom du chromatogramme obtenu pour l'analyse du mélange modèle par GCxGC-MS (du plus haut au plus bas : phénol, 1,2,3-triméthylbenzène et beta-pinène)

Sur la figure 29, trois pics séparés sont retrouvés selon la deuxième dimension correspondant à ces trois composés : le phénol, le plus polaire est au-dessus des autres, le 1,2,3-triméthylbenzène et le beta-pinène. Les températures d'ébullition de ces composés sont respectivement de 182°C, 176°C et 167°C. Comme pour Omais [50], ces composés ayant des températures d'ébullition proches sont élués sur la même verticale, c'est-à-dire au même temps de rétention en première dimension.

En conclusion, les composés ayant des températures d'ébullition proches peuvent être coélus totalement en GC-MS et être séparés en GCxGC-MS. Il a été montré que c'est le cas pour le bêta-pinène, le 1,2,3-triméthylbenzène et le phénol qui sont confondus en un seul pic en GC-MS et séparés en 3 pics en GCxGC-MS. Ainsi, lescoélutions totales présentes en GC-MS sont toutes séparées grâce à la seconde dimension en GCxGC-MS.

La GCxGC-MS permet de gagner en résolution

- 80 % des coélutions sont levées grâce à la GCxGC-MS
- Tous les pics coélus totalement en GC-MS sont séparés en GCxGC-MS grâce à la seconde dimension (séparation selon la polarité des composés)

2. Développement de la méthode de prélèvement

a. Choix de la matrice adsorbante (XAD2 et Charcoal)

Pour déterminer la matrice adsorbante, nous avons tout d'abord comparé les blancs de chacune des matrices XAD2 et Charcoal. Pour cela, nous avons suivi la même méthode de traitement que pour les échantillons. Les premiers lits d'un tube XAD2 et d'un tube de Charcoal ont été extraits avec 50 mL du mélange de solvant (50% dichlorométhane / 50% acétone) puis ont été concentrés de 15 mL à 1 mL. Les blancs concentrés ont alors été analysés en GCxGC-MS.

Lors de l'analyse, aucune intégration n'est réalisée au-delà de 40 min car les composés identifiés proviennent de la colonne (bleeding ou ressuage de la colonne).

La figure 30 montre les chromatogrammes obtenus pour l'analyse des blancs des matrices XAD2 et Charcoal. Il s'avère que sur les blancs XAD2 au maximum 33 composés sont détectés tandis que les blancs de Charcoal jusqu'à 47 composés sont détectés. 4 composés du mélange modèle sont ainsi retrouvés dans le blanc XAD2 contre 12 dans le blanc de Charcoal. Ainsi, la matrice XAD2 présente moins de composés artéfacts liés à la matrice adsorbante.

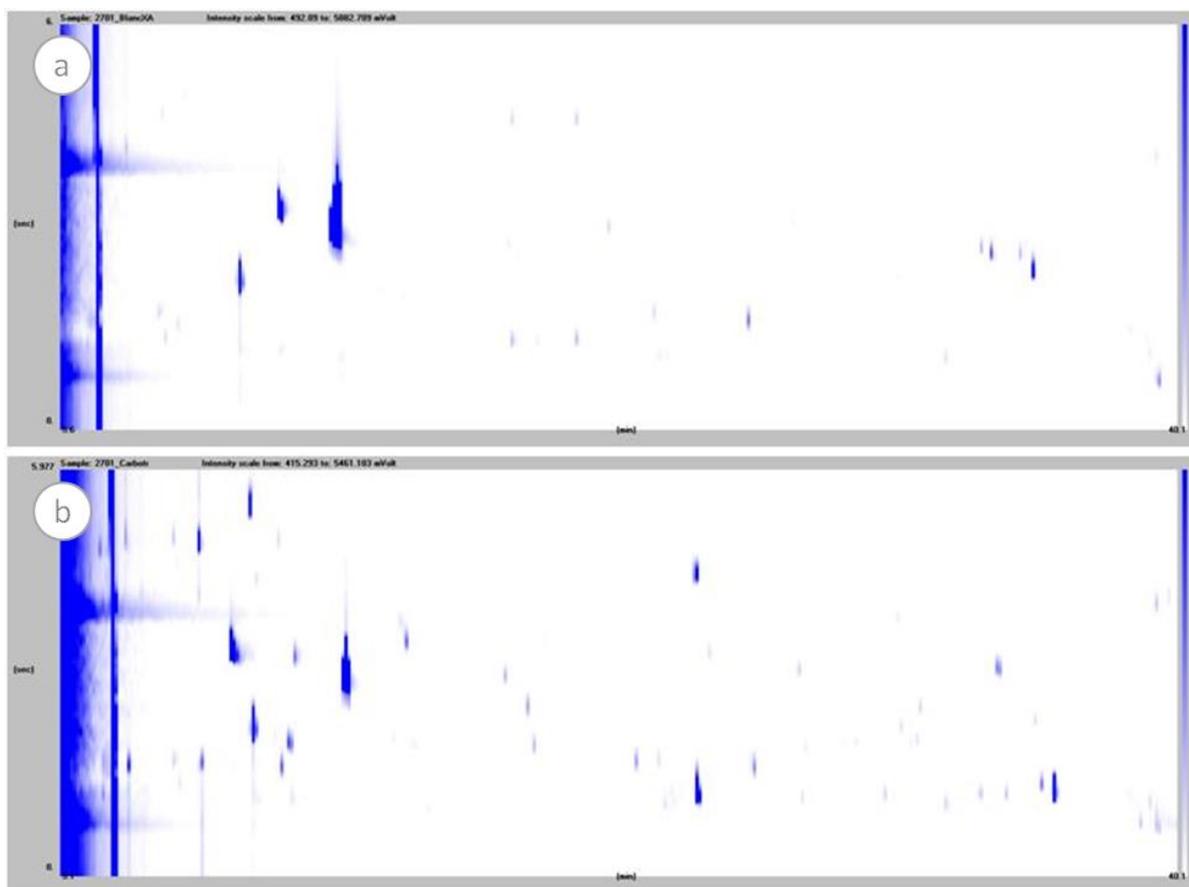


Figure 30: Chromatogramme obtenu pour l'analyse des blancs a) XAD2 et b) charbon actif

Pour pouvoir conclure, nous avons comparé l'analyse d'un même échantillon réel prélevé sur XAD2 et Charcoal dans les mêmes conditions. La figure 31 montre les analyses chromatographiques par GCxGC-MS du prélèvement de 1L de biogaz brut du site A (ISDND 1) respectivement a) sur XAD2 et b) sur Charcoal.

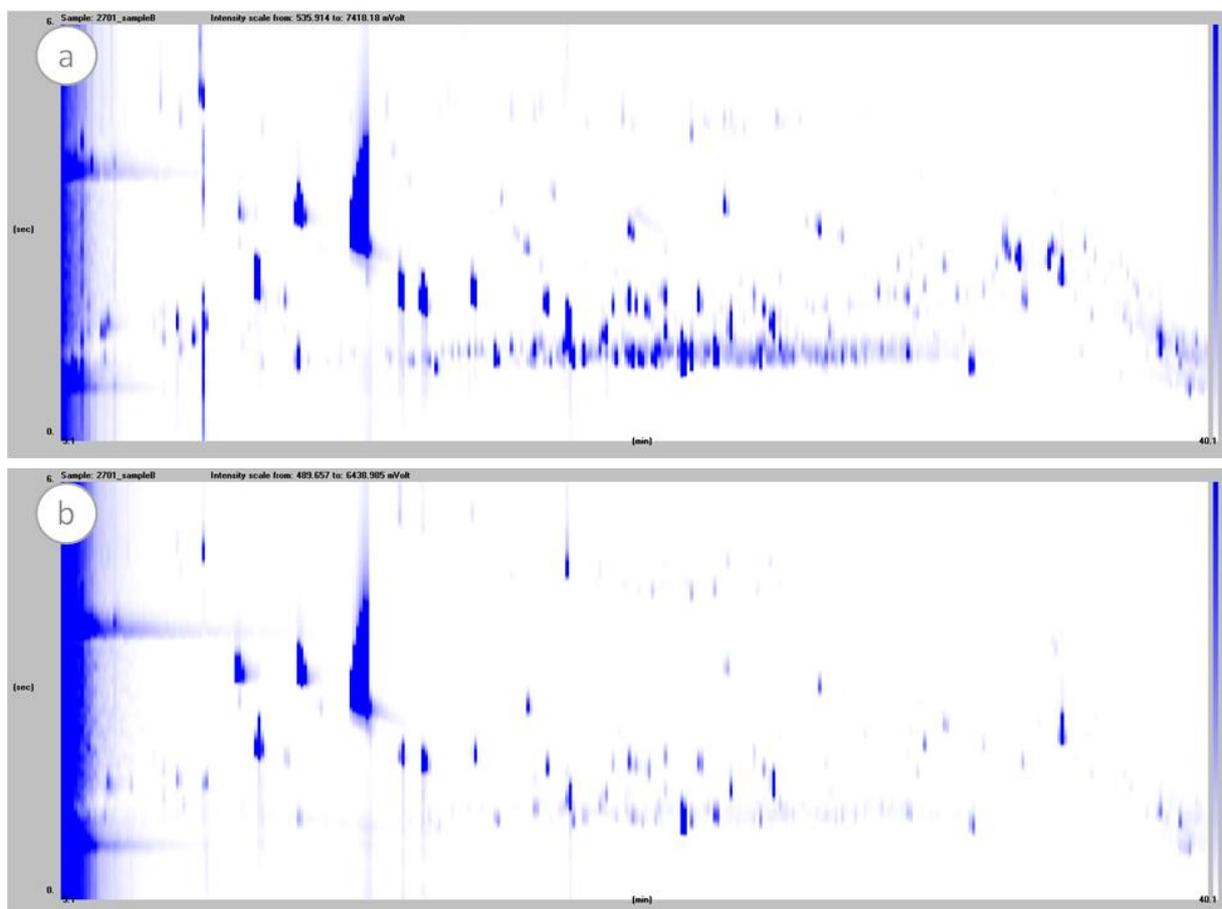


Figure 31 : Chromatogramme obtenus pour le biogaz brut d'ISDND 1 (1 L) prélevés sur a) XAD2 et b) charbon actif

Le tableau 22 résume le nombre de pics identifiés, détectés et le nombre de pics identifiés faisant partie du mélange modèle 1 pour les deux matrices adsorbantes : XAD-2 et Charcoal.

Type d'échantillon	Matrice adsorbante	Nombre de composés identifiés / nombre de pics détectés	Nb de composés du mélange modèle
Blanc « matrice adsorbante »	XAD-2	29/33	4
	Charcoal	35/49	12
Echantillon de biogaz brut d'ISDND 1	XAD-2	117/216	38
	Charcoal	68/98	29

Tableau 22 : Nombre de pics identifiés, pics détectés et nombre de pics identifiés faisant partie du mélange modèle 1

D'après la figure 31 et le tableau 22, le blanc « matrice » présente plus d'artéfacts pour le Charcoal que pour la résine XAD-2. Ces artéfacts sont également observés sur l'échantillon de biogaz brut, confirmant l'impact de la matrice adsorbante. L'échantillon prélevé sur XAD2 présente plus de composés que sur Charcoal que ce soit en détection ou en identification. 38 composés du mélange modèle sont retrouvés dans l'échantillon de biogaz brut prélevé par XAD2 contre 29 sur l'échantillon prélevé par charbon actif. L'intégralité de la chaîne « prélèvement + traitement de l'échantillon » montre une meilleure efficacité avec la matrice XAD2. Ceci s'explique par le fait que les deux matrices adsorbantes n'ont pas les mêmes sélectivités selon les familles des COVs. Il est également possible que le rendement d'extraction soit supérieur avec la matrice XAD2.

De plus, il est important de souligner qu'il n'y a pas de pics détectés sur l'analyse issue du prélèvement sur Charcoal qui ne soient pas détectés sur l'analyse issue du prélèvement sur XAD-2. **En conclusion, aussi bien de par la qualité du blanc que le nombre de composés identifiés, la matrice adsorbante retenue est la résine XAD2. Seuls les échantillons prélevés sur XAD2 seront considérés par la suite.**

b. Influence des volumes de prélèvement : comparaison des lits 2

La figure 32 montre les chromatogrammes obtenus pour l'analyse des lits 2 du blanc XAD2 et de l'échantillon de 1L de biogaz brut du site A (ISDND 1). La représentation des figures est faite de la même manière : l'intensité est fixée à 0,26 % et le background à 0,02 %.

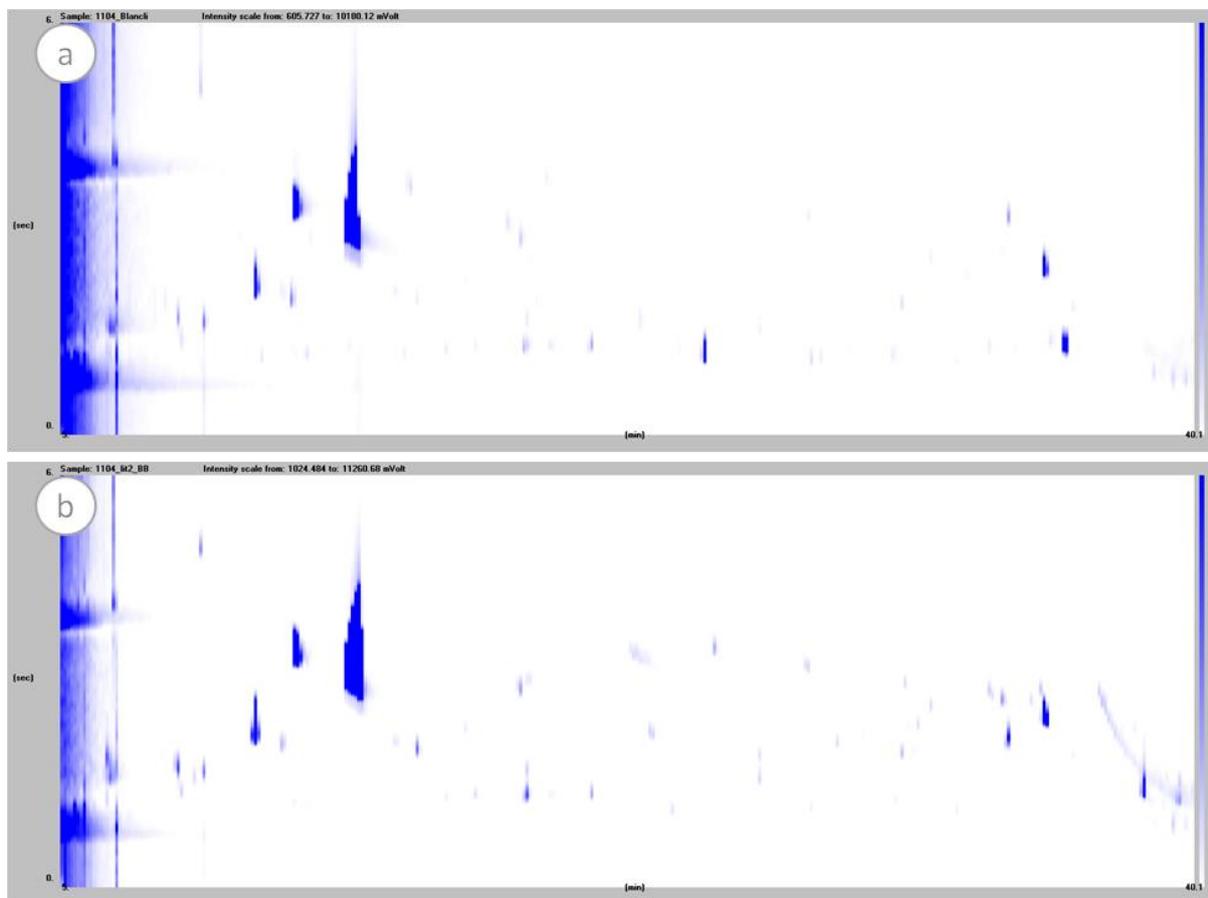


Figure 32 : Chromatogramme obtenu pour les lits 2 a) du blanc XAD2 et b) de l'échantillon de biogaz brut du site A prélevé sur XAD2

En comparant le lit 2 du blanc « matrice XAD2 » avec le lit 2 de l'échantillon de biogaz brut issu d'ISDND 1 prélevé sur XAD2 de la figure 32, il y a 43 % de similitude entre les pics. 48 pics ont été identifiés dans le blanc « matrice » contre 55 pour l'échantillon. Ces pics identifiés sont surtout des composés oxygénés. Il y a également 4 composés cibles du mélange modèle présents dans l'échantillon qui ne sont pas détectés dans le blanc « matrice » : le styrène, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décamméthylcyclohexasiloxane et le naphthalène.

De plus, d'après la norme NF EN ISO 16017, le volume de perçage est atteint quand la concentration de la vapeur d'analyte en sortie de tube (lit 2), ici les COVs, atteint 5% de la concentration d'essai appliquée en entrée (lit 1). Comparons alors les concentrations en COV dans le lit 1 et le lit 2 du même échantillon.

Concernant les composés cibles du mélange modèle 1 obtenus dans le lit 1 et le lit 2 pour l'échantillon de biogaz brut d'ISDND 1, il s'avère que 15 composés cibles du mélange modèle 1 sont contenus dans le lit 2 contre 38 dans le lit 1 de l'échantillon. Pour 23 composés, le volume de perçage n'a pas été atteint.

De plus, le tableau 23 reporte la concentration en COV contenue dans le lit 2 par rapport à celle retrouvée dans le lit 1.

	Aire GC2D de composé à 1 µg/mL dans le mélange modèle 2	Lit 1		Lit 2		% concentration COV du lit 2 par rapport au lit 1
		Aire du composé dans l'échantillon	Concentration du composé en mg/Nm ³ de gaz prélevé	Aire du composé dans l'échantillon	Concentration du composé en mg/Nm ³ de gaz prélevé	
Toluène	8,9E+06	1,0E+08	6,43	5,0E+06	0,27	4
Ethylbenzène	1,7E+07	3,0E+08	9,89	5,6E+06	0,16	2
Octaméthylcyclotetrasiloxane	1,9E+08	3,7E+08	1,11	4,9E+06	0,01	1
Undécane	1,3E+08	2,7E+07	0,12	3,7E+06	0,01	12
Décaméthylcyclopentasiloxane	1,4E+08	4,1E+07	0,17	3,6E+06	0,01	7
Dodécaméthylcyclohexasiloxane	1,4E+08	1,1E+07	0,05	7,9E+06	0,03	59

Tableau 23 : Concentration du lit 1 et lit 2 d'un même échantillon : biogaz brut du site A (1L)

Sur les 15 composés cibles du mélange modèle 2 retrouvés dans le lit 2, seulement 3 ont des teneurs de plus de 5% par rapport au lit 1, ce qui prouve que, dans l'ensemble, les composés n'ont pas percés et les prélèvements sont valides. Il semblerait toutefois que les siloxanes les plus lourds soient « perçants », il s'agit peut-être d'un relargage de composés de la colonne, elle-même constituée de silice greffée.

Remarque : Pour le dodécaméthylcyclohexasiloxane, il est possible que le calcul soit erroné du fait d'une erreur dans l'intégration du pic. En effet, puisqu'il est élué à peu près au même moment que l'apparition du « bleeding » sur le chromatogramme, il se peut que l'aire soit surestimée dans le lit 2.

En conclusion, le volume de prélèvement de 1 L est adapté pour cet échantillon de biogaz brut prélevé sur ISDND 1. Toutefois, ceci ne constitue qu'une première approche quant à l'optimisation des volumes de prélèvement car nous n'avons pas eu le temps de réaliser une étude complète sur ce paramètre. Il pourrait être intéressant d'analyser d'autres lits 2 d'autres échantillons afin de confirmer les volumes de prélèvements retenus pour une prochaine étude.

c. Choix du volume pour tous les échantillons

Pour l'interprétation de chaque échantillon, le volume de prélèvement doit être adapté. En effet, si ce volume est trop élevé, le tube peut avoir atteint son maximum de capacité d'adsorption (percée) et conduire à une quantification erronée des composés. Ainsi, pour chaque échantillon, deux volumes ont été prélevés puis analysés. Le volume permettant de détecter le plus de pics (et par la même occasion le plus de composés cibles) tout en minimisant la percée du tube a été retenu comme volume. Faute de temps, nous n'avons pas pu étudier plus en détails l'optimisation des volumes de prélèvement.

Le tableau 24 montre le nombre de pics détectés et identifiés puis le nombre de composés identifiés faisant partie du mélange modèle1 pour chaque échantillon. Les volumes choisis définitivement sont en gras.

D'après le tableau 24, les volumes choisis sont les plus grands volumes sauf pour les deux biogaz brut d'ISDND. En effet, dans ces 2 cas, le prélèvement de 2 L conduit à moins d'informations que celui d'1 L, probablement dû à l'accumulation des erreurs dans le prélèvement, le traitement de l'échantillon et l'analyse.

Site	Type d'échantillon	Type de matrice adsorbante	Volumes prélevés (L)	Nombre de pics détectés	Nombre de pics identifiés	Nombre de composés faisant partie du mélange modèle 1
A	Biogaz brut ISDND	XAD2	1	216	117	38
			2	97	Non interprétée	
	Biogaz traité ISDND	XAD2	10	141	84	32
			20	156	99	36
B	Biogaz brut ISDND	XAD2	1	112	65	19
			2	57	42	9
	Biogaz traité 1 (après oxydes) ISDND	XAD2	1	60	Non interprétée	
			5	103	70	21
	Biogaz traité 2 (après charbon actif) ISDND	XAD2	10	36	Non interprétée	
			20	119	81	27
C	Biogaz brut STEP avant séchage	XAD2	1	111	Non interprétée	
	Biogaz brut STEP après séchage	XAD2	1	64	42	13
			5	119	69	19
	Biogaz prétraité STEP (après charbon actif)	XAD2	10	53	Non interprétée	
			20	72	52	16
	Biométhane STEP (après membrane)	XAD2	10	56	Non interprétée	
20			95	58	17	
D	Biogaz issu de déchets agricoles	XAD2	1	40	34	4
			5	115	77	24
	Biométhane issu de déchets agricoles	XAD2	10	28	Non interprétée	
			20	43	35	4
E	Biométhane issu de déchets agricoles	XAD2	20	Non interprétée		

Tableau 24 : En gras est indiqué le choix du meilleur volume pour chaque échantillon

3. Evaluation des performances de la méthode séparative

a. Répétabilité de la méthode

Pour estimer la répétabilité de la méthode, nous avons étudié la similitude entre un échantillon et son réplicat.

Nous avons comparé deux analyses de blancs « matrice » XAD2, deux analyses des mélanges modèles 1 et 2 et deux analyses d'un échantillon. Les répétabilités obtenues sont les suivantes :

- 71 % de similitude entre les deux blancs « matrice » XAD2.
- 97 % de répétabilité pour l'ensemble des pics du chromatogramme du mélange modèle 1
- 66% de similitude entre l'échantillon de biogaz brut issu de déchets agricoles du site D et son duplicat
- 93% pour la répétabilité des aires du mélange modèle 2.

La technique et la méthode employée conduisent à des analyses et interprétations répétables.

b. Evaluation de la limite de détection

Lors de l'analyse du mélange modèle 2, les composés cibles sont tous à la même concentration de 1 µg/mL dans 50% acétone / 50% dichlorométhane. L'aire minimale détectée est $7,8 \times 10^6$ pour le toluène et l'aire maximale est de $2,0 \times 10^8$ pour l'octaméthylcyclotétrasiloxane. Le facteur de réponse d'un composé à l'autre varie donc d'un facteur 25.

Un pic est détecté si le rapport signal/bruit est au minimum de 3, ce qui correspond généralement à la limite de détection pour un chromatographe. L'aire associée à ce rapport pour chaque composé cible de l'analyse semi-quantitative est ensuite déterminée et plusieurs limites de détection sont estimées. Si 20 L de biogaz sont prélevés à 20°C avec une pression de 100 mbar, la concentration moyenne des COV cibles est comprise entre 1 ng/Nm³ pour l'octaméthylcyclotétrasiloxane et 9 ng/Nm³ pour le toluène, soit de l'ordre du ppt (ultra-traces).

c. Evaluation de la limite de semi-quantification

Généralement, un pic peut être quantifié si le rapport signal sur bruit est de 10. Dans cette étude, il s'agit seulement d'une estimation. Un rapport signal/bruit de 5 a été choisi et jugé satisfaisant. L'aire associée à ce rapport pour chaque composé cible de l'analyse semi-quantitative est ensuite déterminée et plusieurs limite de semi-quantification ont été estimées. Si 20 L de biogaz sont prélevés à 20°C avec une pression de 100 mbar, la concentration moyenne des COV cibles est comprise entre 1 ng/Nm³ pour l'octaméthylcyclotétrasiloxane et 14 ng/Nm³ pour le toluène.

d. Evaluation de la sensibilité par rapport à la GC-MS

Pour évaluer la sensibilité de la technique, le mélange modèle 2 a été injecté en GC-MS et en GCxGC-MS pour réaliser une analyse semi-quantitative. Les intégrations résultantes sont présentées dans le tableau 25. En GCxGC-MS, l'aire du pic correspond à la somme des aires de chaque fraction de pic modulé. La moyenne du rapport des aires entre GC-MS et GCxGC-MS est calculée pour deux réplicats.

Composés	Aire GC-MS	Aire GCxGC-MS (rep 1)	Rapport Aire GCxGC-MS (rep 1) / Aire GC-MS	Aire GCxGC-MS (rep 2)	Rapport Aire GCxGC-MS (rep 2) / Aire GC-MS
2-pentanone	1,60E+07	3,10E+07	2	4,40E+07	3
toluene	3,30E+06	7,80E+06	2	1,00E+07	3
2methylthiophene	1,80E+07	5,20E+07	3	7,90E+07	5
chlorobenzene	2,00E+07	1,30E+08	6	1,30E+08	7
ethylbenzene	3,20E+06	1,60E+07	5	1,80E+07	6
nonane	1,60E+07	9,80E+07	6	1,10E+08	7
1,1,2,2-tetrachloroethane	1,50E+06	1,00E+07	7	1,10E+07	7
a-pinene	2,10E+07	1,20E+08	6	9,10E+07	4
octaméthylcyclotétrasiloxane	3,00E+07	1,70E+08	6	2,00E+08	7
decane	1,80E+07	1,10E+08	6	1,30E+08	7
1,4-dichlorobenzene	2,10E+06	1,70E+07	8	1,70E+07	8
d-limonene	1,90E+07	1,20E+08	6	1,30E+08	7
trans-decaline	1,50E+07	8,30E+07	6	9,00E+07	6
undecane	1,80E+07	1,20E+08	7	1,30E+08	8
cis-decaline	9,30E+06	5,70E+07	6	6,20E+07	7
decaméthylcyclopentasiloxane	2,20E+07	1,30E+08	6	1,50E+08	7
dedecaméthylcyclohexasiloxane	2,10E+07	1,50E+08	8	1,30E+08	6
			6	Moyenne	6

Tableau 25 : Comparaison des aires obtenues pour les composés du mélange modèle 2 en GC-MS et en GCxGC-MS

En moyenne, l'aire détectée en GCxGC-MS est équivalente à 6 fois l'aire détectée en GC-MS pour l'ensemble des composés. La sensibilité est donc multipliée par 6 pour la chromatographie gazeuse bidimensionnelle par rapport à la chromatographie classique. Cette valeur est confirmée par Vendevue [51].

De plus, en comparant les rapports signal sur bruit obtenus en GC-MS et en GCxGC-MS, un rapport de 6 est obtenu. Ceci confirme le gain de la GCxGC-MS par rapport à la GC-MS pour l'analyse de composés à l'état de traces.

La GCxGC-MS est adaptée pour l'analyse d'échantillons complexes

- **Méthode analytique optimisée pour le mélange modèle et les échantillons : choix d'une matrice adsorbante, choix et validation du volume de prélèvements**
- **La sensibilité est multipliée par 6 par rapport à la GC-MS**
- **Limite de détection et de semi-quantification de l'ordre de 5 ng/Nm³, ce qui permet l'analyse au niveau du ppt (ultra-traces) d'un plus large nombre de composé que la GC-MS du fait de l'amélioration de la résolution et de la sensibilité**

V. Résultats et interprétation

Les résultats seront présentés en se focalisant sur les 98 composés cibles du mélange modèle 1 dans un premier temps. Pour ce qui est de l'interprétation ainsi que des calculs de teneurs en composés organiques volatils contenus dans les biogaz, nous nous sommes limités aux 21 composés cibles du mélange modèle 2 qui sont :

- 3 alcanes :
 - o nonane,
 - o décane,
 - o undécane

- 3 cycloalcanes :
 - o butylcyclohexane,
 - o trans-décaline,
 - o cis-décaline

- 3 terpènes :
 - o alpha-pinène,
 - o bêta-pinène,
 - o d-limonène

- 2 composés organo-oxygénés :
 - o phénol,
 - o 2-pentanone

- 3 composés organo-halogénés :
 - o chlorobenzène,
 - o 1,4-dichlorobenzène,
 - o 1,1,2,2-tétrachloroéthane

- 1 composé organo-soufré :
 - o 2-méthylthiophène

- 2 hydrocarbures monoaromatiques :
 - o toluène,
 - o éthylbenzène

- 1 hydrocarbure polyaromatique :
 - o Indane

- 3 siloxanes :
 - o l'octaméthylcyclotétrasiloxane,
 - o le décaméthylpentasiloxane
 - o le dodécaméthylcyclohexasiloxane

1. Analyse d'un échantillon réel : comparaison au mélange modèle 1

a. Analyse GCxGC-MS

Les figures 33 et 34 comparent visuellement un chromatogramme du mélange modèle 1 à celui d'un échantillon réel de biogaz brut du site A. De composés en commun sont observés (entourés en vert). 38 composés du mélange modèle 1 sont identifiés dans l'échantillon réel. Le choix du mélange modèle ainsi que la pertinence de la méthode analytique sont validés sur un échantillon réel.

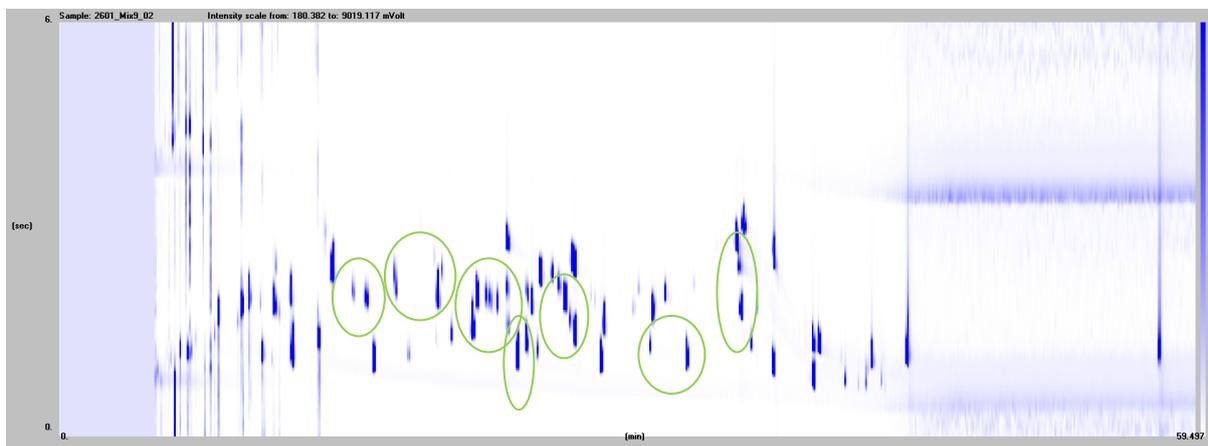


Figure 33 : Chromatogramme obtenu pour l'analyse du mélange modèle 1 par GCxGC-MS (composés cibles du mélange modèle entourés en vert)

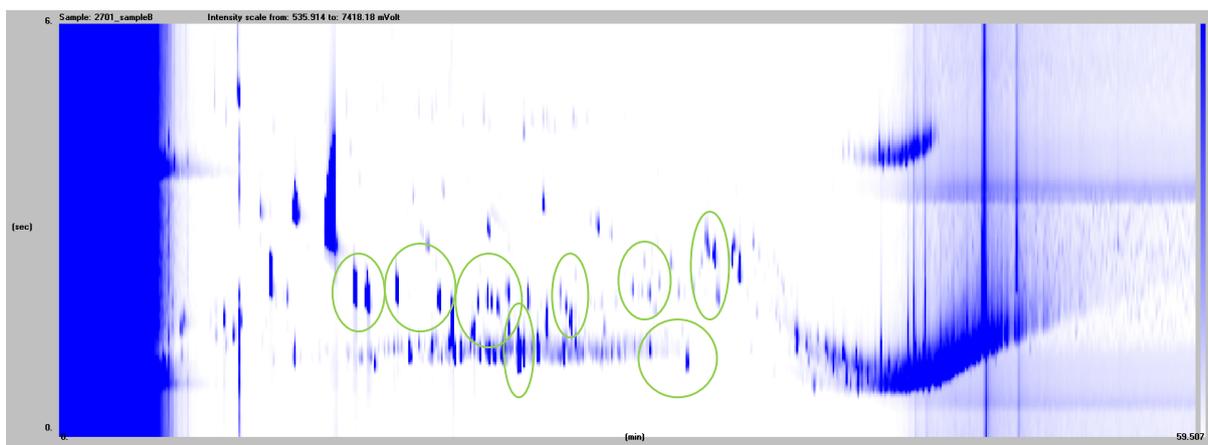


Figure 34 : Chromatogramme obtenu pour l'analyse du biogaz brut du site A par GCxGC-MS (composés cibles du mélange modèle entourés en vert)

b. Comparaison des analyses GC-MS et GCxGC-MS d'un échantillon réel

Une analyse en GC-MS et en GCxGC-MS de l'échantillon de biogaz brut issu de la première ISDND ont été réalisées. Les figures 35 et 36 montrent un zoom des chromatogrammes de l'analyse du biogaz brut du site A respectivement obtenus en GC-MS et en GCxGC-MS.

D'après ces deux figures, comme attendu, les nombreuses coélutions présentes en GC-MS peuvent être levées en GCxGC-MS (voir la partie entourée en rouge). Certaines coélutions correspondent à celles identifiées dans le mélange modèle1, validant une nouvelle fois le choix des composés. En effet, au temps de rétention de 23,7 min, le pic présent en GC-MS correspond à 3 pics en GCxGC-MS comme indiqué au §IV.1.c de la page 43. Ceci confirme le gain en pouvoir séparatif apporté par la GCxGC-MS par rapport à la GC-MS.

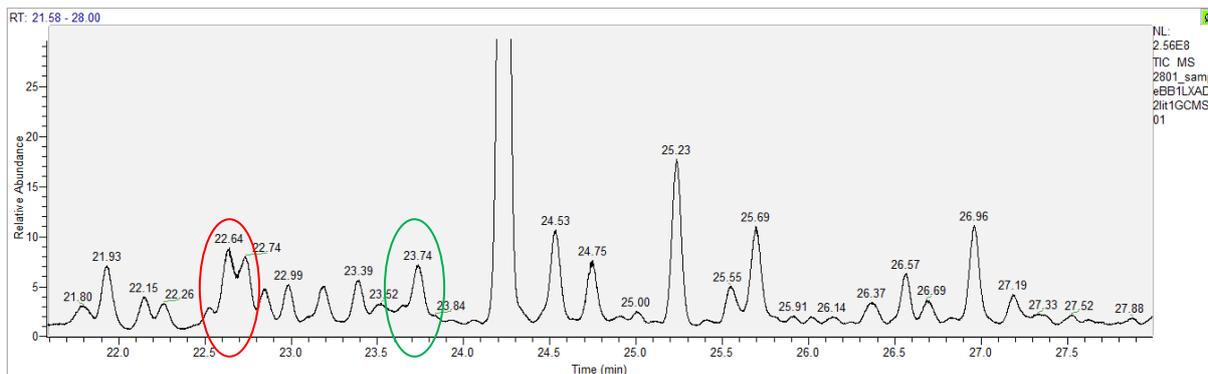


Figure 35 : Chromatogramme obtenu pour l'analyse du biogaz brut du site A par GC-MS (coélutions du benzaldéhyde, p- et m-éthyltoluène et 4-méthylnonane entourées en rouge et celle du beta-pinène et du 1,2,3-triméthylbenzène entourée en vert)

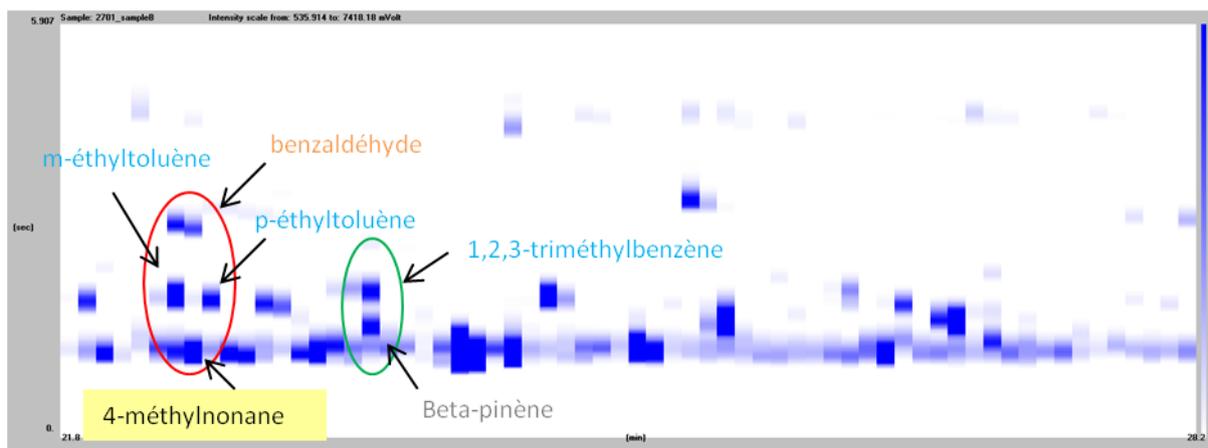


Figure 36 : Chromatogramme obtenu pour l'analyse du biogaz brut du site A par GCxGC-MS (séparation du benzaldéhyde et du 4-méthylnonane entourée en rouge et séparation du beta-pinène et du 1,2,3-triméthylbenzène entourée en vert)

Ainsi, la GCxGC permet d'augmenter les informations disponibles lors de l'analyse d'échantillons de biogaz ou biométhanés par rapport à une analyse par GC-MS. Ceci va permettre d'améliorer la caractérisation des échantillons et mieux comprendre l'impact des traitements sur la qualité des gaz dans le procédé.

2. Comparaison de la qualité des gaz par filière (ISDND, STEP et déchets agricoles)

a. Comparaison par nombre de composés

La figure 37 expose la comparaison du nombre de composés présents dans les biogaz d'ISDND, de STEP et de déchets agricoles pour un seuil de concentration de l'ordre du ng/Nm^3 . Les pics détectés et identifiés sont respectivement représentés par des barres foncées et des barres claires sur l'histogramme. Les gaz provenant des ISDNDs sont représentés en rouge, ceux de la STEP sont en bleu et ceux correspondants aux déchets agricoles sont en vert.

Comme la bibliographie l'a déjà montré, les biogaz d'ISDND présentent généralement plus de composés que les autres types de biogaz. Ceci est certainement dû à la diversité des types d'intrants en fonction des filières. La comparaison des deux ISDND donne la même conclusion. Ici, en comparant deux sites d'une même filière, celle du stockage de déchets non dangereux, la composition des biogaz est très diverse. Un des paramètres pouvant expliquer cette diversité peut être l'âge de l'ISDND.

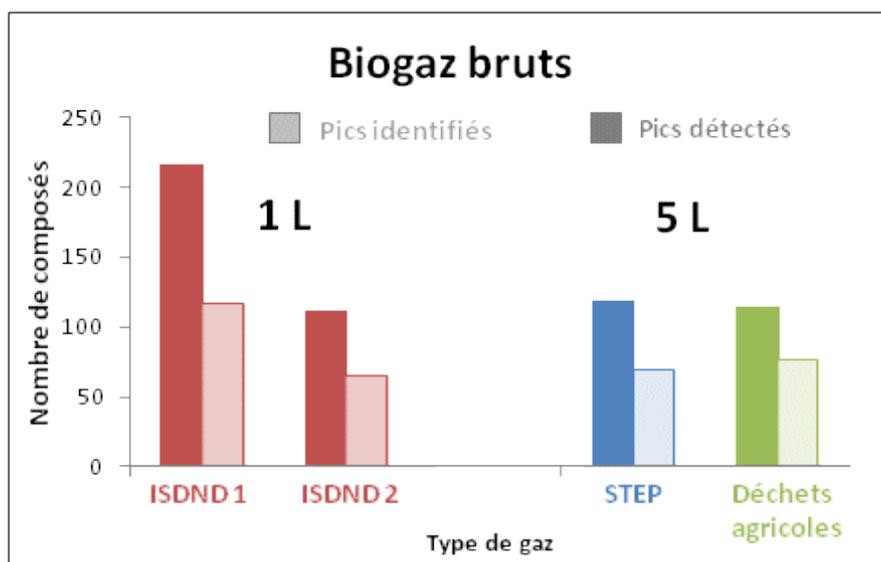


Figure 37 : Comparaison de l'analyse d'1 L de biogaz brut d'ISDND 1 (site A) et d'ISDND 2 (site B) et de l'analyse de 5 L de biogaz brut de STEP (site C) et de déchets agricoles (site D)

La figure 38 présente la comparaison du nombre de composés présents dans les biogaz traités d'ISDND et de STEP ainsi que les biométhanés de STEP et de déchets agricoles.

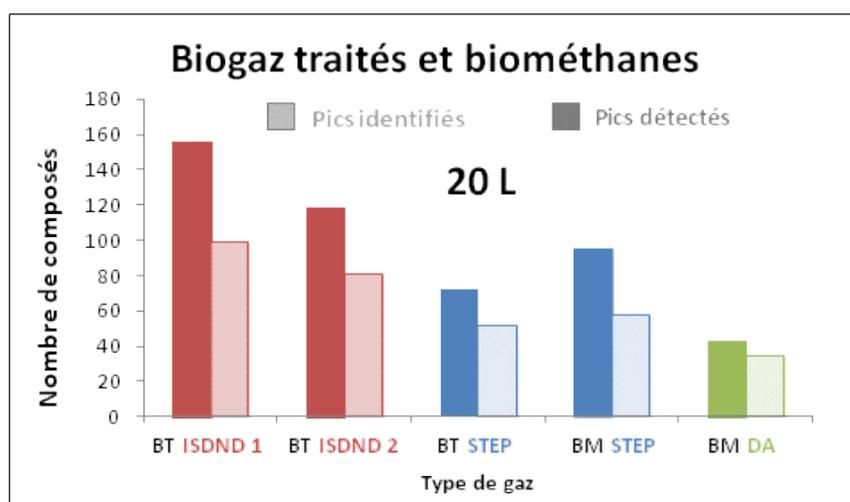


Figure 38 : Comparaison du nombre de composé lors de l'analyse de 20 L de biogaz traité d'ISDND 1, ISDND2, STEP et de biométhanés de STEP et de déchets agricoles

En comparant le nombre de composés pour les biogaz traités (seuil de concentration au ng/Nm^3), il semblerait que dans les biogaz d'ISDND analysés ici, il y ait plus de composés que dans le biogaz traité de STEP ou les biométhanés de STEP ou de déchets agricoles. Ceci est dû au fait que la qualité du gaz est fonction des intrants mais aussi de leurs conditions de valorisation. En effet, la qualité nécessaire pour un biogaz traité d'une ISDND valorisé par cogénération n'est pas la même que celle d'un biométhane injecté sur le réseau de gaz naturel. La comparaison des teneurs en COVs dans les biogaz traités d'ISDND et les biométhanés n'a pas de sens car correspondant à des gaz différents à des coûts de production différents. Le biométhane issu de déchets agricoles présente le moins de pics identifiés que les autres gaz étudiés, ce qui est confirmé par la littérature. Ceci était lié au fait que le biogaz brut contient également moins de composés.

b. Cartographie et comparaison des familles chimiques dominantes dans les biogaz bruts

Les chromatogrammes des biogaz bruts issus d'une installation de déchets non dangereux (site A), de boues de station d'épuration (site C) et de déchets agricoles (site D) sont représentés sur la figure 39. Les représentations sont à une échelle d'intensité de 0,26% et les volumes prélevés dans chaque cas sont précisés en haut à droite de chaque chromatogramme : 1 L pour l'ISDND 1 et 5 L pour la STEP et les déchets agricoles.

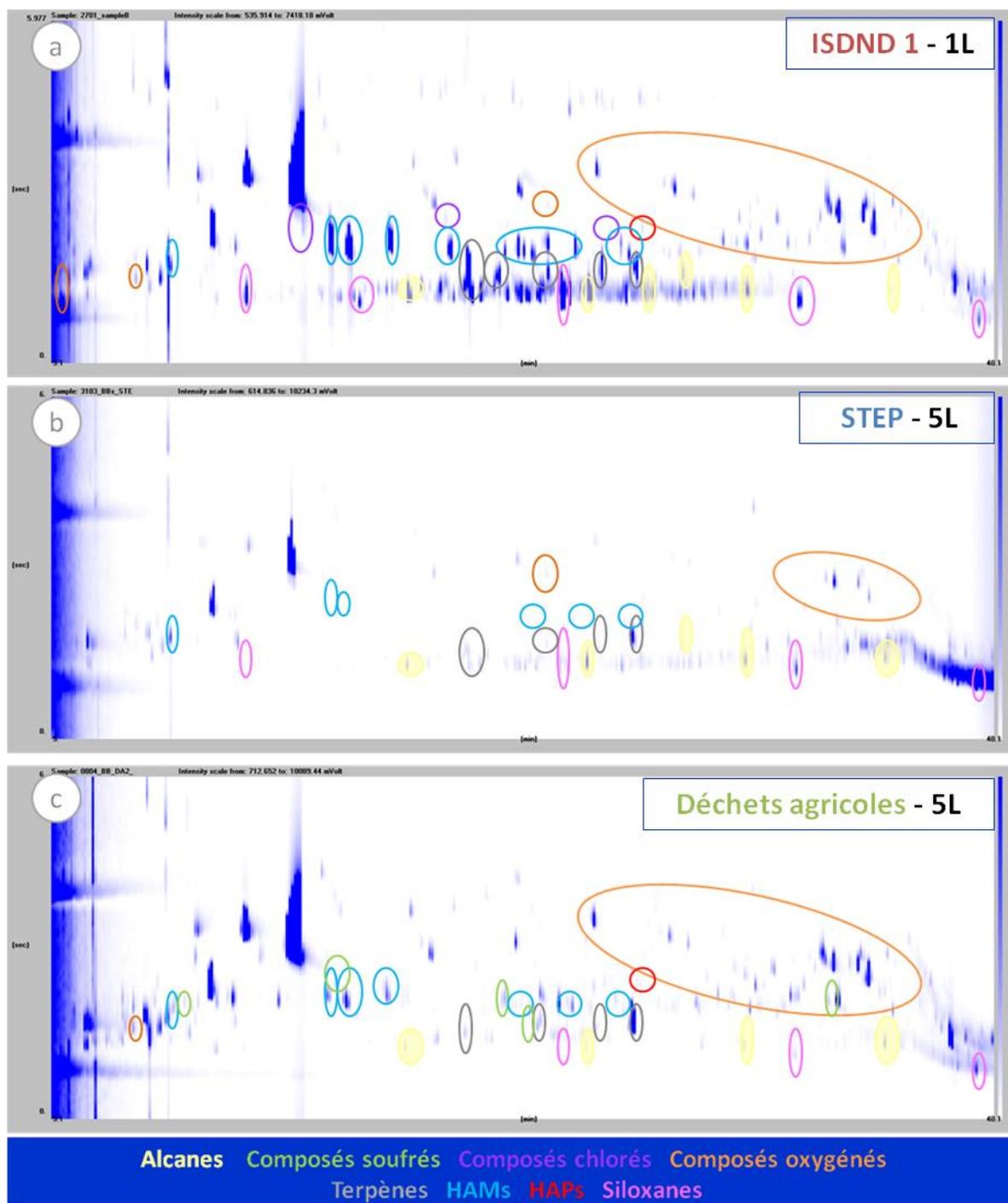


Figure 39 : Comparaison des chromatogrammes des biogaz brut de a) ISDND 1 (1 L) b) STEP (5 L) et c) Déchets agricoles (5 L)

Cette figure montre que les 3 biogaz sont principalement composés de composés organo-oxygénés (entourés en orange), d'hydrocarbures monoaromatiques (bleu), d'alcanes et cycloalcanes (jaune),

d'alcènes et de terpènes (gris) et de siloxanes (rose). Contrairement au biogaz d'ISDND, le biogaz de STEP analysé ici contient moins de composés oxygénés et aucun composé halogéné n'a été détecté. Enfin, le biogaz issu de déchets agricoles est majoritairement composé d'oxygénés mais aussi de composés soufrés (vert).

La GCxGC-MS permet donc d'avoir une cartographie par familles des échantillons en une seule analyse.

La figure 40 montre le nombre de composés par familles chimiques contenus dans les biogaz bruts d'ISDND 1, d'ISDND 2, de STEP et de déchets agricoles.

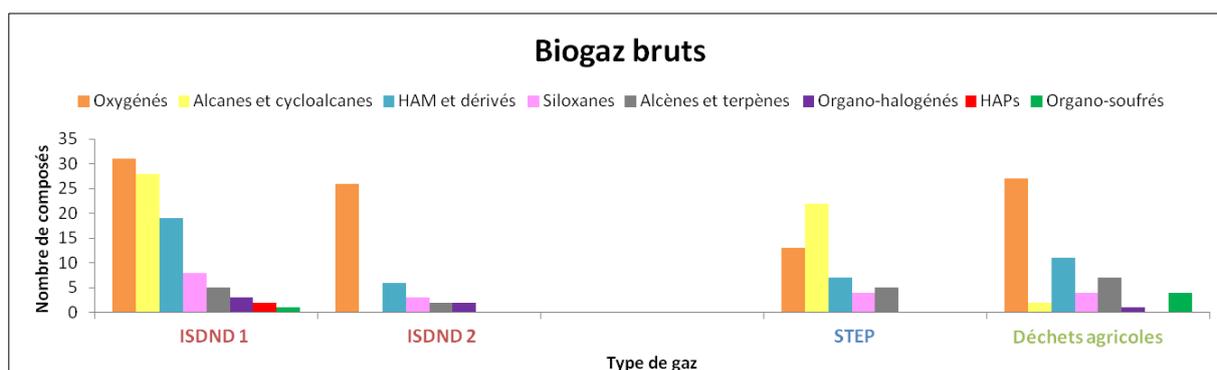


Figure 40 : Nombre de composés par familles contenus dans les biogaz bruts d'ISDND1, d'ISDND2, de STEP et de déchets agricoles

Tout d'abord, les familles chimiques dominantes peuvent être différentes sur deux sites d'une même filière. Ici, le biogaz brut de l'ISDND 1 présente plus de composés de la famille des alcanes et cycloalcanes que celui de l'ISDND 2.

Remarque : ceci peut être dû au prélèvement puisque pour l'ISDND 2, le gaz était en légère dépression et il a fallu utiliser une pompe, ou à la composition des enfouis, ou encore à l'âge de la décharge. Les résultats sur cet échantillon sont indicatifs.

La figure 40 confirme les conclusions précédentes. Des organo-oxygénés, des hydrocarbures monoaromatiques, des alcènes, des terpènes et des siloxanes sont identifiés quel que soit le biogaz étudié. Plus spécifiquement pour les biogaz bruts étudiés, ceux de l'ISDND et de la STEP présentent de nombreux alcanes et cycloalcanes en complément de toutes les familles citées précédemment. Ces composés sont moins présents dans le biogaz brut issu de la digestion anaérobie de déchets agricoles, ce qui avait déjà été prouvé par la bibliographie et par la cartographie. Pour l'ISDND 1, le biogaz brut contient également des hydrocarbures polyaromatiques et des organo-halogénés par rapport à celui de la STEP. Enfin, le biogaz brut issu de déchets agricoles étudié compte plus d'organo-soufrés que les autres biogaz. Ces différences entre familles dominantes présentes dans les biogaz bruts sont dues à la typologie des déchets (leur état de dégradation, leurs diversités - compositions et origines). Pour une autre STEP ou d'autres déchets agricoles, d'autres familles de composés pourraient être prédominantes de la même manière que pour les 2 ISDND caractérisées dans cette étude.

Pour l'ensemble des biogaz traités analysés ici, il semblerait que l'ensemble des composés (alcanes, composés organo-soufrés, organo-chlorés, etc.) ait été éliminé grâce aux traitements et plus précisément grâce à la filtration sur charbon actif.

Cependant, nous ne pouvons pas déterminer exactement l'influence du charbon actif sur les types de familles chimiques restants dans les biogaz traités et biométhanés puisque le traitement dépend de la charge polluante en entrée (COVs totaux). La filtration sur charbon actif peut avoir différentes conséquences en fonction des intrants du procédé de fabrication du biogaz.

De plus, l'influence de l'âge du procédé de traitement et l'évolution de ses performances dans le temps ne sont pas connus mais peuvent conduire à une modification de la qualité du gaz en aval. Une série d'analyses pourraient être réalisées par GCxGC-MS afin d'étudier ces potentielles variations dans le temps (étude long terme > 1 an).

c. Analyse semi-quantitative des composés cibles dans les biogaz bruts

La figure 41 montre les teneurs des COVs ayant des concentrations supérieures à 1 mg/Nm³ dans le biogaz brut d'ISDND 1.

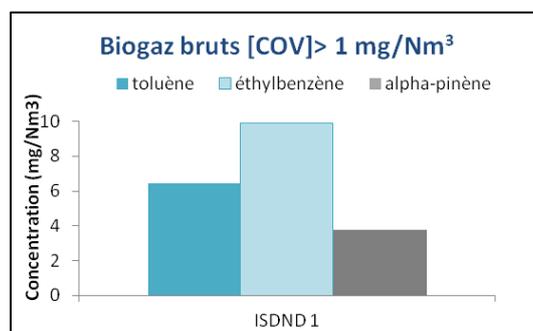


Figure 41 : Concentration des COVs ciblés ayant une teneur supérieure à 1 mg/Nm³ dans un biogaz brut d'ISDND

D'après cette figure et pour ce biogaz brut issu d'ISDND, la teneur en composés monoaromatiques est plus importante que les autres composés ciblés. En effet, les teneurs en toluène et en éthylbenzène avoisinent respectivement les 6 mg/Nm³ et 10 mg/Nm³ dans ce biogaz brut d'ISDND. La concentration en alpha-pinène est, dans ce cas, égale à 4 mg/Nm³. Pour tous les autres composés retrouvés dans les biogaz bruts dont les teneurs sont inférieures à 1 mg/Nm³, un histogramme des concentrations est présenté sur la figure 42.

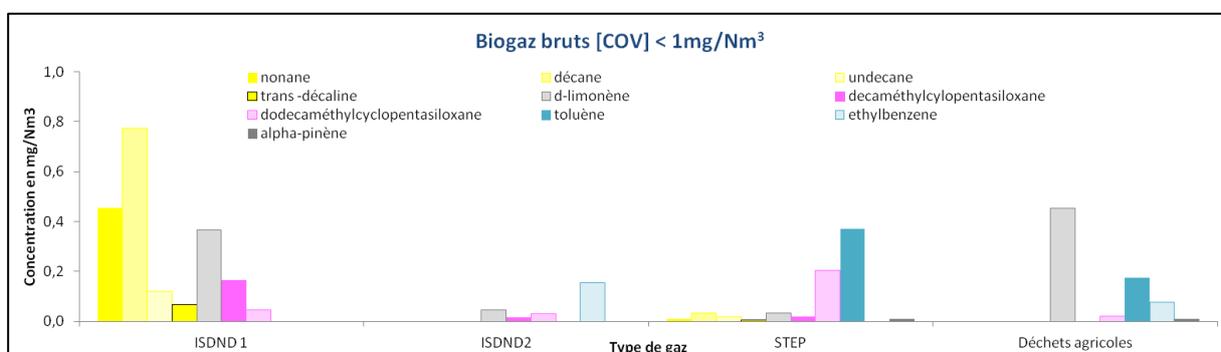


Figure 42 : Concentrations des COVs ciblés ayant une teneur inférieure à 1 mg/Nm³ dans les biogaz bruts de l'ISDND 1, de l'ISDND 2, de la STEP et des déchets agricoles étudiés ici

D'après la figure 42, les alcanes et cycloalcanes ont une teneur plus importante dans le biogaz brut issu de l'ISDND 1 que dans celui de la STEP étudiée. Pour ce qui est des hydrocarbures mono-aromatiques, il semblerait que le toluène soit plus concentré dans le biogaz brut de STEP et de déchets agricoles que dans les biogaz bruts de ces ISDND. C'est le contraire pour l'éthylbenzène. Pour ce qui est du d-limonène, sa concentration est équivalente à 0,4 mg/Nm³ pour les biogaz bruts issus de l'ISDND du site A et des déchets agricoles. Les siloxanes sont également présents dans tous les biogaz mais quantifiés au maximum dans le biogaz d'ISDND 1 à une teneur de l'ordre de 0,2 mg/Nm³ pour le D6.

Remarque : Pour les siloxanes, la matrice adsorbante utilisée pour le prélèvement ne permet pas de garantir une mesure quantitative. La concentration est un ordre de grandeur, donné à titre indicatif.

L'étude des biogaz par GCxGC-MS a permis :

- **Caractérisation fine des échantillons :** nombre de composés identifiés par filière, nombre de composés par famille chimique, teneurs en COVs dans les biogaz bruts
- **Cartographie des biogaz brut par famille :**
 - Pour les biogaz issus d'ISDND, de STEP et de déchets agricoles : organo-oxygénés, hydrocarbures mono-aromatiques, alcènes et terpènes, siloxanes,
 - Plus spécifiquement, pour les sites étudiés :
 - ISDND et STEP : alcanes et cycloalcanes
 - ISDND : organo-halogénés et hydrocarbures polyaromatiques
 - Déchets agricoles : organo-soufrés

3. Variation de la composition : influence des procédés de traitement

a. ISDND 1 : Biogaz brut et biogaz traité

La figure 43 montre les chromatogrammes du biogaz brut et du biogaz traité d'ISDND 1 (site A) pour un même volume théorique prélevé. Les pourcentages d'intensité ont été choisis de telle manière à avoir des images comparables sur lesquelles l'intensité est similaire si le volume de gaz prélevé théorique est le même pour les deux gaz. En effet, le pourcentage d'intensité du biogaz traité est 20 fois équivalent à celui du biogaz brut puisque les volumes réellement prélevés sont de 1 L et 20 L respectivement pour le biogaz brut et pour le biogaz traité. Le traitement consiste en une filtration sur charbon actif.

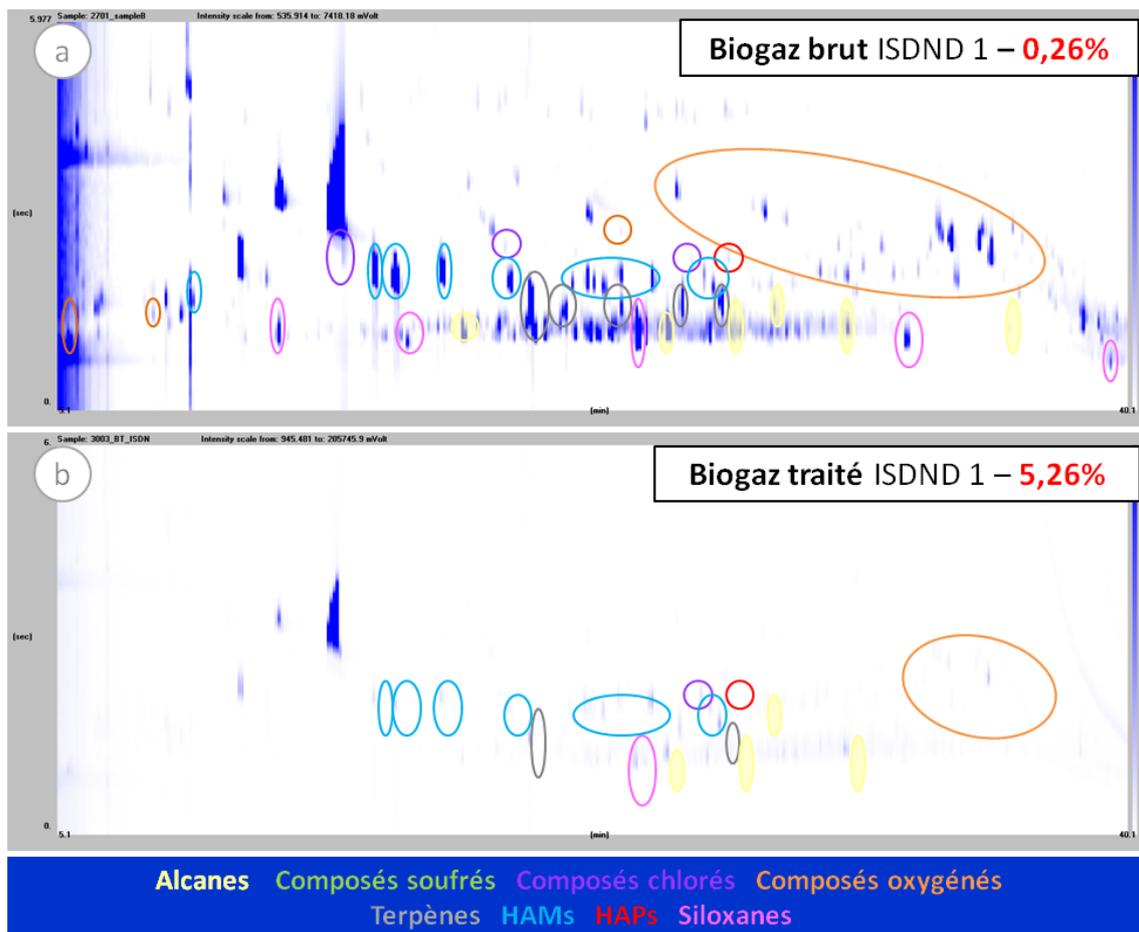


Figure 43 : Chromatogrammes a) du biogaz brut du site A - 0,26 % et b) du biogaz traité du site A (ISDND 1) - 5,26 %

D'après ces figures, les chromatogrammes montrent que le traitement par filtration charbon actif est efficace pour la plupart des composés et plus particulièrement pour les composés organo-oxygénés, organo-halogénés et les siloxanes.

La figure 44 montre le chromatogramme du biogaz traité du site A en GCxGC-MS, avec une intensité de 0,26 %.

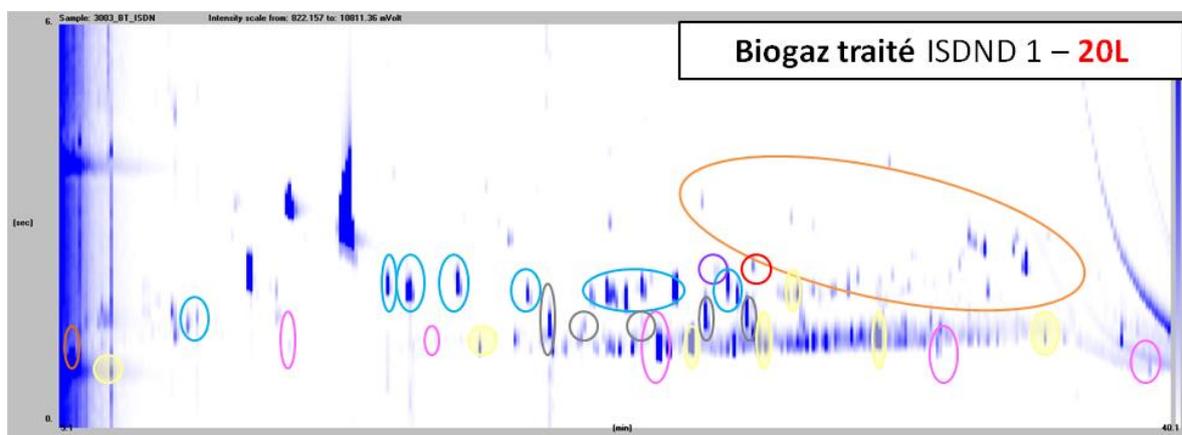


Figure 44 : Chromatogramme du biogaz traité du site A ISDND 1 - 0,26% d'intensité

D'après cette figure, il s'avère que les composés détectés après traitement peuvent tout de même être identifiés par la GCxGC-MS même si leur teneur est de l'ordre de quelques ng/Nm³.

Une analyse semi-quantitative grâce via un étalonnage à un point forcé par l'origine a été réalisée sur les 21 composés cibles. Les résultats sont présentés dans le tableau 26. Dans le biogaz traité, certains composés ne sont plus détectés (N.D), d'autres sont en dessous de la limite de quantification (<LOQ). Dans ce cas, le taux d'abattement est considéré égal à 100%.

Les concentrations estimées montrent que le traitement s'avère efficace. Les valeurs pour le biogaz traité sont exprimées en ng/Nm³, ce qui correspond à des niveaux ultra-traces. Parmi les composés ciblés, les taux d'abattement sont supérieurs à 75% et en moyenne supérieurs à 90%. En effet, sur 19 composés, 15 composés ont un abattement supérieur à 90% : l'éthylbenzène, le nonane, l'alpha-pinène, le beta-pinène, le décane, l'octaméthylcyclotérasiloxane, le d-limonène et le butylcyclohexane.

Remarque : Pour l'undecane, l'abattement est estimé à 77 %. Or, le prélèvement pour le biogaz brut de l'ISDND1 n'est pas valide car ce composé a percé. Ceci signifie que la concentration obtenue sur l'analyse de cet échantillon est sous-estimée et donc qu'il est possible que l'abattement le soit également.

	Aire GC2D des composés à 1 µg/mL dans le mélange modèle 2	Biogaz brut 1 L		Biogaz traité 20 L		Abattement (%)
		Aire du composé dans l'échantillon	Concentration des composés en µg/Nm ³ de gaz prélevé	Aire du composé dans l'échantillon	Concentration des composés en ng/Nm ³ de gaz prélevé	
2-pentanone	3,8E+07	NA	<LOQ	NA	N.D	100
Toluène	8,9E+06	1,0E+08	6,43	8,7E+06	23	100
Chlorobenzène	1,3E+08	2,1E+06	0,01	NA	N.D	100
Ethylbenzène	1,7E+07	3,0E+08	9,89	5,9E+07	80	99
Nonane	1,0E+08	8,4E+07	0,45	2,8E+07	6	99
1,1,2,2-tétrachloroéthane	1,1E+07	3,0E+06	0,16	NA	N.D	100
Alpha-pinène	1,0E+08	6,9E+08	3,75	1,1E+08	24	99
Béta-pinène	1,2E+08	2,3E+07	0,11	9,5E+06	2	98
Phénol	7,2E+07	NA	<LOQ	NA	N.D	NA
Octaméthylcyclotétrasiloxane	1,9E+08	3,7E+08	1,11	1,8E+08	23	98
Décane	1,2E+08	1,6E+08	0,77	1,8E+08	35	95
1,4-Dichlorobenzène	1,7E+07	2,3E+06	0,08	1,0E+07	14	82
D-limonène	1,2E+08	7,9E+07	0,36	1,3E+08	25	93
Butylcyclohexane	1,4E+08	2,2E+07	0,09	3,3E+07	5	94
Indane	1,6E+08	3,3E+06	0,01	1,6E+07	2	80
Trans-décaline	8,7E+07	1,0E+07	0,07	4,4E+07	12	83
Undécane	1,3E+08	2,7E+07	0,12	1,5E+08	28	77
Décaméthylcyclopentasiloxane	1,4E+08	4,1E+07	0,17	2,1E+05	<LOQ	100
Dodécaméthylcyclohexasiloxane	1,4E+08	1,1E+07	0,05	2,5E+06	<LOQ	100
Moyenne						95

Tableau 26 : Teneurs des COVs ciblés et abattement de ces teneurs pour l'échantillon de biogaz brut (prélèvement 1L) et de biogaz traité (prélèvement 20L) de l'ISDND 1 (site A). Les concentrations du biogaz brut sont exprimées en µg/Nm³ tandis que les concentrations du biogaz traité sont exprimées en ng/Nm³.

La moyenne de l'abattement du procédé de traitement correspondant à la filtration sur charbon actif pour tous les composés ciblés est de 95%. Ceci confirme l'efficacité des systèmes d'épuration mis en place. Dans le cas présenté ci-dessus, il semblerait que l'action du traitement se fasse surtout sur l'élimination des siloxanes, des terpènes et des composés organo-chlorés.

b. ISDND 2 : Biogaz brut et biogaz traité par oxydes de fer

La figure 45 montre les chromatogrammes du biogaz brut et du biogaz traité 1 d'ISDND 2 (site A) comparés pour un même volume théorique prélevé. Le traitement consiste en une adsorption sur des oxydes de fer. Il est généralement employé pour éliminer l'H₂S présent dans le biogaz brut et non pour les composés organiques volatils. En effet, le pourcentage d'intensité du biogaz traité par oxydes de fer est égal à 5 fois celui du biogaz brut puisque les volumes réellement prélevés sont de 1 L et 5 L respectivement pour ce biogaz brut et pour ce biogaz traité.

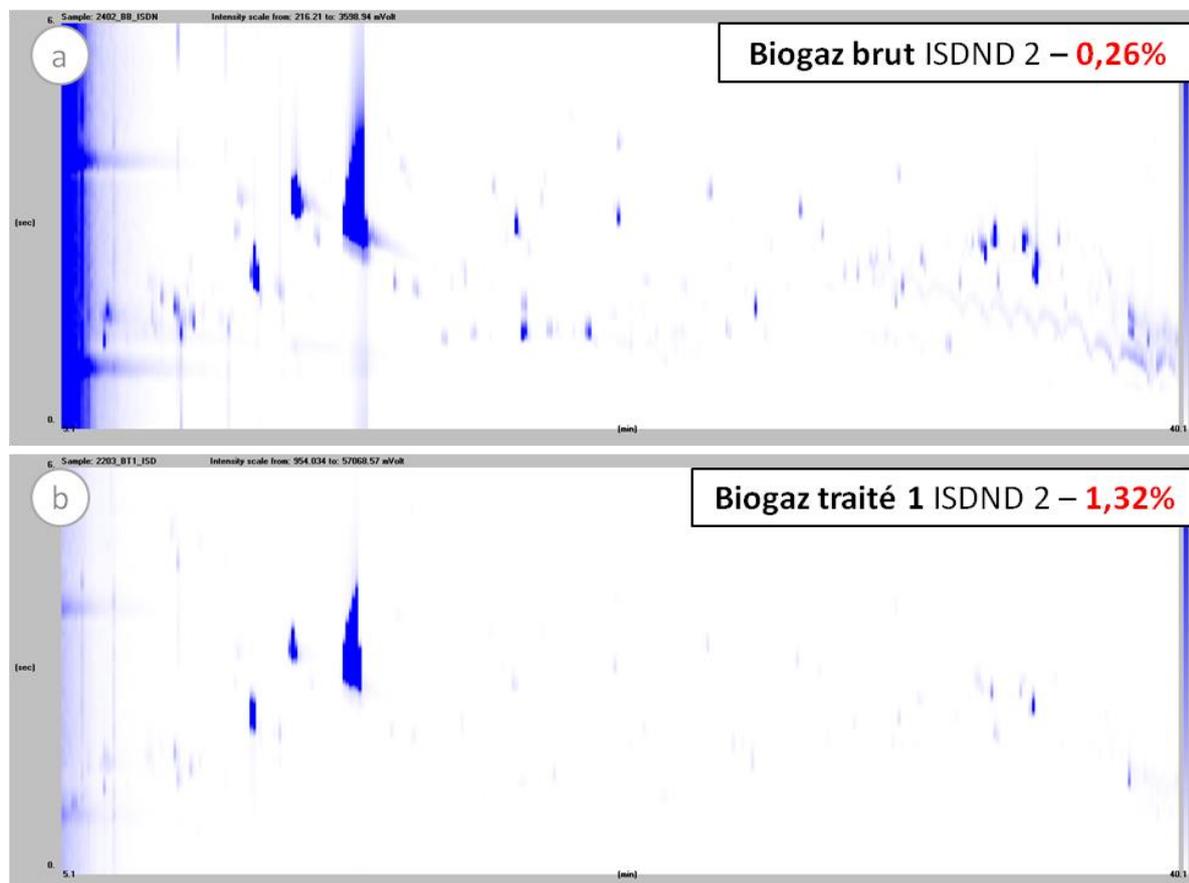


Figure 45 : Chromatogrammes a) du biogaz brut du site B (ISDND 2) - 0,26 % d'intensité et b) du biogaz traité par oxydes du site B (ISDND 2) - 1,32%

Comme précédemment, les chromatogrammes donnent une idée de l'abattement de la teneur des composés organiques volatils. Concernant l'étape d'élimination du H₂S par les oxydes de fer, certains COVs peuvent également voir leurs teneurs diminuées. C'est le cas de l'éthylbenzène, avec un taux d'abattement de 66% ou encore du d-limonène où l'abattement est de 88%. En moyenne sur 4 composés ciblés (éthylbenzène, d-limonène, 1,1,2,2-tétrachloroéthane et le dodécaméthylhexasiloxane), l'abattement est de 86 %, ce qui est important de signaler puisque l'élimination des COVs n'est pas le but premier du traitement aux oxydes.

La figure 46 présente le chromatogramme du biogaz traité du site B en GCxGC-MS, avec une intensité de 0,26 %. D'après cette figure, il s'avère que les composés détectés après traitement peuvent tout de même être identifiés par la GCxGC-MS même si leur teneur est de l'ordre de quelques ng/Nm³.

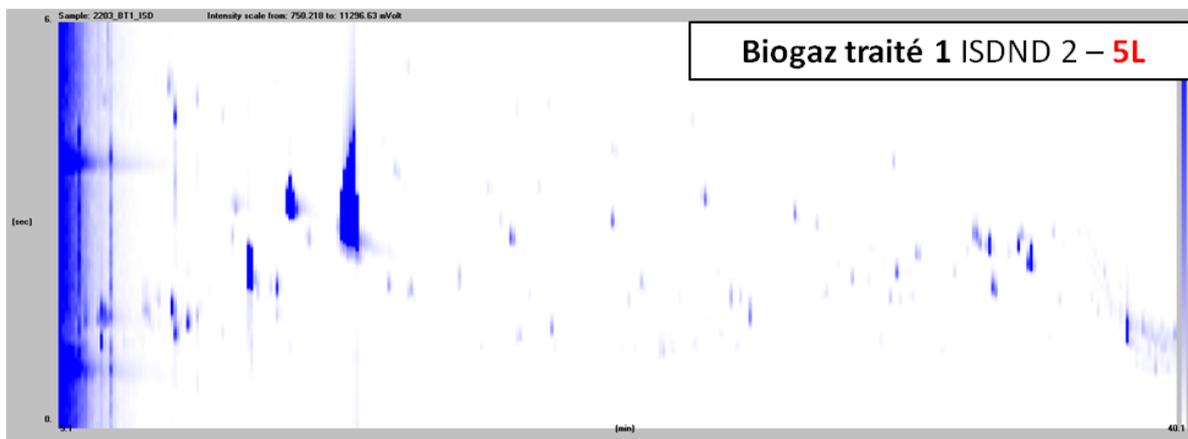


Figure 46 : Chromatogramme zoomé du biogaz traité d'ISDND 2.

c. ISDND 2 : Biogaz brut et biogaz traité par filtration sur charbon actif

La figure 47 montre les chromatogrammes du biogaz brut et du biogaz traité d'ISDND 2 (site A) comparés pour un même volume théorique prélevé. En effet, le pourcentage d'intensité du biogaz traité par filtration sur charbon actif est égal à 20 fois celui du biogaz brut puisque les volumes réellement prélevés sont de 20 L et 1 L respectivement. Le traitement consiste en une adsorption sur des oxydes de fer pour éliminer l'H₂S, complétée par une filtration sur charbon actif.

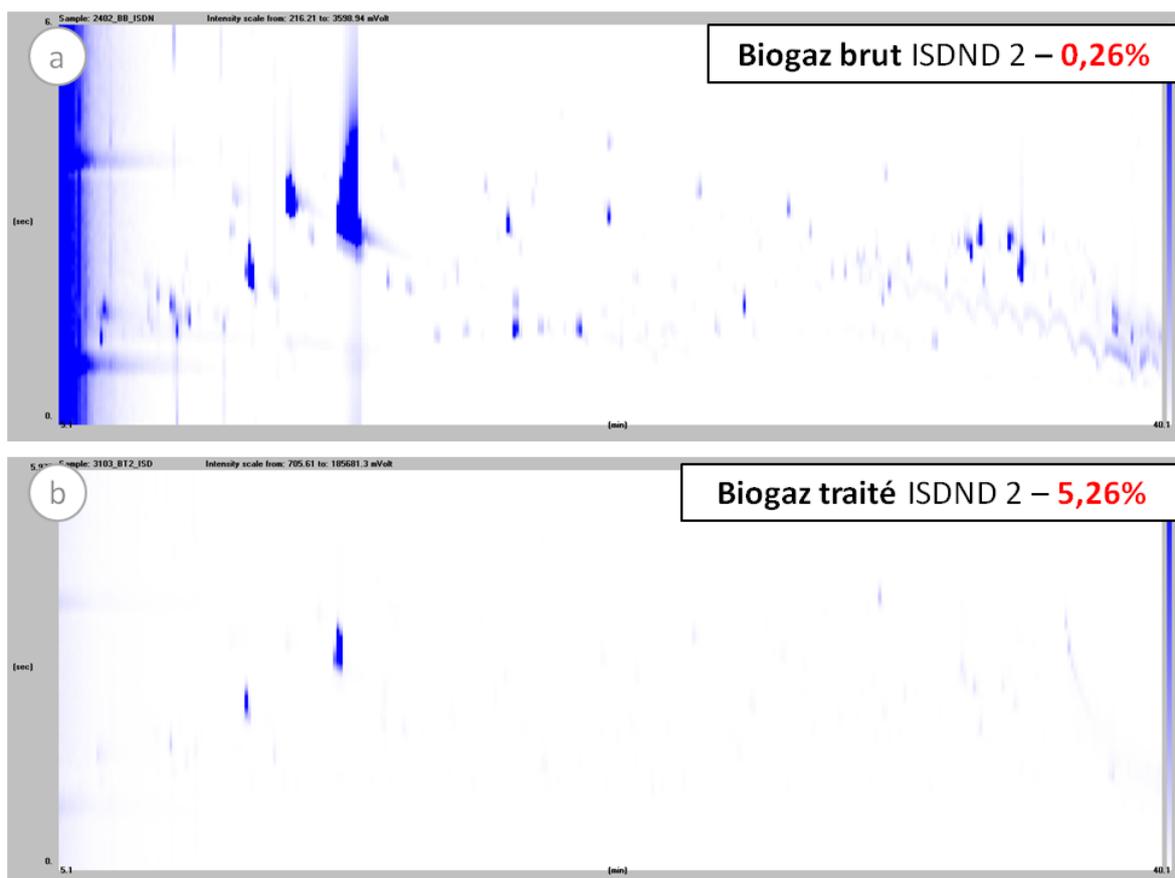


Figure 47 : Chromatogrammes GCxGC-MS a) du biogaz brut ISDND 2 - 0,26% et b) du biogaz traité après traitement aux oxydes de fer et filtration sur charbon actif - 5,26% pour le même volume de prélèvement théorique

Si le dernier chromatogramme est représenté avec la même intensité que celui du biogaz brut, la figure 48 est obtenue. Sur cette figure, bien que les composés soient présents à l'état de traces, nous pouvons les identifier grâce à la GCxGC-MS.

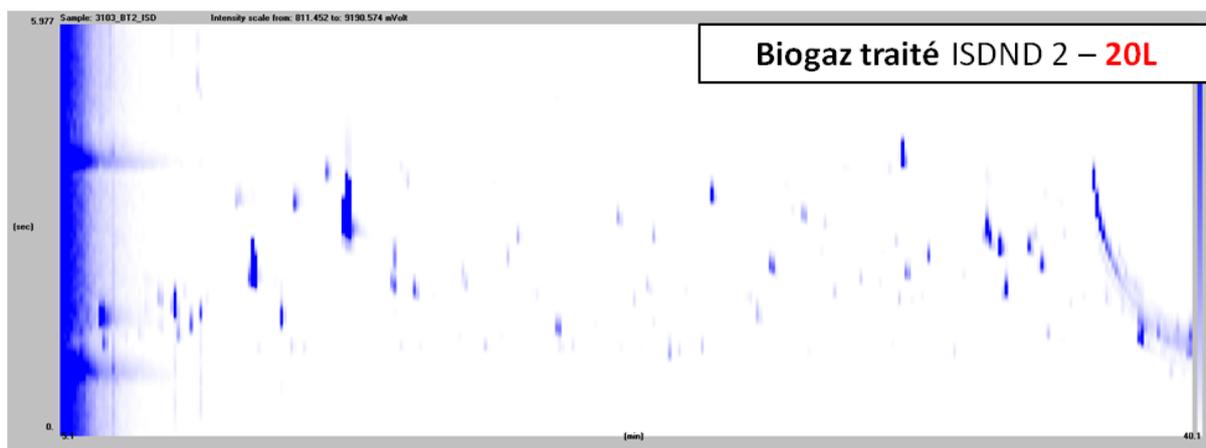


Figure 48 : Chromatogramme zoomé du biogaz traité d'ISDND 2 après traitement aux oxydes et filtration sur charbon actif

D'après les chromatogrammes, la filtration sur charbon actif est très efficace. Les concentrations en COVs cibles sont présentées dans le tableau 27.

	Aire GC2D de composé à 1 µg/mL dans le mélange modèle 2	Biogaz brut 1 L		Biogaz traité 20 L		Abattement BB - BT (%)
		Aire du composé dans l'échantillon	Concentration des composés en µg/Nm ³ de gaz prélevé	Aire du composé dans l'échantillon	Concentration des composés en ng/Nm ³ de gaz prélevé	
2-pentanone	3,8E+07	NA	N.D	NA	N.D	100
Ethylbenzène	1,7E+07	4,3E+06	0,15	1,6E+07	38	75
1,1,2,2-tétrachloroéthane	1,1E+07	NA	<LOQ	NA	N.D	100
Alpha-pinène	1,0E+08	NA	<LOQ	2,6E+07	5	NA
Phénol	7,2E+07	NA	N.D	1,3E+07	<LOQ	NA
Octaméthylcyclotétrasiloxane	1,9E+08	NA	<LOQ	1,1E+07	<LOQ	NA
D-limonène	1,2E+08	9,1E+06	0,05	1,8E+06	<1	99
Décaméthylcyclopentasiloxane	1,4E+08	3,6E+06	0,02	3,9E+06	1	96
Dodécaméthylcyclohexasiloxane	1,4E+08	7,3E+06	0,03	4,6E+06	1	98
				Moyenne		95

Tableau 27: Teneurs des COVs ciblés et abattement de ces teneurs pour l'échantillon de biogaz brut (prélèvement 1 L) et de biogaz traité (prélèvement 20 L) de l'ISDND 2 (site B). Les concentrations du biogaz brut sont exprimées en µg/Nm³ tandis que les concentrations du biogaz traité sont exprimées en ng/Nm³.

Dans le biogaz traité, les concentrations sont inférieures à 50 ng/Nm³, correspondant à des teneurs au niveau ultra-traces (ppt). L'abattement moyen sur les 6 composés (2-pentanone, éthylbenzène, 1,1,2,2-tétrachloroéthane, d-limonène, décaméthylcyclopentasiloxane, dodécaméthylcyclohexasiloxane) retrouvés dans les 2 échantillons, est de 95 %. Les procédés de purification comme l'adsorption par oxydes de fer et la filtration sur charbon actif associés semblent adaptés pour ce biogaz issu d'ISDND.

d. STEP : Biogaz brut et biométhane

La figure 49 illustre les chromatogrammes du biogaz brut et du biométhane issu de STEP comparés pour un même volume théorique prélevé. En effet, le pourcentage d'intensité du biométhane est égal à 4 fois celui du biogaz brut puisque les volumes réellement prélevés sont de 20 L et 5 L respectivement. Le procédé de purification est une filtration sur charbon actif. De plus, rappelons que la différence entre le biogaz traité et le biométhane est liée à l'emploi de membrane pour enrichir le gaz en méthane (CH₄) et retirer le CO₂.

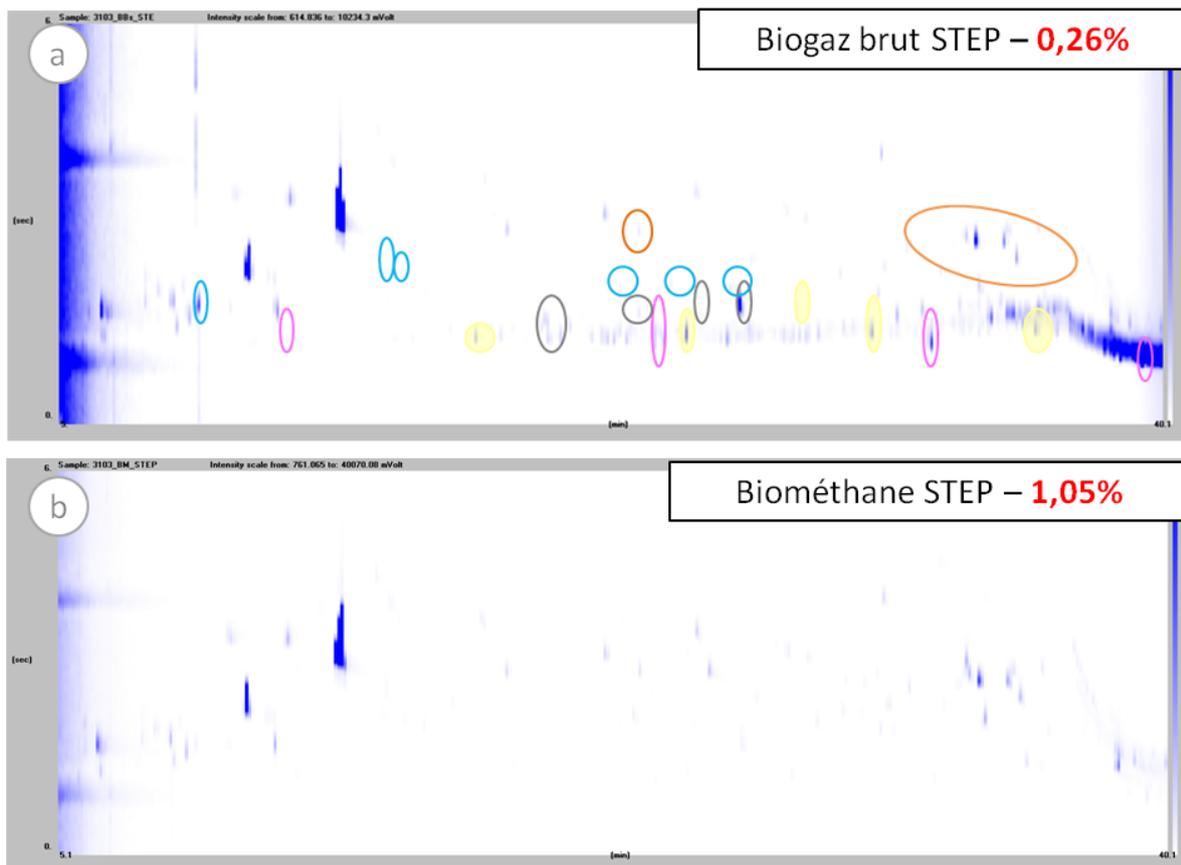


Figure 49 : Chromatogramme GCxGC-MS du a) biogaz brut et b) du biométhane de STEP pour le même volume de prélèvement théorique

La figure 50 représente le chromatogramme du biométhane de STEP zoomé jusqu'à une intensité de 0,26%.

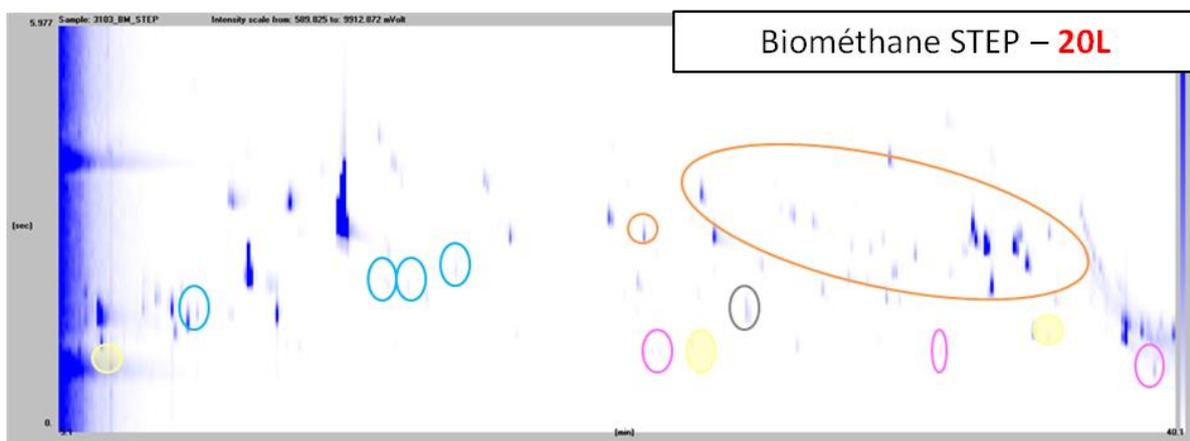


Figure 50 : Chromatogramme zoomé du biométhane (20 L) de STEP

De même que précédemment, les composés à l'état de trace peuvent être identifiés grâce à la GCxGC-MS.

Les chromatogrammes montrent que le procédé de filtration sur charbon actif est très efficace associé à un procédé membranaire dont, a priori, le seul but est d'enrichir le gaz en méthane. Le tableau 28 suivant présente les concentrations des différents COVs ciblés dans le biogaz brut de STEP et le biométhane. Les abattements sont aussi calculés.

L'abattement moyen entre le biogaz brut et le biométhane issu de la STEP étudiée est de 99%. En comparant les teneurs des COVs pour le biogaz brut et le biogaz traité par filtration sur charbon actif, avant passage du gaz dans les membranes, l'abattement moyen retrouvé est le même. Le traitement par filtration sur charbon actif est très efficace et les membranes ne semblent pas influencer les teneurs en COVs dans le biométhane.

	Aire GC2D de composé à 1 µg/mL dans le mélange modèle 2	Biogaz brut 5 L		Biométhane 20 L		Abattement BB - BM (%)
		Aire du composé dans l'échantillon	Concentration des composés en mg/Nm ³ de gaz prélevé	Aire du composé dans l'échantillon	Concentration des composés en ng/Nm ³ de gaz prélevé	
Toluène	8,9E+06	2,5E+07	0,37	3,5E+06	5	99
Ethylbenzène	1,7E+07	NA	<LOQ	NA	<LOQ	NA
Nonane	1,0E+08	7,9E+06	0,01	NA	N.D	100
Alpha-pinène	1,0E+08	8,4E+06	0,01	NA	N.D	100
Béta-pinène	1,2E+08	NA	<LOQ	NA	<LOQ	NA
Octaméthylcyclotétrasiloxane	1,9E+08	3,0E+06	<0,01	NA	<LOQ	100
Décane	1,2E+08	3,1E+07	0,03	NA	<LOQ	100
D-limonène	1,2E+08	3,0E+07	0,03	3,3E+06	<1	95
Trans-décaline	8,7E+07	3,7E+06	0,01	NA	N.D	100
Undecane	1,3E+08	1,8E+07	0,02	NA	<LOQ	100
Décaméthylcyclopentasiloxane	1,4E+08	2,1E+07	0,02	2,6E+06	<1	99
Dodécaméthylcyclohexasiloxane	1,4E+08	2,2E+08	0,20	3,3E+06	<1	100
				Moyenne		99

Tableau 28 : Teneurs des COVs ciblés et abattement de ces teneurs pour l'échantillon de biogaz brut (prélèvement de 5 L) et de biométhane (prélèvement de 20 L) de STEP (site C). Les concentrations du biogaz brut sont exprimées en mg/Nm³ tandis que les concentrations du biométhane sont exprimées en ng/Nm³.

e. Déchets agricoles : Biogaz brut et biométhane

La figure 51 illustre les résultats obtenus sur l'analyse de biogaz brut et biométhane issus de déchets agricoles pour un même volume théorique prélevé. En effet, le pourcentage d'intensité du biométhane est égal à 4 fois celui du biogaz brut puisque les volumes réellement prélevés sont de 20 L et 5 L respectivement.

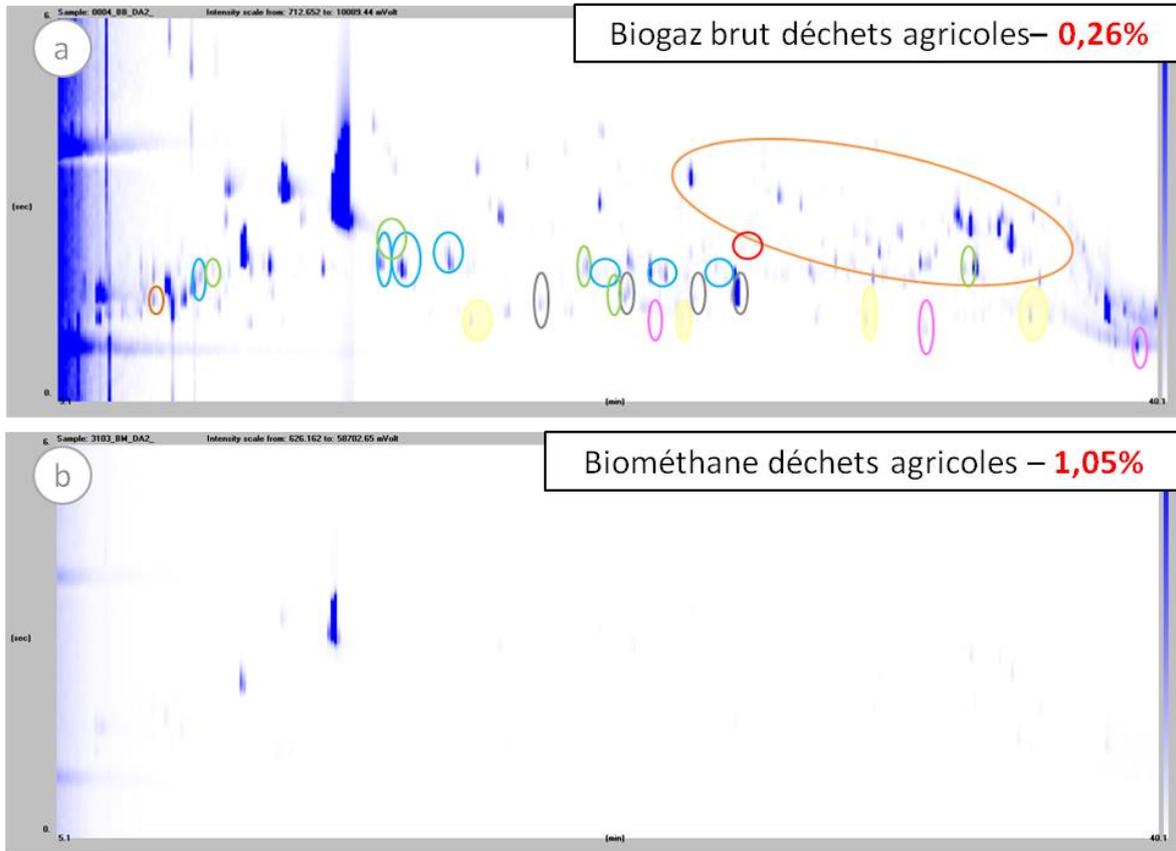


Figure 51 : Chromatogramme de l'analyse du a) biogaz brut – 0,26% d'intensité et b) biométhane – 1,05% d'intensité issu de déchets agricoles (site D)

Si un zoom du chromatogramme du biométhane est effectué, la figure 52 est obtenue. Cette figure montre que les composés sont bien éliminés après le traitement par filtration sur charbon actif et que même si les composés sont à l'état de trace, la GCxGC permet de les détecter et de les identifier.

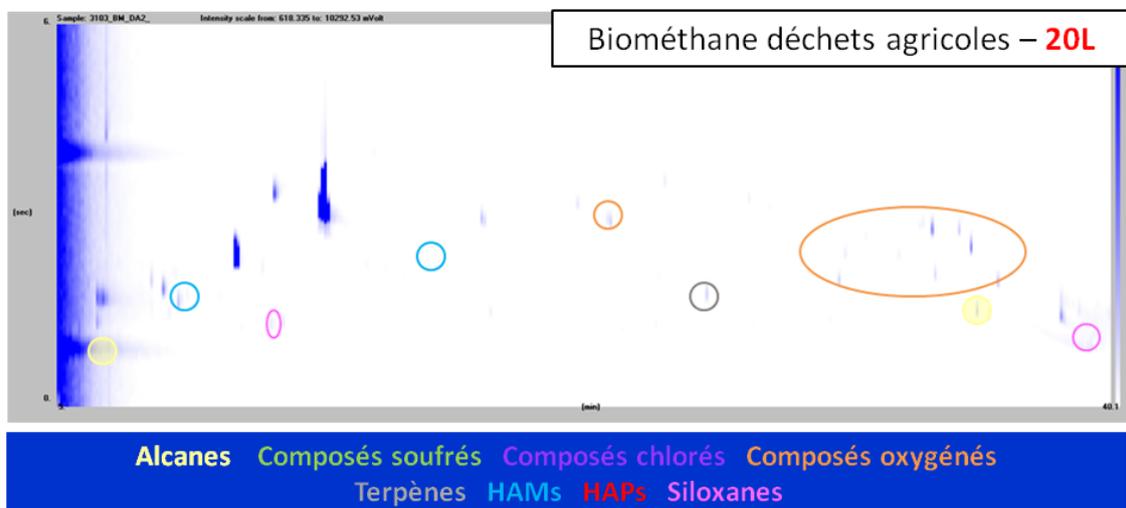


Figure 52 : Chromatogramme zoomé de l'analyse de biométhane issu de déchets agricoles - 0,26% d'intensité

Le traitement s'avère efficace puisque le nombre de composés détectés dans le biométhane est faible. De plus, les composés semi-polaires comme les organo-oxygénés, les hydrocarbures monoaromatiques et les organo-soufrés semblent éliminés. En effet, peu de composés sont présents au milieu du chromatogramme. De même, les composés apolaires comme les alcanes, les siloxanes et les terpènes, plutôt présents, en bas des chromatogrammes, ont disparu. Il semblerait donc que dans ce cas-là, la filtration sur charbon actif traite plutôt les composés apolaires ou semi-polaires. En effet, les composés organo-oxygénés semblent encore présents sur le chromatogramme du biométhane, ce qui avait aussi été montré pour le biogaz de STEP. Il pourrait donc être intéressant de suivre l'influence des traitements selon la polarité avec plus d'échantillons dans une nouvelle étude par exemple.

Le tableau 29 indique que l'abattement de la teneur des composés cibles est de 99 % en moyenne, ce qui prouve une nouvelle fois que le traitement par filtration sur charbon actif puis membrane est très efficace.

	Aire GC2D de composé à 1 µg/mL dans le mélange modèle 2	Biogaz brut 5 L		Biométhane 20 L		Abattement BB - BM (%)
		Aire du composé dans l'échantillon	Concentration des composés en ng/Nm ³ de gaz prélevé	Aire du composé dans l'échantillon	Concentration des composés en ng/Nm ³ de gaz prélevé	
Toluène	8,9E+06	1,7E+07	174	1,5E+06	<LOQ	100
2-méthylthiophène	6,6E+07	3,8E+06	5	NA	N.D	100
Ethylbenzène	1,7E+07	1,4E+07	78	NA	N.D	100
Alpha-pinène	1,0E+08	5,2E+06	5	NA	N.D	100
Octaméthylcyclotérasiloxane	1,9E+08	7,5E+06	4	NA	N.D	100
D-limonène	1,2E+08	6,0E+08	454	6,0E+06	1	100
Indane	1,6E+08	2,7E+06	2	NA	N.D	100
Undecane	1,3E+08	4,6E+06	3	NA	N.D	100
Décaméthylcyclopentasiloxane	1,4E+08	4,1E+06	3	NA	N.D	100
Dodécaméthylcyclohexasiloxane	1,4E+08	3,2E+07	21	7,1E+06	1	93
				Moyenne		99

Tableau 29 : Teneurs des COVs ciblés et abattement de ces teneurs pour l'échantillon de biogaz brut (prélèvement de 5 L) et de biométhane (prélèvement de 20 L) de déchets agricoles (site D). Les concentrations du biogaz brut et du biométhane sont exprimées en ng/Nm³.

Cette étude a permis de développer les connaissances sur les procédés de purification :

- **Influence du traitement :**
 - filtration sur charbon actif efficace,
 - oxydes de fer peuvent diminuer les teneurs de certains COVs
 - membranes n'influencent pas ou peu les teneurs
- **Stratégie d'épuration dépend de la valorisation voulue et des coûts associés :**
 - **Valorisation par cogénération (ISDND) :**
 - **Abattement des procédés de purification entre biogaz brut et biogaz traité: 95% pour les deux ISDND (l'une avec oxydes de fer, l'autre sans),**
 - **Valorisation par injection du biométhane dans le réseau de gaz naturel (STEP et déchets agricoles)**
 - **Abattement des procédés de purification entre biogaz brut et biométhane : 99% pour la STEP et pour les déchets agricoles (filtration sur charbon actif)**
- **Pour aller plus loin : Traitement de filtration sur charbon actif semble éliminer les composés apolaires et semi-polaires principalement + Evaluation du vieillissement d'un charbon actif au cours du temps (suivi du perçage)**

V. Conclusion

Applicabilité et intérêt de la GCxGC-MS pour l'étude des biogaz/biométhane et l'optimisation de la filière associée

L'étude a permis la mise au point d'une méthode analytique sur des échantillons complexes que sont les biogaz et les biométhanés, par chromatographie bidimensionnelle en phase gazeuse (GCxGC-MS). Cette technique permet une analyse étendue de ce type d'échantillons, aujourd'hui couramment analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS).

Nous avons pu mettre en lumière le gain en résolution de la GCxGC-MS par rapport à la GC-MS (80% de coélutions observées en GC-MS sont séparées grâce à la deuxième dimension de la GCxGC-MS) et le gain en sensibilité (multipliée par 5) par rapport à la GC-MS. En effet, les coélutions empêchent la quantification de plusieurs composés organiques volatils en GC-MS. La quantification de ces composés peut être réalisée grâce à la GCxGC-MS. Par exemple, une coélution totale correspondant à un pic en GC-MS peut être séparée grâce à la polarité de la deuxième colonne.

De plus, comme la GCxGC-MS est sensible et résolutive, elle peut permettre de détecter plus de composés que la GC-MS dont le suivi de certains composés est d'intérêt pour la filière car pouvant présenter un risque pour la valorisation. Par exemple, le bêta-pinène, faisant partie de la famille chimique des terpènes et souvent suivi par les exploitants, est coélué avec d'autres composés en GC-MS alors qu'en GCxGC-MS, il est séparé des autres composés et sa teneur peut être déterminée avec plus de fiabilité. La GCxGC-MS est donc un outil performant pour la caractérisation et la quantification des COVs dans des échantillons complexes tels que ceux étudiés ici.

Données sur la qualité du biogaz et du biométhane en fonction de leur origine (ISDND, boues de STEP, déchets agricoles)

La GCxGC-MS est un outil d'analyse permettant de caractériser finement un échantillon gazeux. En effet, la détermination du nombre de composés identifiés par filière, le nombre de composés par famille chimique ainsi que les teneurs en COVs (pour les 21 composés étalons ciblés) dans les biogaz bruts ont été déterminées. L'analyse par GCxGC-MS a aussi permis de réaliser une cartographie des biogaz bruts de différentes filières. Les trois types de biogaz étudiés ici (biogaz d'ISDND, de STEP et de déchets agricoles) présentent des composés organo-oxygénés, des hydrocarbures monoaromatiques, des alcènes, des terpènes et des siloxanes.

Plus spécifiquement, les biogaz issus des ISDNDs et de la STEP étudiés contiennent des alcanes et cycloalcanes tandis que celui issu d'une méthanisation de déchets agricoles contient un plus grand nombre d'organo-soufrés. Le biogaz d'ISDND 1 étudié ici contient plus de composés organo-halogénés et d'hydrocarbures polyaromatiques que les autres biogaz étudiés ici.

La chromatographie bidimensionnelle en phase gazeuse est la seule technique analytique permettant de résoudre les problèmes de coélutions observées en GC-MS. Cette technique permet d'accéder à une connaissance étendue d'échantillons de natures très variées. Elle permet notamment de représenter, en une analyse d'une durée d'une heure, la cartographie d'un échantillon complexe par famille chimique.

Données sur la variabilité de la qualité du biogaz et du biométhane en fonction de leurs procédés de purification (oxydes de fer, filtration sur charbon actif)

Nous avons également pu voir son potentiel pour le suivi d'un procédé, ici la purification d'un biogaz brut, principalement pour créer du biométhane injectable dans le réseau de gaz naturel ou du biogaz traité qui sera valorisé par cogénération. Il a été mis en évidence que la filtration sur charbon actif, le plus souvent utilisée, est très efficace quant à l'abaissement des COVs contenus dans les biogaz bruts quelle que soit la filière de production. Il semblerait aussi qu'elle soit plus efficace pour les composés

apolaires et semi-polaires que pour les composés organo-oxygénés. Le traitement aux oxydes de fer utilisé pour le site B, employé principalement pour éliminer l'H₂S du biogaz brut, permet aussi d'éliminer ou de diminuer la teneur de certains COVs. Enfin, le procédé membranaire, dont les buts principaux sont d'enrichir le biogaz traité en méthane et d'éliminer le dioxyde de carbone, n'influence pas ou peu le procédé complet de production de biométhane. Il est en effet logique de ne pas voir d'effet sur les composés organiques volatils et d'obtenir un abattement des composés étudiés similaires avec ou sans membranes.

Grâce à une analyse semi-quantitative via un étalonnage en un point forcé par zéro, nous avons vu que les abattements entre biogaz bruts et biogaz traités sur ISDND dus aux procédés de purification sont d'environ 95%. En termes d'abattement entre biogaz brut et biométhane sur les échantillons de STEP et de déchets agricoles, 99% d'abattement en moyenne est obtenu pour tous les composés ciblés. Rappelons que les stratégies d'épuration sont fonction de la valorisation voulue ainsi que des coûts associés : dans le premier cas, la valorisation se fait principalement par cogénération alors que dans le second cas, le biométhane doit pouvoir être valorisé par injection dans le réseau de gaz naturel. L'étude présentée dans ce rapport permet donc d'apporter de nouvelles connaissances quant aux procédés de purification.

VI. Perspectives

Tout d'abord, cette étude est l'une des premières évoquant une caractérisation étendue des biogaz bruts et des biométhanés. De nombreux points seraient à approfondir. En ce qui concerne les composés organiques très volatils non étudiés, il serait intéressant d'utiliser un appareillage muni d'une injection par désorption thermique et un modulateur à azote liquide.

Une optimisation des prélèvements pourrait également être réalisée afin de caractériser les rendements de piégeage, déterminer les volumes de percée ou encore travailler sur l'influence de la préparation et la conservation des échantillons.

Enfin, l'analyse semi-quantitative présentée ci-dessus est une première approche permettant de montrer le potentiel de la GCxGC-MS pour l'analyse d'échantillons gazeux complexes. Il serait pertinent d'aller plus loin en étudiant la fonction de réponse des composés, en ajoutant des étalons internes et en caractérisant finement les performances de la méthode de manière à pouvoir réaliser une validation de la méthode d'analyse utilisée.

En perspectives, il pourrait être intéressant de poursuivre le développement de la technique d'analyse en lien avec ces filières. En effet, cette étude constitue un fort potentiel. L'utilisation de la GCxGC-MS permet d'envisager des études R&D sur les sujets suivants afin d'apporter des avancées efficaces pour le développement de la filière biogaz / biométhane :

- Caractériser la composition et la qualité des gaz en fonction de la saisonnalité et de la modification des intrants. Via une étude R&D, les résultats obtenus par GCxGC-MS constitueraient un outil très utile dans une démarche de diversification d'approvisionnement des intrants. Par exemple, si un exploitant veut étendre les intrants à valoriser, il pourrait évaluer l'influence de ce changement sur la composition du biométhane.
- Caractériser de manière approfondie les procédés de purification du gaz avec par exemple, l'étude du vieillissement des procédés de traitement. Ceci pourrait être réalisé dans le cadre d'une étude R&D. La GCxGC-MS permettrait dans ce cas de suivre les performances d'un procédé dans le temps (familles, teneurs en COVs, etc.) afin d'optimiser les coûts d'investissement de nouvelles installations ou de remplacement d'unités. En effet, si un procédé d'épuration peut être dimensionné efficacement (éviter un surdimensionnement) ou si un procédé, comme le traitement sur oxydes de fer, s'avère utile pour le traitement des COVs, cela constituerait une optimisation des coûts liés à l'épuration.
- Lever un doute sur la composition d'un gaz. Dans ce cas, la technique GCxGC-MS serait utilisée comme un outil d'expertise. Une seule analyse permet l'obtention d'une cartographie complète d'un échantillon.
- Suivre l'activité d'un site en exploitation, c'est-à-dire suivre la production de biogaz d'un méthaniseur en effectuant des analyses sur le biogaz et sur le substrat afin de mettre au point des corrélations entre la composition du biogaz et les phénomènes mis en jeu dans la méthanisation. Ceci permettrait d'anticiper des dysfonctionnements des digesteurs en déterminant quel composé pourrait être à l'origine du problème (« digestologique » ou « méthanisomique »). Via une étude R&D, la GCxGC-MS permettrait un travail de compréhension pour identifier des indicateurs simples dans ce cas.

Bibliographie

1. SOeS (Service de l'Observation et des Statistiques) (2015) Energies renouvelables : définitions. Commissariat général au développement durable
2. Groupe de travail ORTEC (Outils Territoriaux Energie Climat) (2011) Energies Renouvelables (EnR) - Cahier technique n°3. ADEME, Réseau des Agences Régionales de l'Energie et le SOeS.
3. Prescriptions techniques du distributeur GRDF.
4. Rasi S, Veijanen A, Rintala J (2007) Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy* 32:1375–1380. doi: 10.1016/j.energy.2006.10.018
5. Rasi S (2009) Biogas Composition and upgrading to biomethane. *Jyvasskyla studies in biological and environmental science*
6. Arrhenius K, Johansson U (2012) Characterisation of contaminants in biogas before and after upgrading to vehicle gas. *Svenskt Gastekniskt Center*
7. (2014) Analyse de Biogaz Site : Getlini EKO (LV034). Development centre for chromatography and mass spectrometry
8. Bietlot E, Garzaniti S, Collart C (2013) Réseau de contrôle des C.E.T. en région wallonne - C.E.T. de Chapois Cinquième campagne de contrôle - Partie air (2012). 1–27.
9. Poulleau J (2002) Caractérisation des BIOGAZ - Bibliographie - Mesures sur sites. INERIS (Institut National de l'environnement industriel et des risques)
10. Allen MR, Braithwaite A, Hills CC (1997) Trace Organic Compounds in Landfill Gas at Seven U.K. Waste Disposal Sites. *Environ Sci Technol* 31:1054–1061. doi: 10.1021/es9605634
11. Meres M, Formisyn P, École nationale supérieure des mines (Saint-Etienne), Uniwersytet Jagielloński (Cracovie P (2005) Analyse de la composition du biogaz en vue de l'optimisation de sa production et de son exploitation dans des centres de stockage des déchets ménagers. [s.n.]
12. Young PJ, Parker A (1983) The Identification and Possible Environmental Impact of Trace Gases and Vapours in Landfill Gas. *Waste Manag Res* 1:213–226. doi: 10.1177/0734242X8300100126
13. Parker T, Dottridge J, Kelly S (2002) Investigation of the Composition and Emissions of Trace Components in Landfill Gas. Environment Agency
14. Brosseau J, Heitz M (1994) Trace gas compound emissions from municipal landfill sanitary sites. *Atmos Environ* 28:285–293. doi: 10.1016/1352-2310(94)90103-1
15. Assmuth T, Kalevi K (1992) Concentrations and toxicological significance of trace organic compounds in municipal solid waste landfill gas. *Chemosphere* 24:1207–1216. doi: 10.1016/0045-6535(92)90047-U
16. Chiriack R, Carre J, Perrodin Y, Fine L, Letoffe J-M (2007) Characterisation of VOCs emitted by open cells receiving municipal solid waste. *J Hazard Mater* 149:249–263. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.094

17. Chiriac RE (2004) Caractérisation des émissions de composés organiques volatils issus des centres de stockage des déchets ménagers et assimilés et leur dispersion dans l'environnement. Institut National des Sciences Appliquées (INSA)
18. Eklund B, Anderson EP, Walker BL, Burrows DB (1998) Characterization of Landfill Gas Composition at the Fresh Kills Municipal Solid-Waste Landfill. *Environ Sci Technol* 32:2233–2237. doi: 10.1021/es980004s
19. LaRegina J, Bozzelli JW, Harkov R, Gianti S (1986) Volatile organic compounds at hazardous waste sites and a sanitary landfill in New Jersey. *Environ Prog* 5:18–27. doi: 10.1002/ep.670050109
20. Spiegel R (1997) Test results for fuel-cell operation on landfill gas. *Energy* 22:777–786. doi: 10.1016/S0360-5442(97)00007-8
21. Tassi F, Montegrossi G, Vaselli O, Liccioli C, Moretti S, Nisi B (2009) Degradation of C2–C15 volatile organic compounds in a landfill cover soil. *Sci Total Environ* 407:4513–4525. doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.04.022
22. (2013) L'injection de biométhane issu de boues de STEP dans le réseau de distribution de gaz naturel en France. ANSES
23. Zdanevitch I (2009) Risques sanitaires liés à l'injection de biogaz issu de boues de STEP dans le réseau de gaz naturel - travaux préliminaires. INERIS
24. Gallego E, Roca FJ, Perales JF, Guardino X, Gadea E (2015) Development of a method for determination of VOCs (including methylsiloxanes) in biogas by TD-GC/MS analysis using SupelTM Inert Film bags and multisorbent bed tubes. *Int J Environ Anal Chem* 95:291–311. doi: 10.1080/03067319.2015.1016012
25. Gallego E, Roca FJ, Perales JF, Sánchez G, Esplugas P (2012) Characterization and determination of the odorous charge in the indoor air of a waste treatment facility through the evaluation of volatile organic compounds (VOCs) using TD–GC/MS. *Waste Manag* 32:2469–2481. doi: 10.1016/j.wasman.2012.07.010
26. Piechota G, Igliński B, Buczkowski R (2013) Development of measurement techniques for determination main and hazardous components in biogas utilised for energy purposes. *Energy Convers Manag* 68:219–226. doi: 10.1016/j.enconman.2013.01.011
27. Zou S., Lee S., Chan C., Ho K., Wang X., Chan L., Zhang Z. (2003) Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China. *Chemosphere* 51:1015–1022. doi: 10.1016/S0045-6535(03)00004-3
28. Mariné S, Pedrouzo M, Maria Marcé R, Fonseca I, Borrull F (2012) Comparison between sampling and analytical methods in characterization of pollutants in biogas. *Talanta* 100:145–152. doi: 10.1016/j.talanta.2012.07.074
29. Raich-Montiu J, Ribas-Font C, de Arespacochaga N, Roig-Torres E, Broto-Puig F, Crest M, Bouchy L, Cortina JL (2014) Analytical methodology for sampling and analysing eight siloxanes and trimethylsilanol in biogas from different wastewater treatment plants in Europe. *Anal Chim Acta* 812:83–91. doi: 10.1016/j.aca.2013.12.027
30. Gallego E, Roca FJ, Perales JF, Guardino X (2010) Comparative study of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of volatile organic compounds (VOCs). *Talanta* 81:916–924. doi: 10.1016/j.talanta.2010.01.037

31. Francioso O, Rodriguez-Estrada MT, Montecchio D, Salomoni C, Caputo A, Palenzona D (2010) Chemical characterization of municipal wastewater sludges produced by two-phase anaerobic digestion for biogas production. *J Hazard Mater* 175:740–746. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.071
32. Davoli E, Gangai ML, Morselli L, Tonelli D (2003) Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS. *Chemosphere* 51:357–368. doi: 10.1016/S0045-6535(02)00845-7
33. Barro R, Regueiro J, Llompарт M, Garcia-Jares C (2009) Analysis of industrial contaminants in indoor air: Part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *J Chromatogr A* 1216:540–566. doi: 10.1016/j.chroma.2008.10.117
34. Liu Z, Philipps JB (1991) Comprehensive Two-dimensional gas chromatography using an on-column thermal modulator interface. *J Chromatogr Sci* 29:227–231.
35. Fernandez X, Fillipi J-J, Jeanville M (2011) Chromatographie en phase gazeuse à deux dimensions : GC-GC et GCxGC). *Techniques de l'ingénieur*
36. Adahchour M, Beens J, Vreuls RJJ, Brinkman UAT (2006) Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC) I. Introduction and instrumental set-up. *TrAC Trends Anal Chem* 25:438–454. doi: 10.1016/j.trac.2006.03.002
37. Adahchour M, Beens J, Vreuls RJJ, Brinkman UAT (2006) Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC) II. Modulation and detection. *TrAC Trends Anal Chem* 25:540–553. doi: 10.1016/j.trac.2006.04.004
38. Adahchour M, Beens J, Vreuls R, Brinkman U (2006) Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC) ☆III. Applications for petrochemicals and organohalogens. *TrAC Trends Anal Chem* 25:726–741. doi: 10.1016/j.trac.2006.03.005
39. Mariott P, Shellie R (2002) Principles and applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography. *TrAC Trends Anal Chem* 21:573–583. doi: 10.1016/S0165-9936(02)00814-2
40. Adahchour M, Beens J, Vreuls RJJ, Brinkman UAT (2006) Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC) IV. Further applications, conclusions and perspectives. *TrAC Trends Anal Chem* 25:821–840. doi: 10.1016/j.trac.2006.03.003
41. Dallüge J, Beens J, Brinkman UAT (2003) Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool. *J Chromatogr A* 1000:69–108. doi: 10.1016/S0021-9673(03)00242-5
42. Pursch M, Sun K, Winniford B, Cortes H, Weber A, McCabe T, Luong J (2002) Modulation techniques and applications in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC). *Anal Bioanal Chem* 373:356–367. doi: 10.1007/s00216-002-1318-7
43. Beens J, Blomberg J, Schoenmakers PJ (2000) Proper Tuning of Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography (GCxGC) to Optimize the Separation of Complex Oil Fractions. *J High Resolut Chromatogr* 23:182–188. doi: 10.1002/(SICI)1521-4168(20000301)23:3<182::AID-JHRC182>3.0.CO;2-E
44. van Stee LL., Beens J, Vreuls RJ., Brinkman UAT (2003) Comprehensive two-dimensional gas chromatography with atomic emission detection and correlation with

mass spectrometric detection: principles and application in petrochemical analysis. *J Chromatogr A* 1019:89–99. doi: 10.1016/S0021-9673(03)01301-3

45. Frysinger GS, Gaines RB (1999) Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography with Mass Spectrometric Detection (GC × GC/MS) Applied to the Analysis of Petroleum. *J High Resolut Chromatogr* 22:251–255. doi: 10.1002/(SICI)1521-4168(19990501)22:5<251::AID-JHRC251>3.0.CO;2-V
46. Schoenmakers PJ, Oomen JLMM, Blomberg J, Genuit W, van Velzen G (2000) Comparison of comprehensive two-dimensional gas chromatography and gas chromatography – mass spectrometry for the characterization of complex hydrocarbon mixtures. *J Chromatogr A* 892:29–46. doi: 10.1016/S0021-9673(00)00744-5
47. Tessarolo NS, dos Santos LRM, Silva RSF, Azevedo DA (2013) Chemical characterization of bio-oils using comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1279:68–75. doi: 10.1016/j.chroma.2012.12.052
48. van Deursen M, Beens J, Reijenga J, Lipman P, Cramers C, Blomberg J (2000) Group-Type Identification of Oil Samples Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled to a Time-of-Flight Mass Spectrometer (GC×GC-TOF). *J High Resolut Chromatogr* 23:507–510. doi: 10.1002/1521-4168(20000801)23:7/8<507::AID-JHRC507>3.0.CO;2-N
49. Machado ME, Caramão EB, Zini CA (2011) Investigation of sulphur compounds in coal tar using monodimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography. *J Chromatogr A* 1218:3200–3207. doi: 10.1016/j.chroma.2010.11.077
50. Omais B, Courtiade M, Charon N, Ponthus J, Thiébaud D (2011) Considerations on Orthogonality Duality in Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. *Anal Chem* 83:7550–7554. doi: 10.1021/ac201103e
51. Vendevre C, Bertoncini F, Duval L, Duplan J-L, Thiébaud D, Hennion M-C (2004) Comparison of conventional gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography for the detailed analysis of petrochemical samples. *J Chromatogr A* 1056:155–162. doi: 10.1016/j.chroma.2004.05.071

Liste des figures

Figure 1 : Production primaire d'énergies renouvelables par filière en 2014	8
Figure 2 : Schéma de production et valorisation du biométhane (http://www.grdf.fr/).....	9
Figure 3 : Chromatogrammes de l'analyse de composés organiques volatils dans des biogaz issus de a) décharge, b) station d'épuration, c) déchets agricoles [4] (1)1-chloro-1,1-fluoroéthane (1,71) chloroéthane (1,80) ; (2) dichlorofluorométhane ; (3) dichlorométhane ; (4) sulfure de carbone ; (5) 1-chloropropane ; (6,8) thiols ; (7) trimethylsilanol; (9) 1,2-dichloroéthène ; (10) 1,1,1-trichloroéthane ; (11) benzène ; (12) hexamethyldisiloxane ; (13) toluène ; (14) tetrachloroéthylène ; (15) hexamethylcyclotrisiloxane ; (16) octamethylcyclotetrasiloxane ; (20) 2,4-bis(trimethylsiloxy)benzaldehyde ; (26) decamethyltetrasiloxane ; (28) 1-propanethiol ; (29) thiophène ; (30, 31) methylthiophènes, (32) DMS ; (33) DMDS ; (34, 35) éthylthiophenes ; (17-19, 21, 22, 24, 27,36-43) alkyl disulfures (C3-C10) ; (23, 25) alkyl trisulfures (C6) ; *hydrocarbures aromatiques[4, 5]	15
Figure 4 : Teneur en composés organiques totaux de biogaz provenant a) d'une décharge b) d'une usine de traitement de l'eau usée c) d'une ferme agricole[4].....	16
Figure 5 : Modèle de tube adsorbant	17
Figure 6 : Concentrations obtenus avec des pompes à différents débits, au même endroit et pour un même volume de prélèvement : Tube 9 sur 120 min, débit de 0,08 L/min et Moyenne sur 125 min sur 8 tubes, débit de 0,6 L/min [17]	19
Figure 7 : Chromatogramme d'un mélange modèle de COVs (composés organiques volatils) par TD-GC-MS [24](1, 46) aldéhydes ; (2) alcène ; (3, 52) alcools ; (4, 12, 20, 25, 26, 34, 36, 38, 48, 53) cétones ; (5) soufre ; (6) azoté ; (7, 13, 27) esters, (8, 19, 24) halogénés ; (9, 16, 23, 28, 37, 47, 54, 57, 61) siloxanes ; (10, 14) éthers ; (11, 18, 22, 31, 42, 51, 55, 60, 63) alcanes, (15) cycloalcane, (17, 21, 29, 30, 32, 33, 39-41, 44, 45, 56) hydrocarbures monoaromatiques ; (59, 62, 64) hydrocarbures polyaromatiques	19
Figure 8 : Chromatogramme obtenu pour un biogaz issu d'une station d'épuration [6]	20
Figure 9 : Schéma de la chromatographie gazeuse bidimensionnelle	21
Figure 10 : Représentation d'un chromatogramme 3 D issu de la technique de chromatographie gazeuse bidimensionnelle GCxGC-MS (analyse du mélange modèle 1 de la présente étude)	22
Figure 11 : Représentation d'un chromatogramme 2 D issu de la technique de chromatographie phase gazeuse bidimensionnelle GCxGC-MS (analyse du mélange modèle 1 de l'étude actuelle)	22
Figure 12 : Chromatogramme obtenu en GCxGC-TOFMS pour une huile de pyrolyse de copeaux de bois[47]	25
Figure 13 : Combinaisons de colonnes retrouvées dans la littérature [46–49]	27
Figure 14 : Photographie et schéma de fonctionnement du modulateur à jets.....	28
Figure 15 : Représentation d'un tube adsorbant	32

Figure 16 : Schéma du montage de prélèvement	32
Figure 17 : Etapes de prétraitement des échantillons	34
Figure 18 : Schéma d'un système d'extraction accélérée par solvant (Dionex).....	34
Figure 19 : Schéma de la démarche expérimentale suivie.....	36
Figure 20 : Etapes de prétraitement des échantillons	38
Figure 21 : Chromatogramme GCxGC-MS du mélange modèle 1	40
Figure 22 : Chromatogramme obtenu lors de l'analyse d'un blanc solvant.....	41
Figure 23 : Chromatogramme obtenu pour l'analyse du mélange modèle par GC-MS.	41
Figure 24 : Séparation en GCxGC-MS des coélutions présentes en GC-MS du mélange modèle 1	43
Figure 25 : Zoom du chromatogramme obtenu pour l'analyse du mélange modèle par GC- MS (21 à 38 min).....	43
Figure 26 : Zoom du chromatogramme obtenu pour l'analyse du mélange modèle par GCxGC-MS (21 à 38 min)	43
Figure 27 : Zoom du chromatogramme obtenu pour l'analyse du mélange modèle en GC-MS (22 à 25 min)	44
Figure 28 : Spectre de masse correspondant au temps de rétention 23.7 min de l'analyse par GC-MS du mélange modèle. Les ions caractéristiques du phénol (en jaune), du 1,2,3- triméthylbenzène (en bleu) et du beta-pinène (en gris) sont entourés.	44
Figure 29 : Zoom du chromatogramme obtenu pour l'analyse du mélange modèle par GCxGC-MS (du plus haut au plus bas : phénol, 1,2,3-triméthylbenzène et beta-pinène).....	45
Figure 30: Chromatogramme obtenus pour l'analyse des blancs a) XAD2 et b) charbon actif	46
Figure 31 : Chromatogramme obtenus pour le biogaz brut d'ISDND 1 (1 L) prélevés sur a) XAD2 et b) charbon actif	47
Figure 32 : Chromatogramme obtenus pour les lits 2 a) du blanc XAD2 et b) de l'échantillon de biogaz brut du site A prélevé sur XAD2	48
Figure 33 : Chromatogramme obtenu pour l'analyse du mélange modèle 1 par GCxGC-MS (composés cibles du mélange modèle entourés en vert)	54
Figure 34 : Chromatogramme obtenu pour l'analyse du biogaz brut du site A par GCxGC-MS (composés cibles du mélange modèle entourés en vert)	54
Figure 35 : Chromatogramme obtenu pour l'analyse du biogaz brut du site A par GC-MS (coélutions du benzaldéhyde, p- et m-éthyltoluène et 4-méthylnonane entourées en rouge et celle du beta-pinène et du 1,2,3-triméthylbenzène entourée en vert).....	55

Figure 36 : Chromatogramme obtenu pour l'analyse du biogaz brut du site A par GCxGC-MS (séparation du benzaldéhyde et du 4-méthylnonane entourée en rouge et séparation du beta-pinène et du 1,2,3-triméthylbenzène entourée en vert).....	55
Figure 37 : Comparaison de l'analyse d'1 L de biogaz brut d'ISDND 1 (site A) et d'ISDND 2 (site B) et de l'analyse de 5 L de biogaz brut de STEP (site C) et de déchets agricoles (site D)	56
Figure 38 : Comparaison du nombre de composé lors de l'analyse de 20 L de biogaz traité d'ISDND 1, ISDND2, STEP et de biométhanés de STEP et de déchets agricoles	56
Figure 39 : Comparaison des chromatogrammes des biogaz brut de a) ISDND 1 (1 L) b) STEP (5 L) et c) Déchets agricoles (5 L)	57
Figure 40 : Nombre de composés par familles contenus dans les biogaz bruts d'ISDND1, d'ISDND2, de STEP et de déchets agricoles	58
Figure 41 : Concentration des COVs ciblés ayant une teneur supérieure à 1 mg/Nm ³ dans un biogaz brut d'ISDND	59
Figure 42 : Concentrations des COVs ciblés ayant une teneur inférieure à 1 mg/Nm ³ dans les biogaz bruts de l'ISDND 1, de l'ISDND 2, de la STEP et des déchets agricoles étudiés ici ..	59
Figure 43 : Chromatogrammes a) du biogaz brut du site A - 0,26 % et b) du biogaz traité du site A (ISDND 1) - 5,26 %.....	60
Figure 44 : Chromatogramme du biogaz traité du site A ISDND 1 - 0,26% d'intensité	61
Figure 45 : Chromatogrammes a) du biogaz brut du site B (ISDND 2) - 0,26 % d'intensité et b) du biogaz traité par oxydes du site B (ISDND 2) - 1,32%	63
Figure 46 : Chromatogramme zoomé du biogaz traité d'ISDND 2.	64
Figure 47 : Chromatogrammes GCxGC-MS a) du biogaz brut ISDND 2 - 0,26% et b) du biogaz traité après traitement aux oxydes de fer et filtration sur charbon actif - 5,26% pour le même volume de prélèvement théorique.....	64
Figure 48 : Chromatogramme zoomé du biogaz traité d'ISDND 2 après traitement aux oxydes et filtration sur charbon actif	65
Figure 49 : Chromatogramme GCxGC-MS du a) biogaz brut et b) du biométhane de STEP pour le même volume de prélèvement théorique	66
Figure 50 : Chromatogramme zoomé du biométhane (20 L) de STEP	66
Figure 51 : Chromatogramme de l'analyse du a) biogaz brut – 0,26% d'intensité et b) biométhane – 1,05% d'intensité issu de déchets agricoles (site D).....	68
Figure 52 : Chromatogramme zoomé de l'analyse de biométhane issu de déchets agricoles - 0,26% d'intensité	68
Figure 53 : Principe de la reconstruction du signal en GCxGC [21]	85
Figure 54 : Chromatogramme obtenu par Van Deursen <i>et al.</i> en 2000 pour l'analyse des composés soufrés [48]	88

Figure 55 : Chromatogramme obtenu par Machado *et al.* en 2011 pour l'analyse des composés soufrés [49]88

Liste des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques des sites étudiés.....	11
Tableau 2 : Données bibliographiques des composés contenus dans un biogaz issu d'une ISDND [4–21].....	13
Tableau 3 : Données bibliographiques des composés contenus dans un biogaz issu de boues de STEP [4–6, 9, 22, 23].....	13
Tableau 4 : Données bibliographiques des composés contenus dans un biogaz issu de déchets agricoles ou de déchets ménagers [4–6, 24, 25].....	14
Tableau 5 : Composés présents dans biogaz de STEP, de déchets ménagers, de déchets agricoles et d'ISDND classés par familles chimiques (D : dominant, x : présent, (x) : identifié mais données insuffisantes)[6].....	15
Tableau 6: Nombre de composés détectés en fonction du débit de la pompe lors du prélèvement [17].....	18
Tableau 7 : Caractéristiques de la technique d'analyse des COVs dans un biogaz issu de déchets ménagers par TD-GC-MS	20
Tableau 8 : Comparatif des caractéristiques des analyses des BTEX	24
Tableau 9: Caractéristiques de la méthode retenue pour identifier les composés oxygénés.....	25
Tableau 10 : Comparatif des techniques retenues pour la caractérisation des composés soufrés dans les échantillons complexes.....	26
Tableau 11 : Caractéristiques des colonnes chromatographiques employées	29
Tableau 12 : Composés du mélange modèle 1.....	30
Tableau 13 : Composition du mélange modèle 2 pour la semi-quantification.....	31
Tableau 14 : Echantillons analysés	31
Tableau 15 : Caractéristiques des tubes adsorbants utilisés	32
Tableau 16 : Caractéristiques des prélèvements effectués.....	33
Tableau 17 : Caractéristique de la méthode d'extraction	34
Tableau 18 : Résultats des évaporations sous jet d'azote	35
Tableau 19 : Caractéristiques de la méthode employée en GCxGC-MS.....	36
Tableau 20 : Paramètres d'intégration des chromatogrammes en GC-MS et en GCxGC-MS	37
Tableau 21 : Résultats des coélutions obtenues en GC-MS pour le mélange modèle et leur résolution.....	42
Tableau 22 : Nombre de pics identifiés, pics détectés et nombre de pics identifiés faisant partie du mélange modèle 1	47

Tableau 23 : Concentration du lit 1 et lit 2 d'un même échantillon : biogaz brut du site A (1L)	49
Tableau 24 : En gars est indiqué le choix du meilleur volume pour chaque échantillon	50
Tableau 25 : Comparaison des aires obtenues pour les composés du mélange modèle 2 en GC-MS et en GCxGC-MS	51
Tableau 26 : Teneurs des COVs ciblés et abattement de ces teneurs pour l'échantillon de biogaz brut (prélèvement 1L) et de biogaz traité (prélèvement 20L) de l'ISDND 1 (site A). Les concentrations du biogaz brut sont exprimées en $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ tandis que les concentrations du biogaz traité sont exprimées en ng/Nm^3	62
Tableau 27: Teneurs des COVs ciblés et abattement de ces teneurs pour l'échantillon de biogaz brut (prélèvement 1 L) et de biogaz traité (prélèvement 20 L) de l'ISDND 2 (site B). Les concentrations du biogaz brut sont exprimées en $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ tandis que les concentrations du biogaz traité sont exprimées en ng/Nm^3	65
Tableau 28 : Teneurs des COVs ciblés et abattement de ces teneurs pour l'échantillon de biogaz brut (prélèvement de 5 L) et de biométhane (prélèvement de 20 L) de STEP (site C). Les concentrations du biogaz brut sont exprimées en mg/Nm^3 tandis que les concentrations du biométhane sont exprimées en ng/Nm^3	67
Tableau 29 : Teneurs des COVs ciblés et abattement de ces teneurs pour l'échantillon de biogaz brut (prélèvement de 5 L) et de biométhane (prélèvement de 20 L) de déchets agricoles (site D). Les concentrations du biogaz brut et du biométhane sont exprimées en ng/Nm^3	69
Tableau 30 : Les prescriptions technique de GRDF[3].....	84
Tableau 31: Les différents types de modulateurs existants.....	86
Tableau 32 : Principe et schéma de différents types de détecteurs	87
Tableau 33 : 48 HC component air indoor standard - Ref 40353-U Sigma Aldrich – ampoule de 1mL	89
Tableau 34 : EPA 8240B Calibration Standard Mix 2 - Ref 47364 Sigma Aldrich	89
Tableau 35 : 624 Surrogate Standard - Ref 30243 RESTEK	89
Tableau 36 : Temps de rétention de chaque composé du mélange modèle 1 identifié en GC- MS et en GCxGC-MS	91
Tableau 37 : Légende des familles chimiques présentées dans le tableau 36	91

Annexes

Annexe 1 : Les prescriptions techniques de l'opérateur de réseaux GRDF

Annexe 2 : La chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle : Construction d'un chromatogramme

Annexe 3 : Les différents types de modulation en GCxGC

Annexe 4 : Les différents types de détecteurs en GC et GCxGC

Annexe 5 : La caractérisation des composés soufrés dans la littérature

Annexe 6 : Les solutions ayant servi à l'élaboration du mélange modèle

Annexe 7 : L'identification des composés du mélange modèle 1 en GC-MS et en GCxGC-MS

Annexe 1 : Les prescriptions techniques de l'opérateur de réseau GRDF

Caractéristique	Spécification
Pouvoir Calorifique Supérieur (conditions de combustion 0 °C et 1,01325 bar)	Gaz de type H ⁽¹⁾ : 10,7 à 12,8 kWh/m ³ (n) (combustion 25°C : 10,67 à 12,77) Gaz de type B ⁽¹⁾ : 9,5 à 10,5 kWh/m ³ (n) (combustion 25°C : 9,48 à 10,47)
Indice de Wobbe (conditions de combustion 0 °C et 1,01325 bar) ⁽²⁾	Gaz de type H : 13,64 à 15,70 kWh/m ³ (n) (combustion 25°C:13,6 à 15,66) Gaz de type B : 12,01 à 13,06 kWh/m ³ (n) (combustion 25°C : 11,97 à 13,03)
Densité	Comprise entre 0,555 et 0,70
Point de rosée eau	Inférieur à -5°C à la Pression Maximale de Service du réseau en aval du Raccordement ⁽³⁾
Point de rosée hydrocarbures ⁽⁴⁾	Inférieur à -2°C de 1 à 70 bar
Teneur en soufre total	Inférieure à 30 mgS/m ³ (n)
Teneur en soufre mercaptique	Inférieure à 6 mgS/m ³ (n)
Teneur en soufre de H ₂ S + COS	Inférieure à 5 mgS/m ³ (n)
Teneur en CO ₂	Inférieure à 2,5 % (molaire)
Teneur en Tétrahydrothiophène (produit odorisant THT)	Comprise entre 15 et 40 mg/m ³ (n)
Teneur en O ₂	Inférieure à 100 ppmv
Impuretés	Gaz pouvant être transporté, stocké et commercialisé sans subir de traitement supplémentaire
Hg	Inférieur à 1 µg/m ³ (n)
Cl	Inférieur à 1 mg/m ³ (n)
F	Inférieur à 10 mg/m ³ (n)
H ₂	Inférieur à 6 %
NH ₃	Inférieur à 3 mg/m ³ (n)
CO	Inférieur à 2 %

Tableau 30 : Les prescriptions technique de GRDF[3]

- (1) *Gaz de type H : gaz à haut pouvoir calorifique. Gaz de type B : Gaz à bas pouvoir calorifique.*
- (2) *Ces valeurs sont celles discutées dans le cadre de l'association Easee-gas. Concernant la limite supérieure pour l'indice de Wobbe, des vérifications sont en cours pour déterminer à quelle date la valeur de 15,85 kWh/m³(n) (au lieu de 15,7) discutée au sein d'Easee-gas serait acceptable en France.*
- (3) *La conversion du point de rosée eau en teneur en eau et inversement est effectuée selon la norme ISO 18 453 « Natural gas – Correlation between water content and water dew point » (Corrélation de Gergwater).*
- (4) *Il s'agit d'une spécification applicable au gaz naturel qui ne couvre que les hydrocarbures et pas les huiles*

Annexe 2 : La chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle : Reconstruction d'un chromatogramme

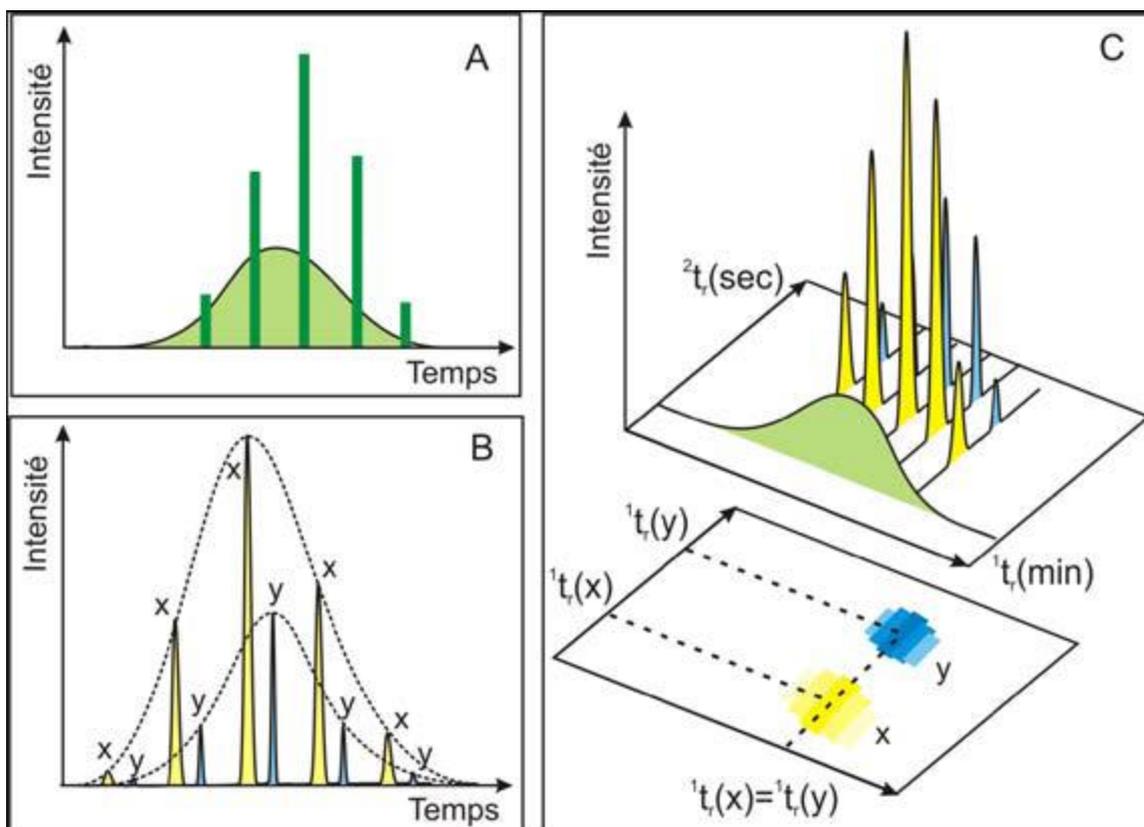


Figure 53 : Principe de la reconstruction du signal en GCxGC [21]

La figure 53 décrit la conversion des données brutes d'acquisition en chromatogramme bidimensionnel. En effet, le pic d'élution issu de la première dimension (A) est échantillonné par le modulateur. Chaque fraction est focalisée puis injectée en continu dans la deuxième colonne. Le signal détecté correspond donc à une succession de séparations réalisées dans la deuxième dimension (B). En associant ces chromatogrammes, le signal est reconstruit en deux dimensions (temps de rétention de première dimension en abscisse et temps de rétention de seconde dimension en ordonnée) qui s'apparente à une cartographie de l'échantillon dans laquelle l'intensité des pics chromatographiques est traduite par un dégradé de couleur (C).

Ainsi, le début de chaque cycle de modulation marque le temps de rétention d'un composé dans la première dimension tandis que le maximum de chaque pic marque le temps de rétention dans la deuxième dimension.

Enfin, dans l'exemple présenté sur la figure 53, deux solutés (x et y) co-élus après la première dimension sont résolus lors de la seconde séparation pourvu que la nature des phases stationnaires soit adaptée.

Annexe 3 : Les différents types de modulation en GCxGC

Type de modulateur	Exemple	Fonctionnement
Modulateur chauffant	<p>Principe du modulateur de Philipps</p>	<p>Une fraction d'analytes entre en (A) dans le modulateur et il est focalisé par le film mince (surface de la phase stationnaire à l'intérieur d'une colonne) de la première colonne. Ensuite, le courant électrique passe dans le revêtement métallique, le modulateur est chauffé et la fraction rassemblée précédemment est relâchée (B). Toutes les fractions entrant dans le système de modulation à ce moment-là passent aussi dans la colonne jusqu'à ce qu'elle refroidisse. Puis, le fragment focalisé et une partie d'une autre fraction entrent dans la seconde colonne (C).</p>
Modulateur à vanne	<p>Modulateur à vanne avec une valve à 6 voies</p>	<p>Généralement, l'effluent de la première colonne est rejeté pendant que l'alimentation en gaz vecteur assure un flux vers la deuxième colonne. La commutation rapide de la valve à 6 voies crée des impulsions d'échantillon qui sont injectées dans la seconde colonne.</p>
Modulateur capillaire	<p>Modulateur de flux capillaire</p> <p> → Flux du système → Flux de collection → Flux d'injection </p>	<p>La chaîne de collecte est remplie d'H₂. L'effluent de la 1^{ère} colonne entre dans le modulateur et dans une des extrémités du canal de collection. Les substances à analyser sont alors stockées dans le canal de collection et le flux d'H₂ est envoyé vers la 2^e colonne. Ensuite, l'étape d'injection permet le transfert de la matière dans la 2^e colonne grâce au passage du flux de H₂ dans le canal de collection. Cette commutation rapide se fait par un jeu de contre-pression et d'électrovannes.</p>

Tableau 31: Les différents types de modulateurs existants

Annexe 4 : Les différents types de détecteurs en GC et GCxGC

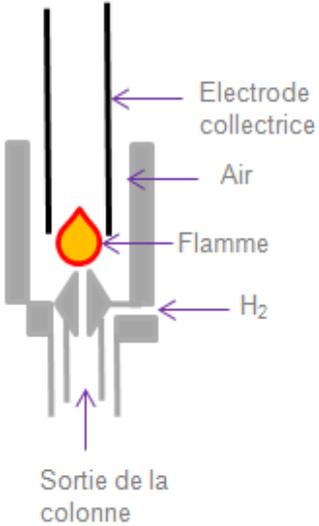
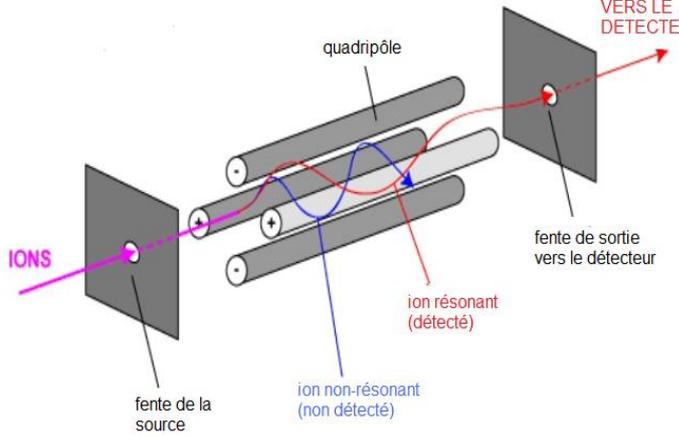
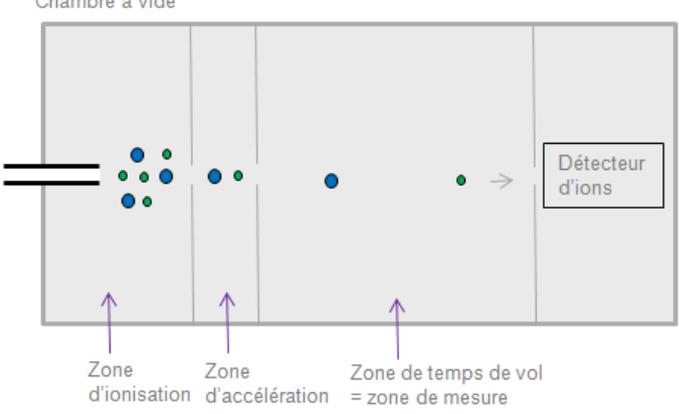
<p>FID (Détecteur à ionisation de flamme)</p>		<p>C'est le détecteur le plus utilisé en chromatographie gazeuse. Il est universel et destructif. Les composés organiques sortant de la colonne forment des ions par passage dans une flamme issue de la combustion d'hydrogène et d'air. Les ions sont collectés par deux électrodes entre lesquelles une différence de potentiel est appliquée. Il en résulte un courant électrique recueilli par un électromètre qui le transforme en tension, l'amplifie et l'enregistre.</p>
<p>qMS (Spectromètre de masse de type quadripôle)</p>		<p>La source envoie des ions à travers le quadripôle. Les plaques de focalisation permettent l'application d'un champ électrique ou/et magnétique. Les ions sont ensuite sélectionnés en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z). Un ion à la bonne fréquence oscillera dans le quadripôle et sera acheminé vers le détecteur.</p>
<p>TOFMS (Spectromètre de masse à temps de vol)</p>		<p>Les molécules sont d'abord ionisées puis les ions sont accélérés par un champ électrique de valeur connue. Ces ions vont alors traverser un tube de vide de longueur connue et le temps mis par une particule chargée pour atteindre le détecteur sera mesurée.</p>

Tableau 32 : Principe et schéma de différents types de détecteurs

Annexe 5 : La caractérisation des composés soufrés dans la littérature

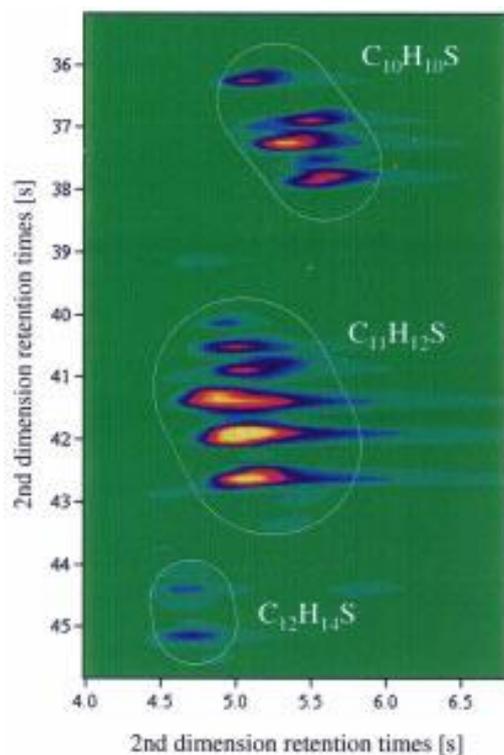


Figure 54 : Chromatogramme obtenu par Van Deursen *et al.* en 2000 pour l'analyse des composés soufrés [48]

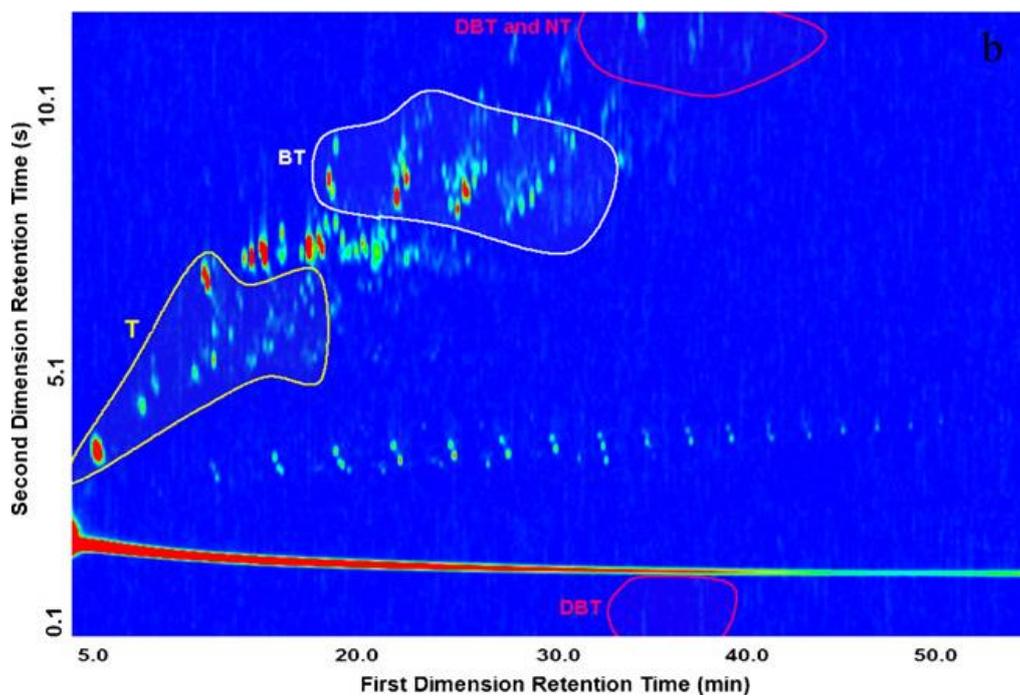


Figure 55 : Chromatogramme obtenu par Machado *et al.* en 2011 pour l'analyse des composés soufrés [49]

Annexe 6 : Les solutions ayant servie à l'élaboration du mélange modèle

Composés	Concentration (µg/mL)	Composés	Concentration (µg/mL)
Hexane	1000	Ethylbenzene	1000
Heptane	1000	o-Xylene	1000
Octane	1000	m-Xylene	1000
Nonane	1000	p-Xylene	1000
Decane	1000	Styrene	1000
Undecane	1000	2-Ethyltoluene	1000
Dodecane	1000	3-Ethyltoluene	1000
Tridecane	1000	4-Ethyltoluene	1000
Tetradecane	1000	1,2,3-Trimethylbenzene	1000
Pentadecane	1000	1,2,4-Trimethylbenzene	1000
Hexadecane	1000	1,3,5-Trimethylbenzene	1000
2,4-Dimethylpentane	1000	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	1000
Dichloromethane	1000	(1S)-(-)-alpha-Pinene	1000
Chloroform	1000	(-)-beta-Pinene	1000
1,2-Dichloropropane	1000	(R)-(+)-Limonene	1000
1,2-Dichloroethane	1000	Ethyl alcohol, Pure	1000
Trichloroethylene	1000	1-Propanol	1000
Tetrachloroethylene	1000	2-Propanol	1000
1,4-Dichlorobenzene	1000	1-Butanol	1000
Bromodichloromethane	1000	Acetone	1000
Dibromochloromethane	1000	2-Butanone	1000
Benzene	1000	4-Methyl-2-pentanone	1000
Toluene	1000	Nonanal	1000
Méthanol : Eau	19 : 1	Decanal	1000

Tableau 33 : 48 HC component air indoor standard - Ref 40353-U Sigma Aldrich – ampoule de 1 mL

Composés	Concentration (µg/mL)	Composés	Concentration (µg/mL)
Acetone	2000	2-Hexanone	2000
Acetonitrile	2000	4-Methyl-2-pentanone	2000
Acrylonitrile	2000	2-Methyl-1-propanol	2000
2-Butanone	2000	Méthanol : Eau	4 : 1

Tableau 34 : EPA 8240B Calibration Standard Mix 2 - Ref 47364 Sigma Aldrich

Composés	Concentration (µg/mL)	Composés	Concentration (µg/mL)
Pentafluorobenzene	2000	1-bromo-4-fluorobenzene	2000
Fluorobenzene	2000	Methanol	qsq

Tableau 35 : 624 Surrogate Standard - Ref 30243 RESTEK

Annexe 7 : L'identification des composés du mélange modèle 1 en GC-MS et en GCxGC-MS

GC-MS		GCxGC-MS		
Nom des composés	TR (min)	Nom des composés	TR -1D (min)	TR - 2D (min)
chloroform	5,1	chloroform	5,0	0,8
		1-propanol, 2-methyl	5,1	1,0
pentafluorobenzene	5,4	pentafluorobenzene	5,3	0,8
1,2 dichloroethane	5,6	1,2-dichloroethane	5,6	1,2
benzene	5,8	benzene	5,7	2,2
thiophene	6,0	thiophene	5,9	0,9
		1-butanol	5,8	1,2
hexamethyldisiloxane/fluorobenzene	6,1	hexamethyldisiloxane	6,0	0,8
fluorobenzene	6,1	fluorobenzene	6,0	4,4
2-pentanone/isooctane	6,4	2-pentanone	6,3	1,3
isooctane	6,4	isooctane	6,3	4,0
		heptane	6,6	2,0
2-ethylfuran/trichloroethene	6,8	2-ethylfuran	6,7	1,2
		trichloroethylene	6,7	4,5
		1,2-dichloropropane	6,8	0,4
2,5-dimethylfuran	7,0	2,5-dimethylfuran	6,8	4,5
bromodichloromethane	7,3	bromodichloromethane	7,1	1,4
methylcyclohexane	7,7	methylcyclohexane	7,5	4,2
ethylcyclopentane	8,1	ethylcyclopentane	7,9	4,3
4-methyl-2-pentanone	8,3	methyl isobutyl ketone	8,1	1,5
dimethyl disulfide	8,5	disulfide dimethyl	8,3	1,8
toluene	9,6	toluene	9,3	1,7
2-methylthiophene	9,8	2-methylthiophene	9,5	1,9
1,1,2-trichloroethane	10,2	1,1,2-trichloroethane	9,9	2,1
2-hexanone	10,8	2-hexanone	10,5	2,0
1-octene	10,9	1-octene	10,6	1,2
octane	11,5	octane	11,1	1,1
butanoic acid, ethyl ester/dibromochloromethane	11,5	butanoic acid, ethyl ester	11,2	2,0
		dibromochloromethane	11,3	2,5
tetrachloroethylene	11,8	tetrachloroethylene	11,5	1,8
acetic acid, butyl ester	12,4	acetic acid, butyl ester	12,2	1,3
hexamethylcyclotrisiloxane	12,5	hexamethylcyclotrisiloxane	12,1	2,1
ethylcyclohexane	13,9	ethylcyclohexane	13,5	1,5
4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone	14,2	4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone	13,9	3,0
chlorobenzene	14,6	chlorobenzene	14,3	2,5
ethylbenzene	15,7	ethylbenzene	15,3	2,2
p-xylene	16,4	p-xylene	16,0	2,1
m-xylene	16,5	m-xylene	16,1	2,0
octamethyltrisiloxane	16,8	octamethyltrisiloxane	16,4	1,1
o-xylene/styrene	17,9	styrene	17,5	2,4
		o-xylene	17,6	2,2
nonane	18,6	nonane	18,3	1,2
1,1,2,2-tetrachloroethane	19,9	1,1,2,2-tetrachloroethane	19,6	2,6
isopropylbenzene	20,1	isopropylbenzene	19,8	2,2
1-bromo-4-fluorobenzene	20,4	1-bromo-4-fluorobenzene	20,0	2,5
a-pinene	20,8	alpha-pinene	20,5	1,5
camphene	21,9	camphene	21,6	1,7

n-propylbenzene	22,1	prpopylbenzene	21,8	2,1
m-ethyltoluene	22,6	m-ehlytoluene	22,3	2,1
p-ethyltoluene	22,8	p-ethyltoluene	22,5	2,1
o-ehlytoluene	23,2	o-ethyltoluene	22,9	2,0
phenol + autres composes	23,7	beta-pinene	23,4	2,2
		1,2,3-trinethylbenzene	23,4	2,9
		phenol	23,5	1,6
octamethylcyclotrisiloxane	24,2	octamethylcyclotetrasiloxane	24,0	1,2
1-decene/1,3,5-trimethylbenzene	24,7	1-decene	24,4	1,4
		1,3,5-trimethylbenzene	24,5	2,1
butanoic acid, butyl ester	25,0	butanoic acid, ethyl ester	24,7	2,0
decane	25,2	decane	25,0	1,3
1,3-dichlorobenzene	25,4	1,3-dichlorobenzene	25,2	2,4
1,4-dichlorobenzene	26,0	1,4-dichlorobenzene	25,8	2,4
1,2,4-trimethylbenzene	26,4	1,2,4-trimethylbenzene	26,1	2,3
p-cymene	26,7	p-cymene	26,4	2,1
d-limonene	27,0	d-limonene	26,7	1,7
1,2-dichlorobenzene	27,1	1,2-dichlorobenzene	26,8	2,6
indane/butylcyclohexane	27,2	butylcyclohexane	27,0	1,6
		indane	26,9	2,5
decamethyltetrasiloxane	28,5	decamethyltetrasiloxane	28,3	1,2
trans-decaline	28,7	trans-decaline	28,5	1,7
terpinolene	30,2	terpinolene	30,0	1,9
undecane	31,1	undecane	30,9	1,4
cis-decaline	31,2	cis-decaline	31,0	1,9
nonanal	31,3	nonanal	31,2	1,9
1,2,4,5-tetramethylbenzene	31,9	1,2,4,5-tetramechtylbenzene	31,7	2,1
decamethylcyclopentasiloxane	32,9	decamethylcyclopentasiloxane	32,8	1,2
naphthalene	35,6	naphthalene	35,4	2,9
hexanoic acid, butyl ester	35,8	hexanoic acid, butyl ester	35,7	1,9
benzo(b)thiophene	35,9	benzo(b)thiophene	35,8	3,1
dodecane	36,3	dodecane	36,2	1,4
decanal	36,6	decanal	36,5	1,9
dodecamethylpentasiloxane	37,4	dodecamethylpentasiloxane	37,3	1,1
benzothiazole	37,5	benzothiazole	37,4	2,6
2-methylnaphthalene/dodecamethylpentasiloxane	39,4	2-methylnaphthalene	39,4	1,4
		dodecamehtylcyclohexasiloxane	39,5	0,9
1-methylaphthalene	39,7	1-methylnaphthalene	39,7	1,4
tetradecane	41,1	tetradecane	41,1	0,9
pentadecane	42,2	pentadecane	42,2	0,8
dibenzofuran	42,5	dibenzofuran	42,5	1,2
hexadecane	43,0	hexadecane	43,0	0,8
dibenzothiophene	44,3	dibenzothiophene/ pic colonne	44,4	1,2
benzo(a)pyrene	57,9	benzo(a)pyrene	57,6	1,3

Tableau 36 : Temps de rétention de chaque composé du mélange modèle 1 identifié en GC-MS et en GCxGC-MS

Alcane et cycloalcanes	Organo-oxygénés
Alcènes et terpènes	Organo-chlorés
Hydrocarbures monoaromatiques	Organo-soufrés
Hydrocarbures polyaromatiques	Siloxanes

Tableau 37 : Légende des familles chimiques présentées dans le tableau 36