

Développement d'un désorbeur thermique miniaturisé pour la micro-chromatographie en phase gazeuse. Application au contrôle de l'air intérieur.

Development of a miniaturized thermal desorber for micro gas chromatography. Application to indoor air monitoring.

R. Cozic, A. Delauzun , C. Ailliot, A. Bart

SRA Instruments 210 rue des Sources 69280 Marcy l'Etoile

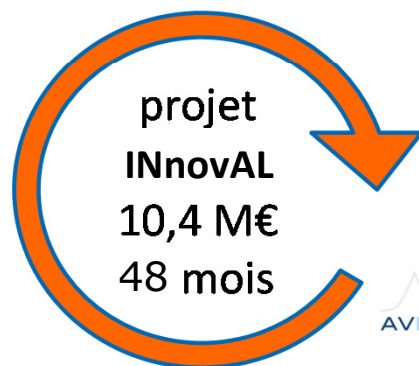
Un projet collaboratif pour répondre au besoin d'analyseurs miniaturisés

Utilisateurs
demande et validation



AXELERA
Conjuguons chimie et environnement

Laboratoires académiques
Recherche et optimisation



Fabricants
développement & industrialisation



Financiers :

GRAND LYON
communauté urbaine

dgcis
direction générale de la compétitivité
de l'industrie et des services



l'Europe
s'engage
en Rhône-Alpes
avec le FEDER

GRENOBLE • ALPES
Métropole

Rhône-Alpes Région



Le futur de l'analyse industrielle en ligne : l'analyse in-situ

- être capable d'analyser au **"cœur du procédé"** → **"apporter l'analyseur à l'échantillon"**
- Pour réduire la durée des expérimentations – augmenter la cadence des mesures



- microanalyseurs pour suivre la stabilité des procédés, la qualité des produits, etc...
- excellente répétabilité, fiabilité des systèmes, bonne concordance avec les méthodes standardisées

➤ **qualité de l'analyse, sécurité de l'échantillonnage, gestion des déchets, coût des installations, systèmes énergivores**

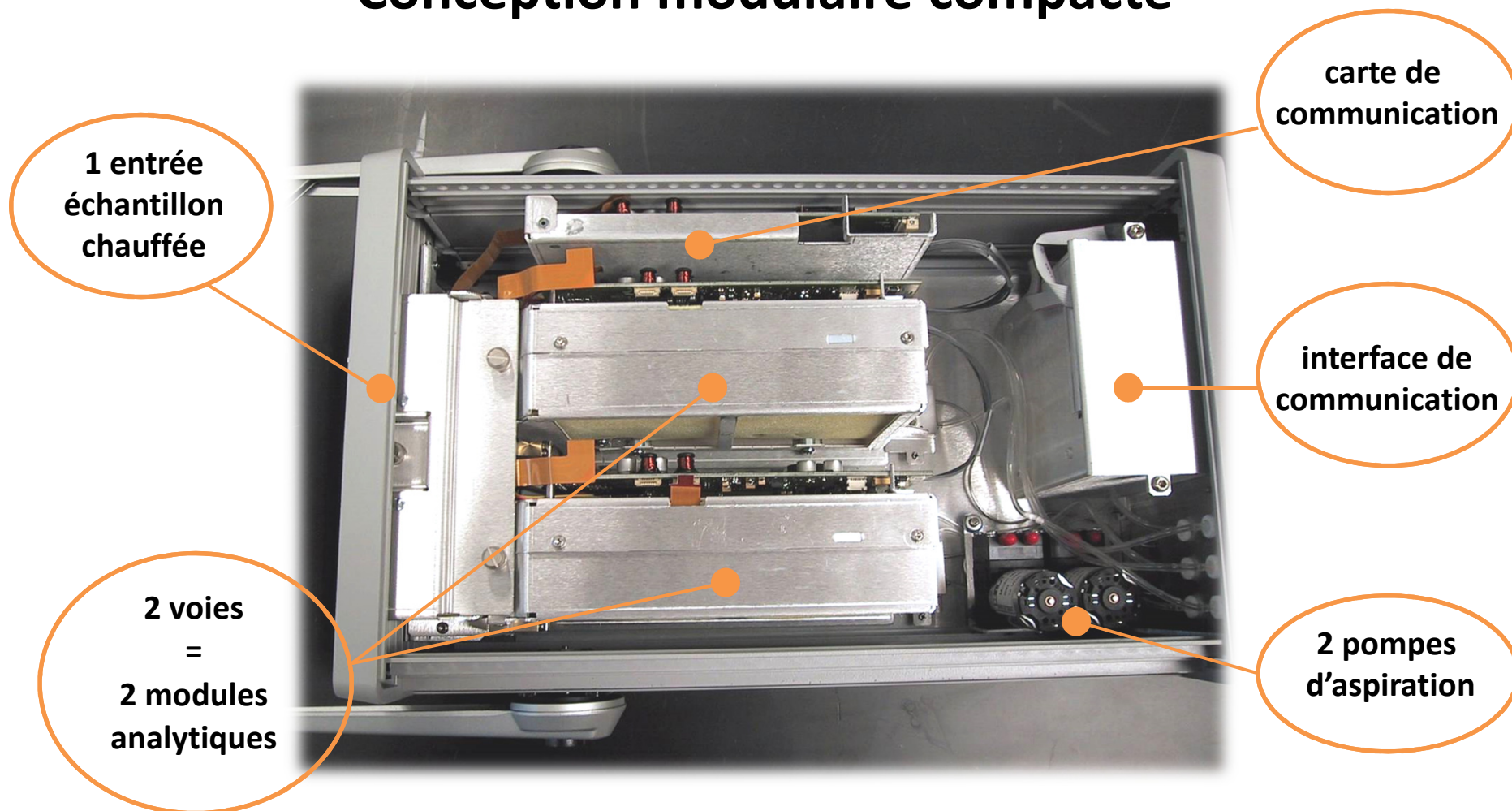
Problématiques avec les instruments actuels:

- Difficulté pour l'implantation directe sur site
- Désaccord entre les analyseurs et les besoins industriels et de la R&D
- Certaines techniques de laboratoire ne sont toujours pas disponibles pour des applications in-situ

Rappels sur la Micro-GC



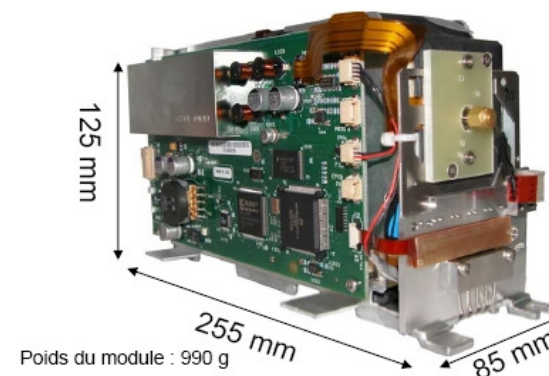
Conception modulaire compacte



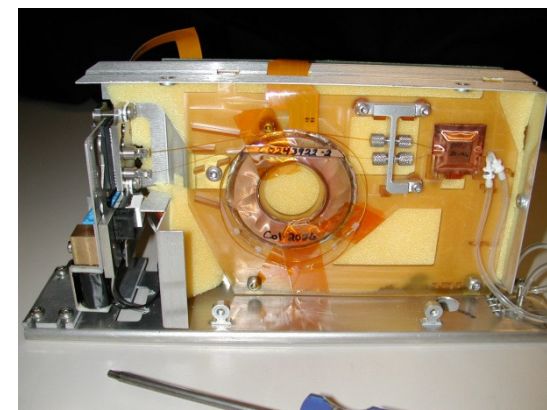
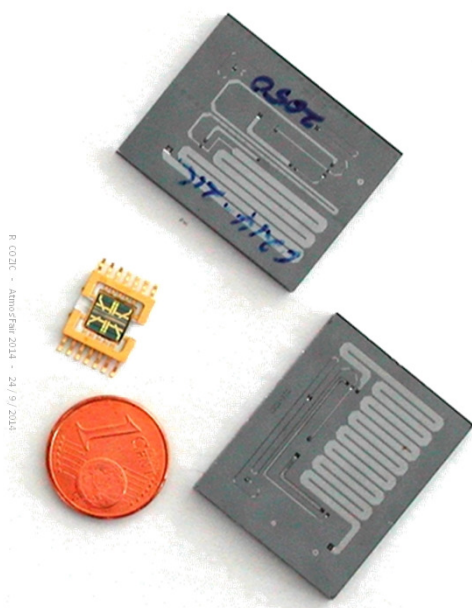
La micro-technologie

Le module analytique est un analyseur complet : l'injecteur, la colonne, le détecteur et l'électronique pour la régulation du gaz vecteur et le contrôle de l'acquisition.

Encombrement du module



La miniaturisation des composants (ici à gauche 1 détecteur μ -TCD et 2 injecteurs) permet une très faible consommation de gaz, des analyses rapides, une très bonne sensibilité et une détection de quelques ppm_v jusqu'à 100%.

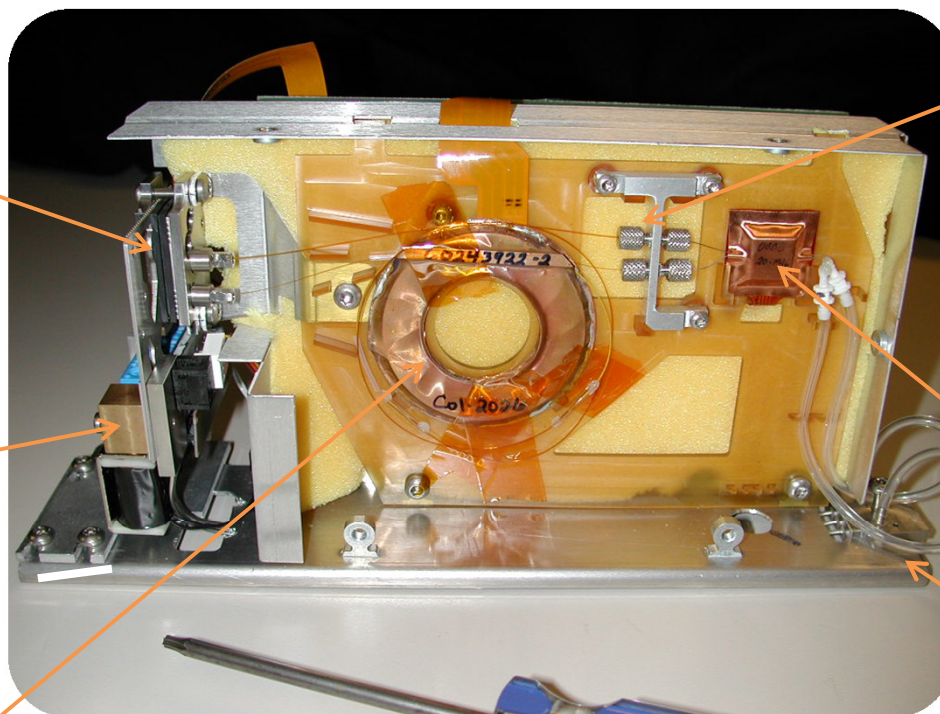


Le module analytique

injecteur
(MEMS*)

régulation
électronique du
gaz (EPC)

colonne
capillaire



connexions
faible
volume mort

détecteur
universel
 μ -TCD (MEMS*)

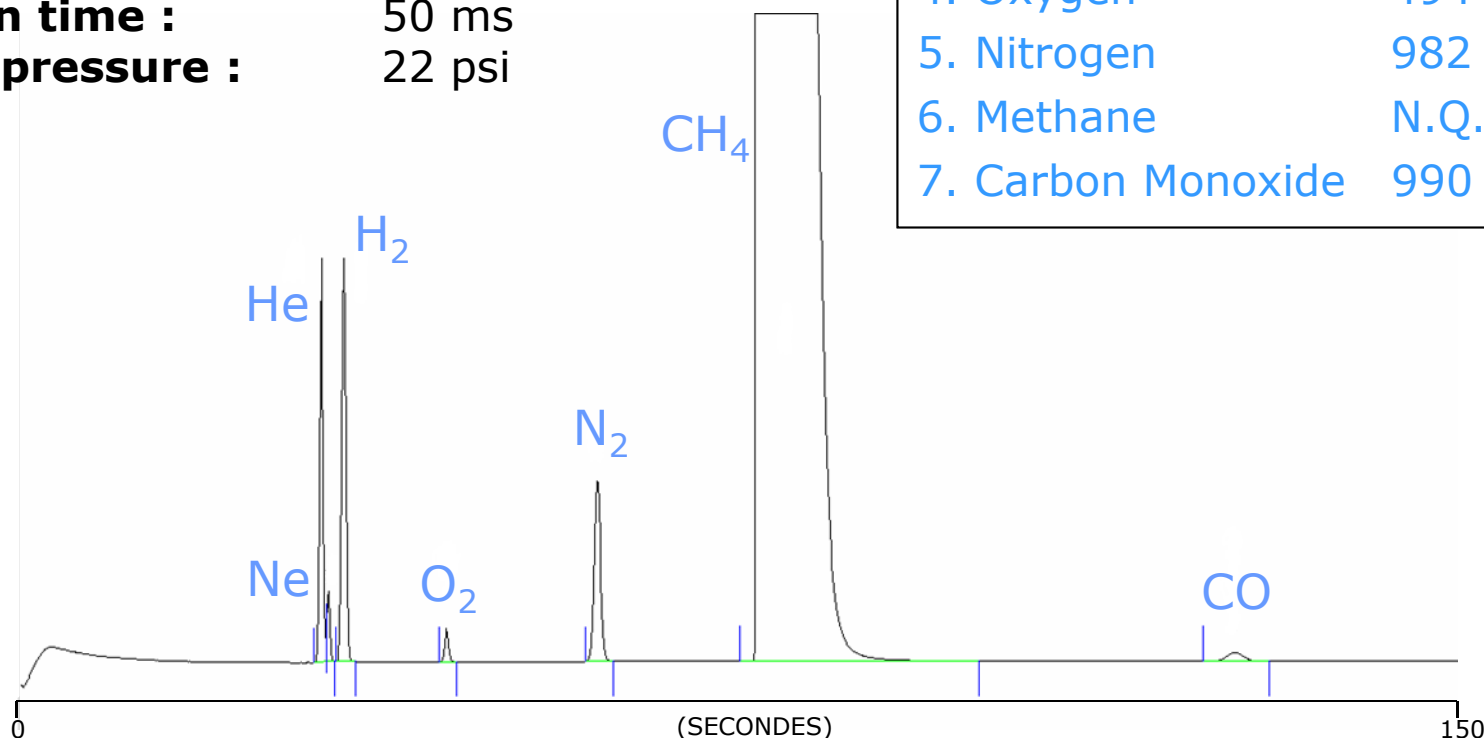
événements

*MEMS = Micro Electro-Mechanical System

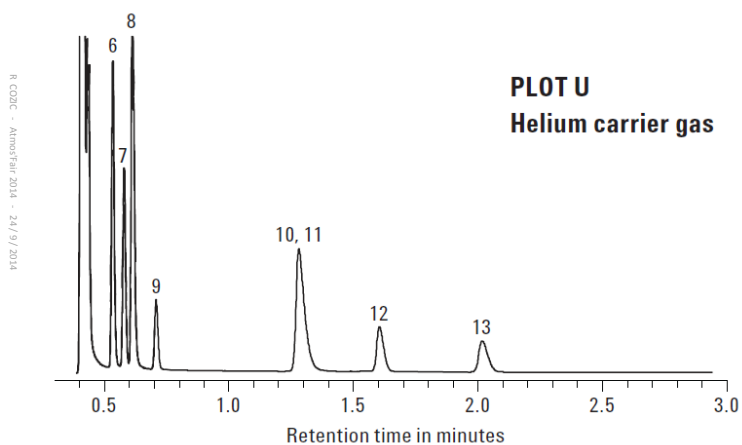
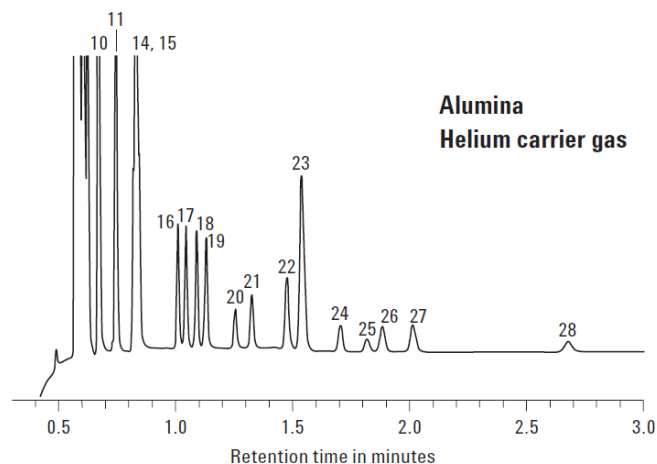
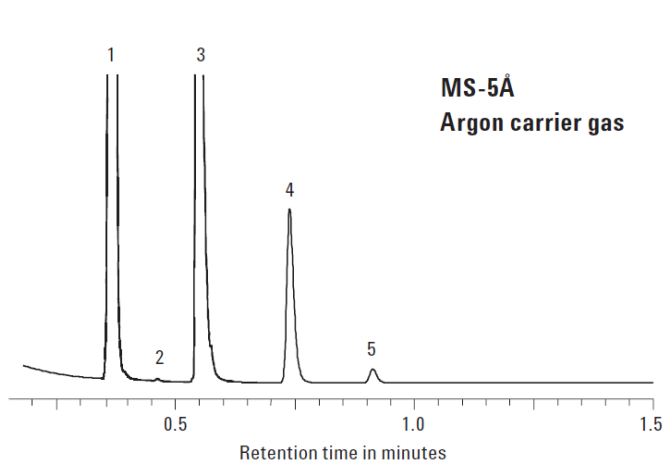
Analyse des gaz permanents en 150 secondes

Column : MS5Å
Carrier gas : argon
Injector temperature : non heated
Column temperature : 90°C
Injection time : 50 ms
Column pressure : 22 psi

| | |
|--------------------|----------------------|
| 1. Helium | 978 ppm _v |
| 2. Neon | 490 ppm _v |
| 3. Hydrogen | 981 ppm _v |
| 4. Oxygen | 494 ppm _v |
| 5. Nitrogen | 982 ppm _v |
| 6. Methane | N.Q. |
| 7. Carbon Monoxide | 990 ppm _v |



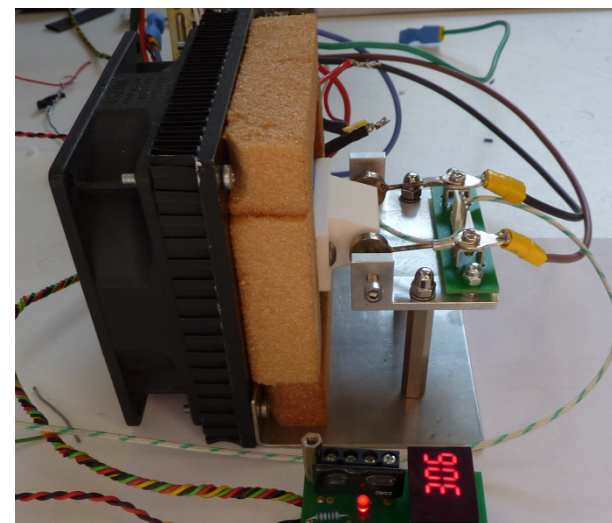
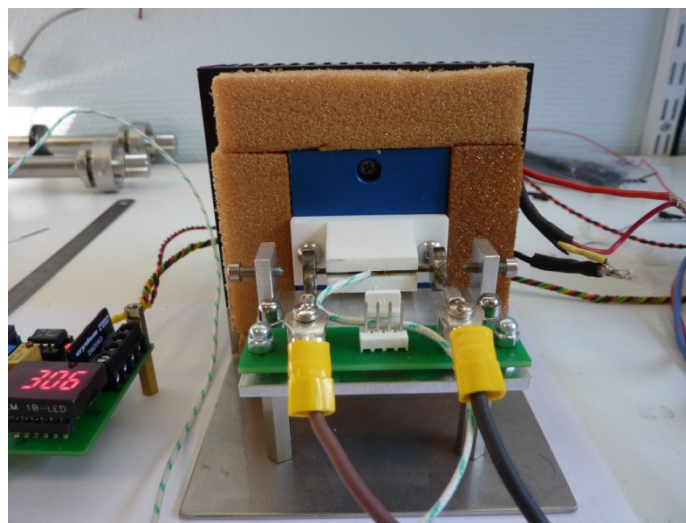
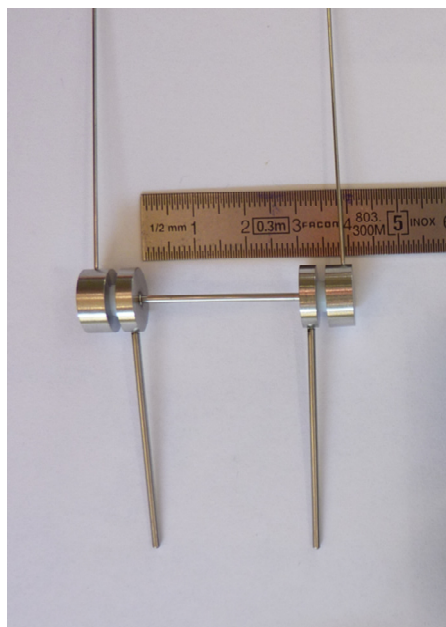
Résultat type avec 3 modules μ GC



Peak Identification

| | | | |
|--------------------|--------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1. Hydrogen | 8. Ethane | 15. n-Butane | 22. 1,3-Butadiene |
| 2. Oxygen | 9. Acetylene | 16. <i>trans</i> -2-Butene | 23. Methyl acetylene |
| 3. Nitrogen | 10. Propane | 17. 1-Butene | 24. 3-Methyl-2-butene |
| 4. Methane | 11. Propylene | 18. iso-Butene | 25. <i>trans</i> -2-Pentene |
| 5. Carbon monoxide | 12. 1,2-Propadiene | 19. <i>cis</i> -2-Butene | 26. 1-Pentene |
| 6. Carbon dioxide | 13. Propyne | 20. iso-Pentane | 27. <i>cis</i> -2-Pentene |
| 7. Ethylene | 14. iso-Butane | 21. n-Pentane | 28. n-Hexane |

Piège tubulaire de technologie conventionnelle



Dimensions du piège: longueur 36mm x diamètre interne 2mm

Capacité: environ 40mg d'adsorbant

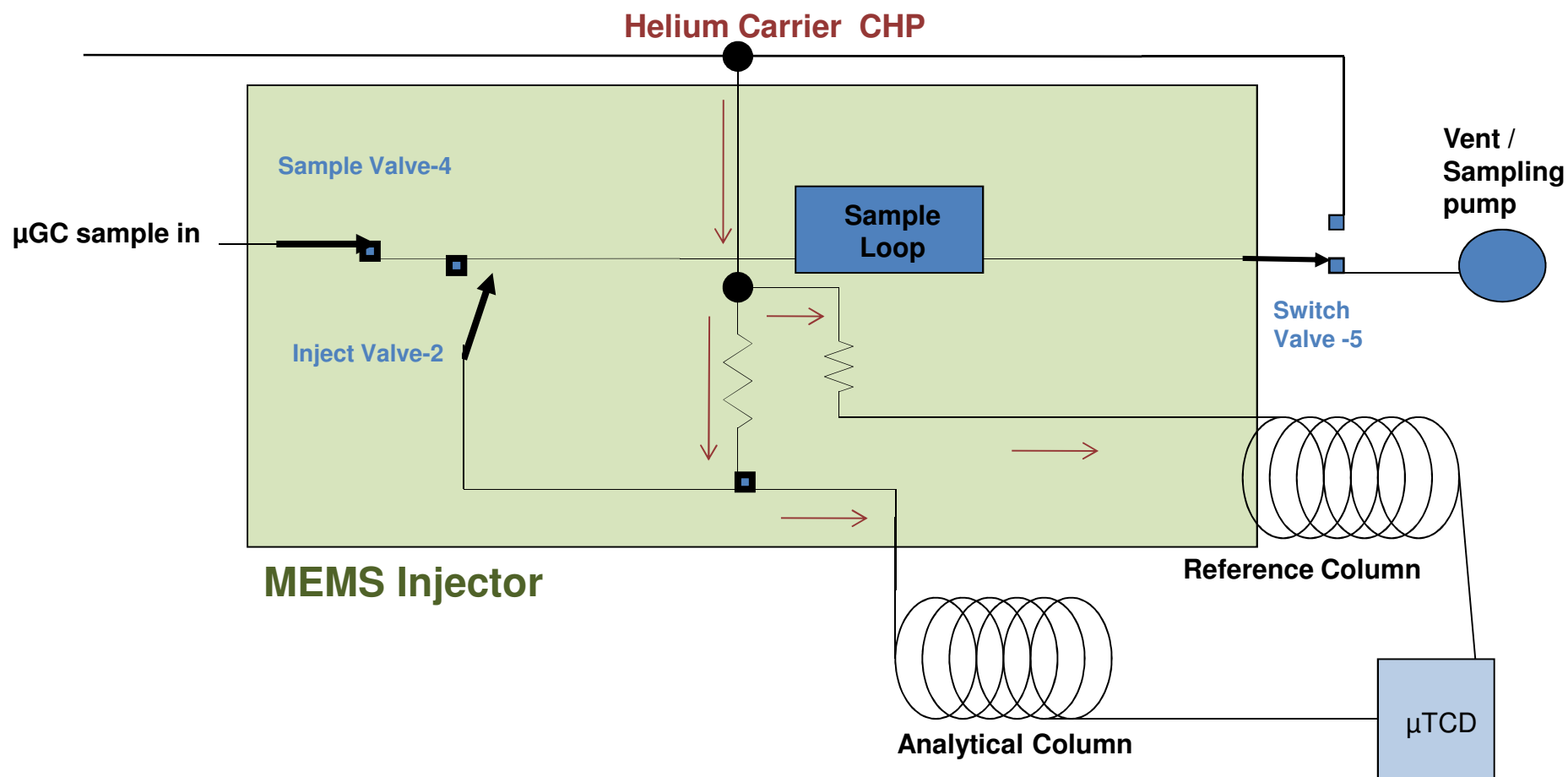
Chauffage: par effet Joule

Refroidissement: par effet Peltier

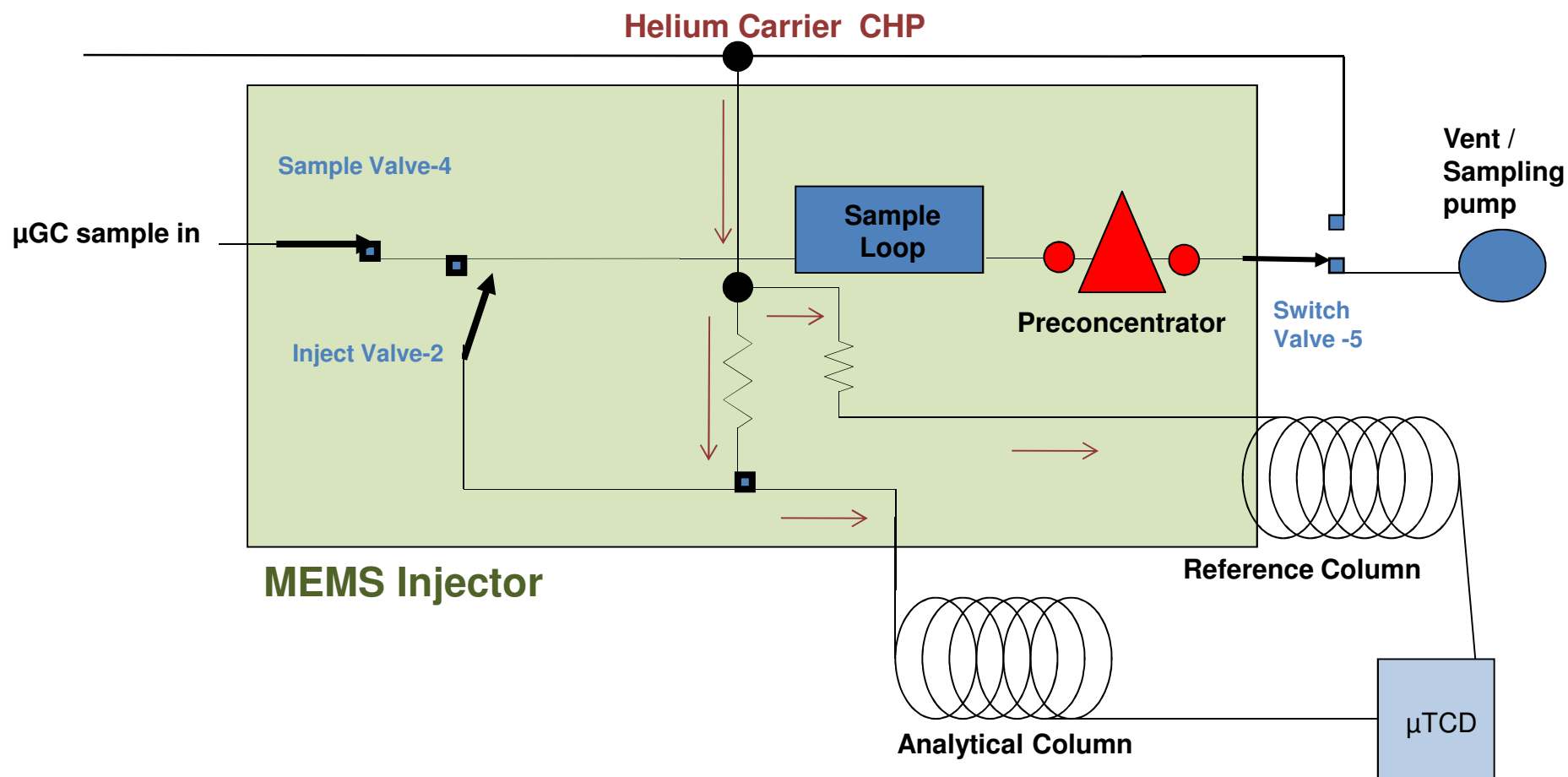
Couplage SmarTD / MicroGC



Première version par insertion du piège en sortie de la boucle d'injection du MicroGC



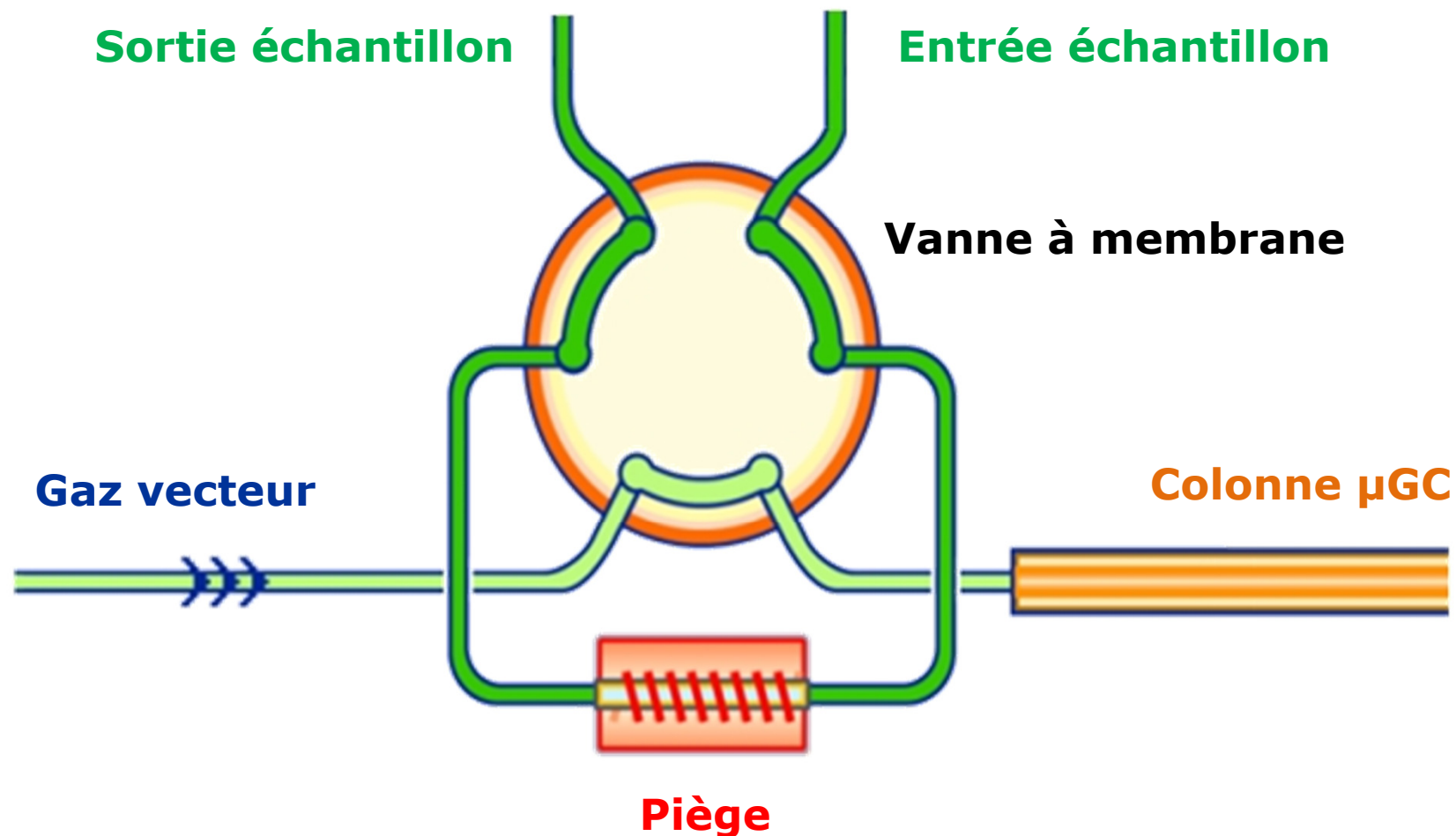
Première version par insertion du piège en sortie de la boucle d'injection du MicroGC



Problèmes rencontrés avec ce type de montage

- Débit de prélèvement insuffisant de l'ordre de 30mL/min.
- Effet mémoire important car purge insuffisante
- Optimisation compliquée des paramètres d'injection
- Température de l'injecteur MEMS inadaptée


Version actuelle par remplacement de l'injecteur MEMS



Spécifications du préconcentrateur SmarTD

- Dispositif Peltier permettant d'obtenir une température de piégeage proche de 0°C
- Température de désorption flash contrôlée $\geq 250^{\circ}\text{C}$: moins de 5 sec. pour passer de 0°C à 250°C
- Echantillonnage sans passer par l'injecteur
=> Débit de prélèvement supérieur à 100mL/min.
- Différents adsorbants possibles :
Tenax TA, Carbograph 1TD, 2TD, ...

Interface web embarquée



Thermal Desorber
Release Version: 1.30 TCP/IP Version: v5.36
 Compiling Date: Aug 12 2013 15:25:45 Serial Number: 0001

Menu

 Advanced Settings
 IP Configuration

Phase 1
 Not Ready

Inputs

 GC Ready Yes
 Start Off

Status

 Line set to 150 °C Not Ready
 Currently 46 °C
 Valve set to 150 °C Ready
 Currently 149 °C
 Trap t' Not Ready
 Currently 5 °C
 Trap Cooling On
 Desorption Count 9

Cycle Configuration

 Phase 1 x New

Sequence

 Sampling Duration (s)
 Sampling Flow (%) Off
 Desorption
 Injection Duration(s)
 GC Cycle Duration (s)
 Pre-Cooling Duration(s)

 Start Stop

Parameters for Phase 1

 Sampling Duration (s) 1m00s External Start ☐
 Sampling Flow (%) All or Nothing Wait for SmarTD Ready ☒
 Desorption Heat Spike (s) 30s Wait for GC Ready ☒
 Injection Duration (s) 10s Runs ☐ Infinite 1
 Cycle Duration (s) 20m00s
 Pre-Cooling Duration (s) 3m00s

 Save Sequence Default

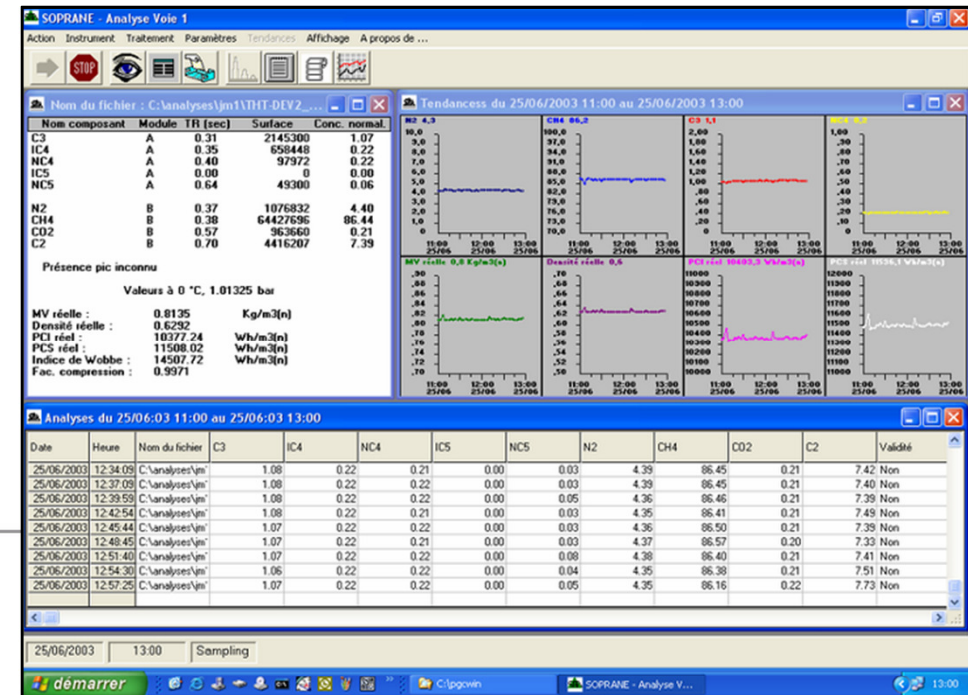
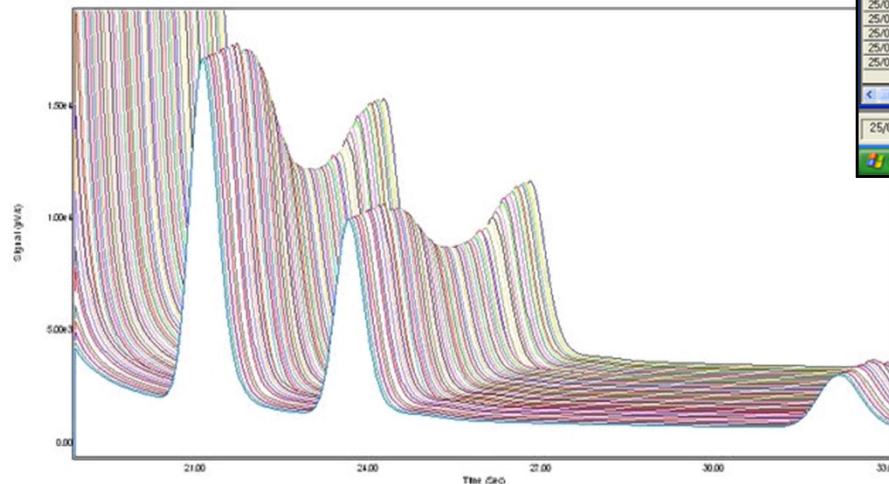
Information

[27] WARNING : T°C trap-C parameter out of boundaries (0° - 330°)
 [28] INFO : Method up to date. Waiting for 'Start'
 [29] INFO : Method up to date (Start).

SRA Instruments 150, rue des Sources | 69280 Marcy l'Etoile | France
 Tel. +33 04 7844 2947 | Fax +33 04 7844 2962 | info@sra-instruments.com | www.sra-instruments.com
 Siege Social: 150, rue des Sources , 69280 Marcy l'Etoile
 SA a Directoire et a Conseil de Surveillance au capital de 150 000 Euros

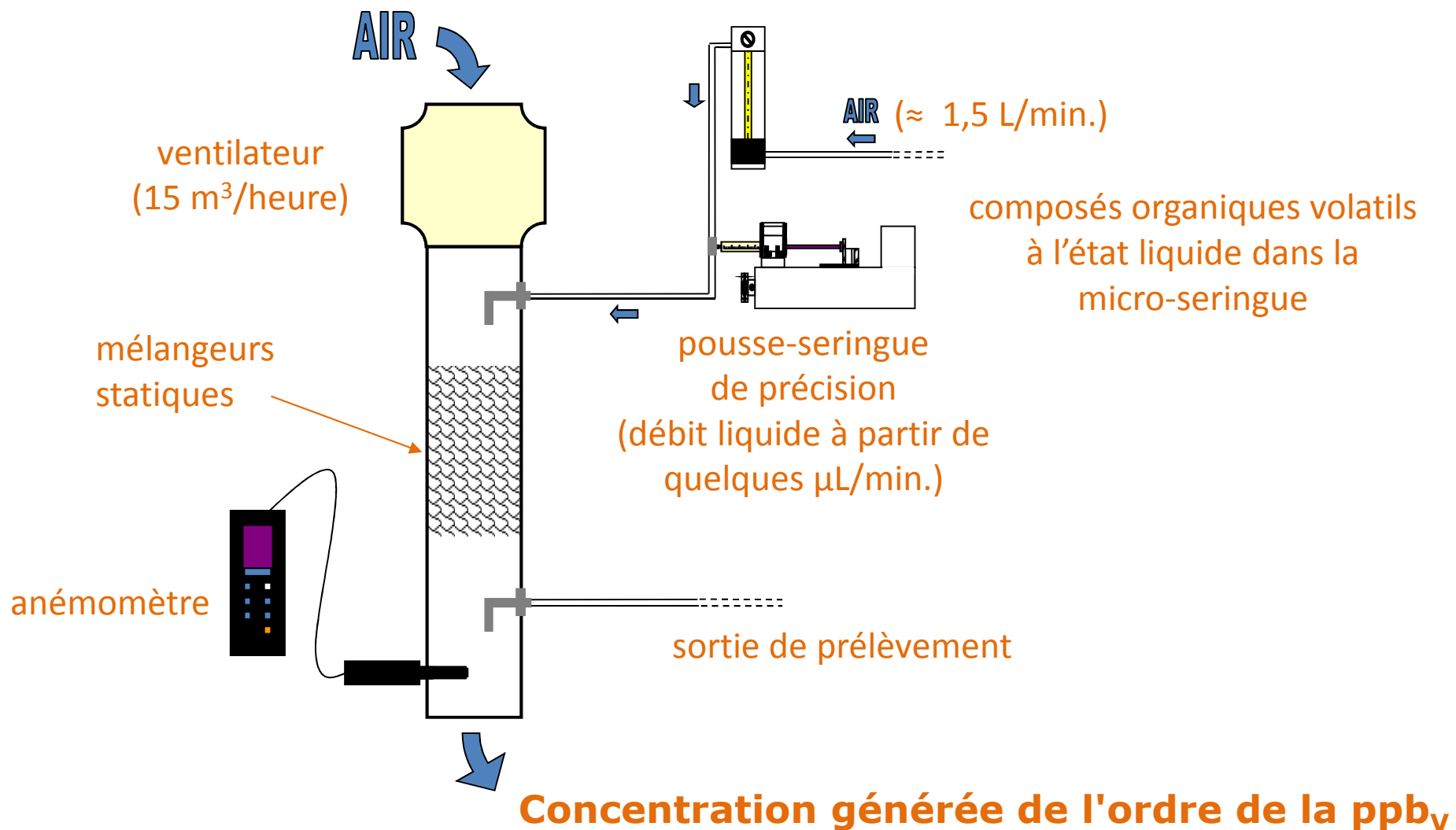
Logiciel de micro-chromatographie Soprane

- Suivi des tendances
- Gestion des alarmes
- Calculs spécifiques
- Transmission des résultats analogique (4-20mA) ou numérique (ethernet, modbus,..)



- Gestion des lignes d'échantillonnage
- Comparateur graphique des chromatogrammes

Banc de dilution pour l'étalonnage



Campagne de mesures SmarTD/ μ GC au sein du laboratoire de contrôle d'une usine chimique

hotte utilisée
pour la
validation
des produits



Prise d'échantillon
de l'analyseur
SmarTD/ μ GC

Conditions analytiques

Préconcentrateur SmarTD

Durée de prélèvement: 2 minutes
Débit de prélèvement: 130 mL/min.
Température de prélèvement: 10°C

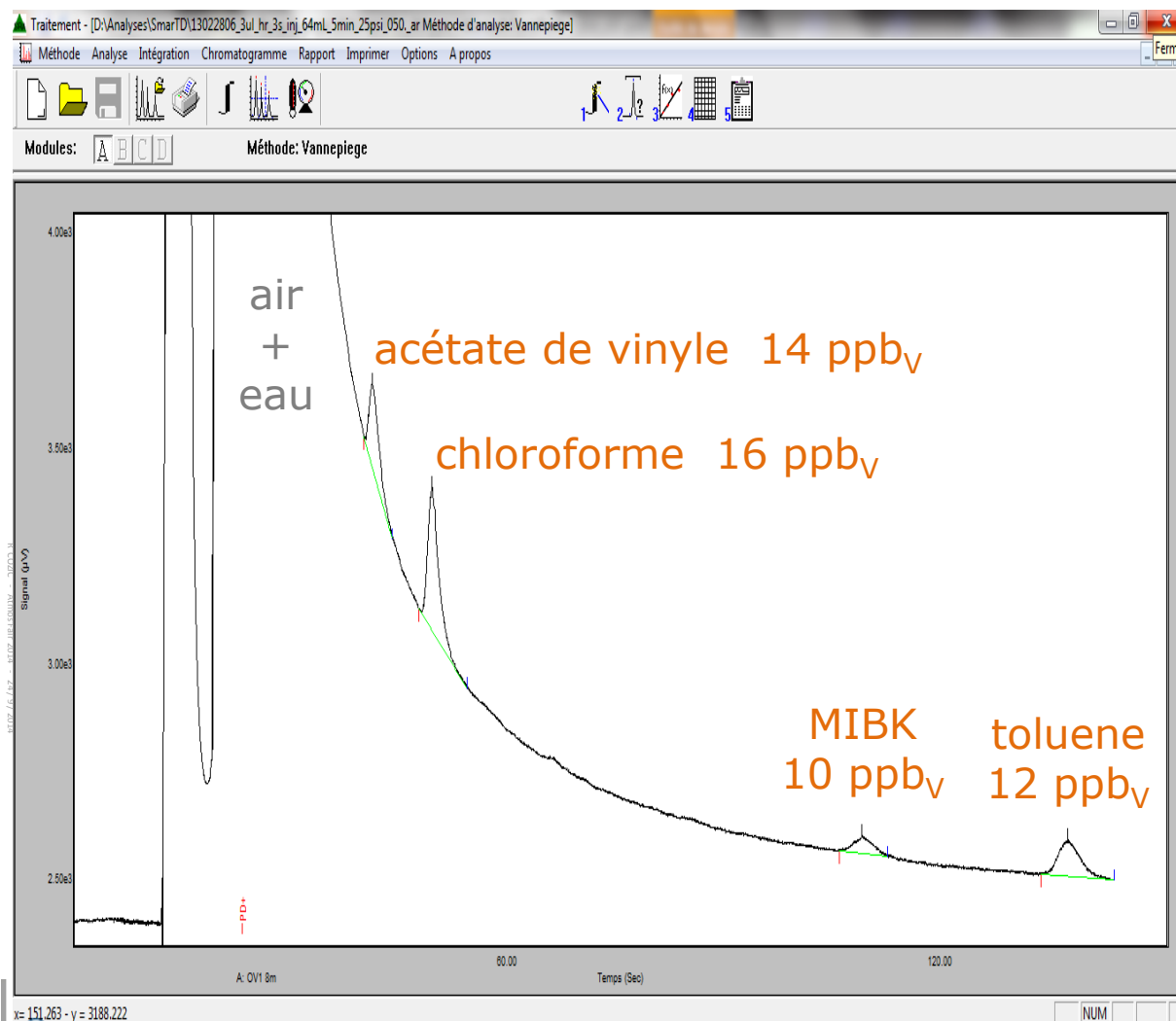
Température de désorption: 250°C
Durée de la désorption: 5 secondes
Durée de l'injection: 5 secondes

MicroGC

Colonne: OV-1 8m x 0.15mm x 2µm
Détecteur µTCD: Diamond
Température de colonne: 50°C
Gaz vecteur: hélium
Pression gaz vecteur: 30psi
Split: 10 : 1
Durée d'analyse: 2 minutes

Durée totale du cycle: 4 minutes

Résultat type obtenu



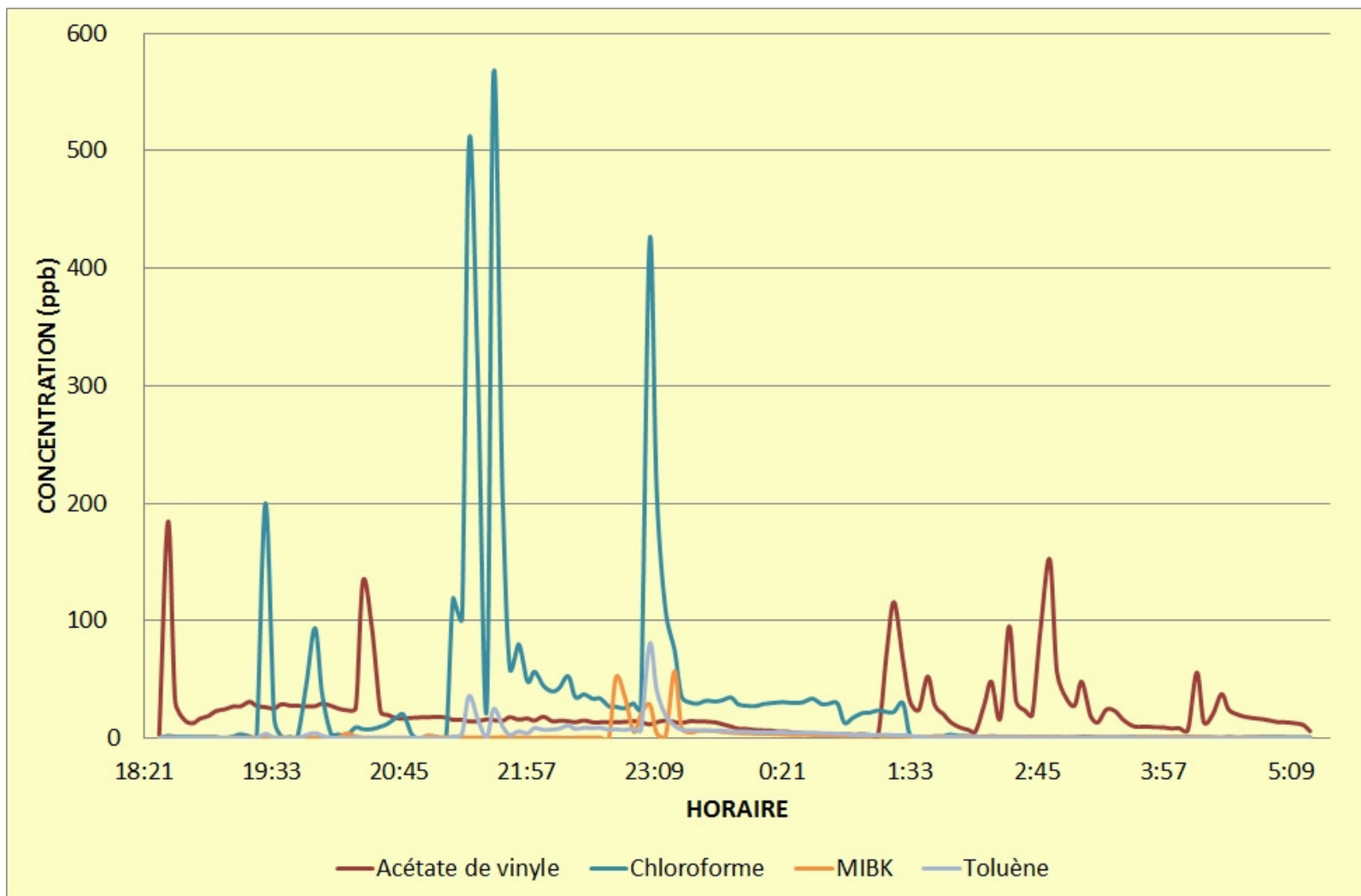
LOD:
dizaine de ppb_V avec μ TCD

Facteur de concentration:
 ≈ 1000

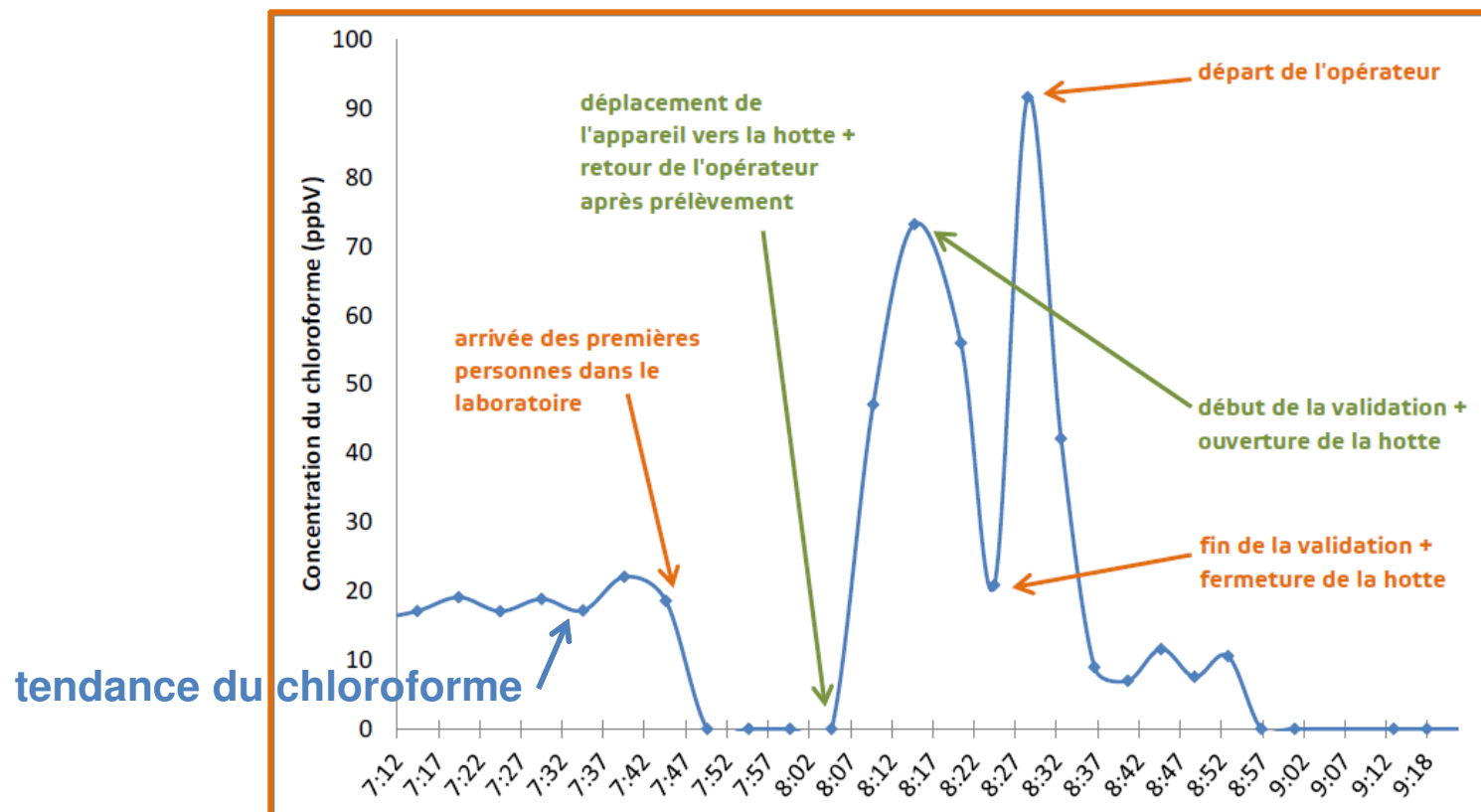
RSD_{surface}: 1,5 à 5,8%

RSD_{RT}: 0,02 à 0,17%

Exemple de tendances obtenues sur 10 heures



Résultat spécifique du chloroforme



Les résultats ont pu être recoupés et confirmés par la méthode normalisée (piégeage sur tube à charbon actif, extraction liquide, GC/FID) qui a permis de mesurer une concentration moyenne de 28 ppb_v

Utilisation d'un piège de type MEMS

tubulaire



F. James, P. Breuil, J.-P. Viricelle, C. Pijolat
*Ecole Nationale Supérieure des Mines, Centre SPIN, LPMG-UMR
CNRS 5148, 158 Cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne*

Optimisation du
design



Chauffage
résistif

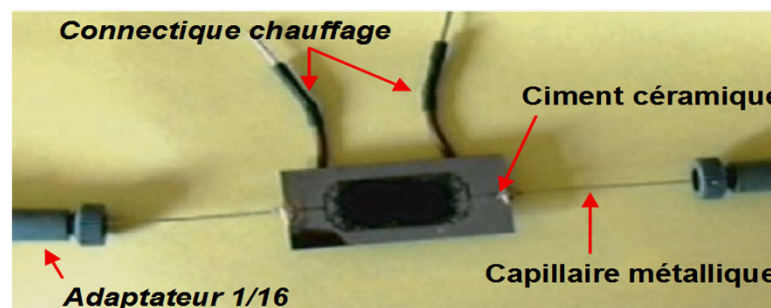


$$R \approx 10 \, \Omega$$

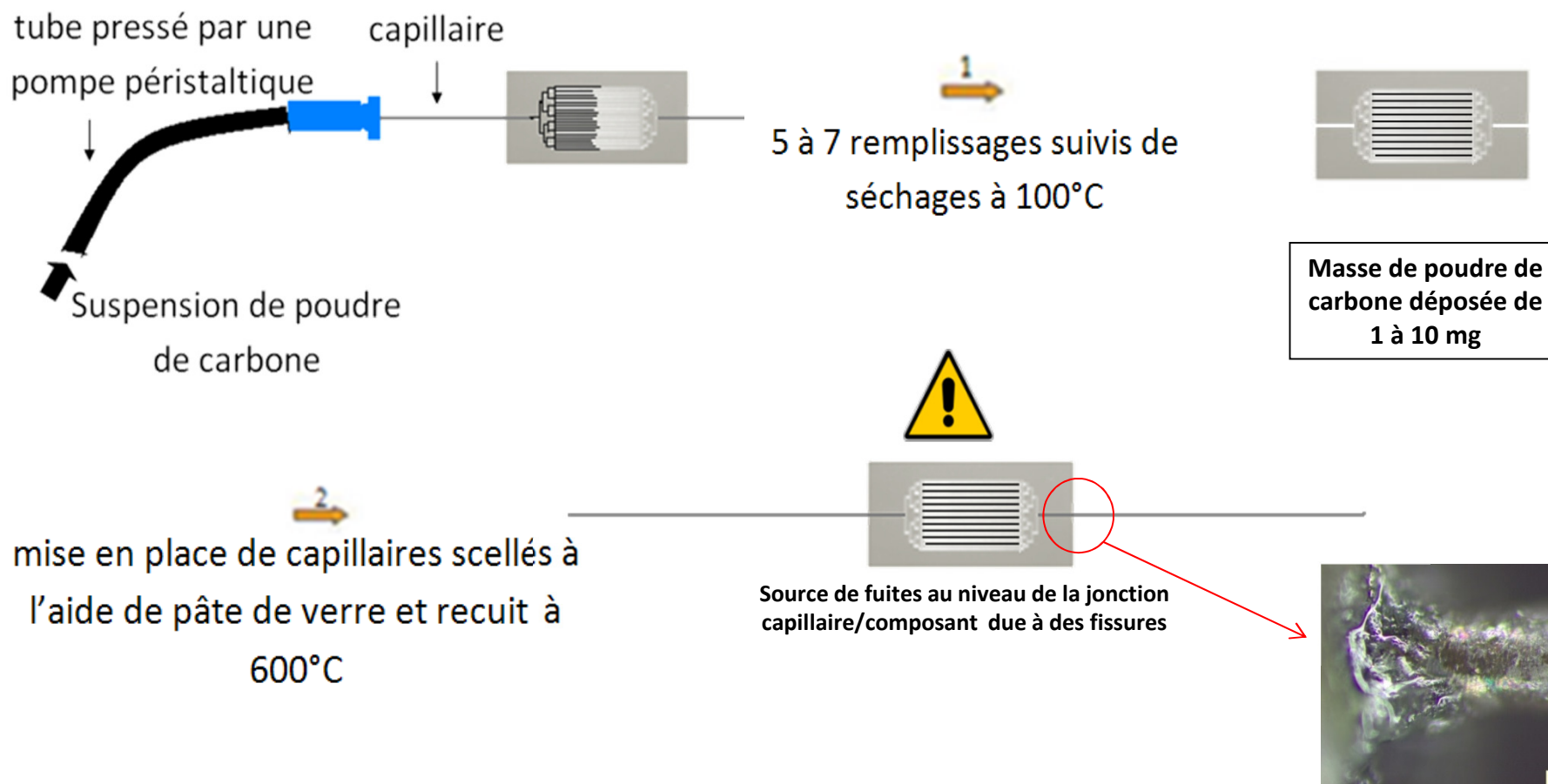
MEMS



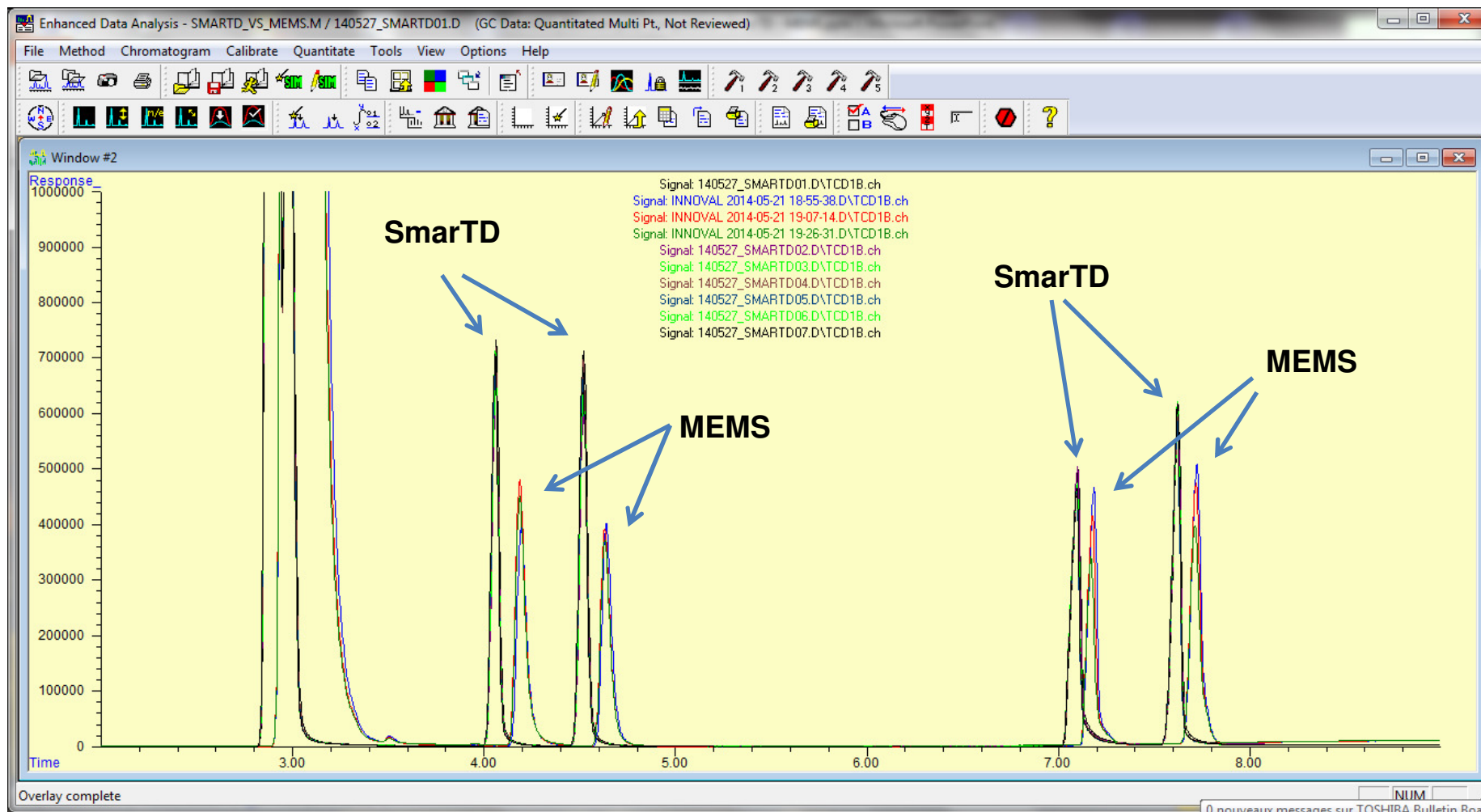
Optimisation du
remplissage



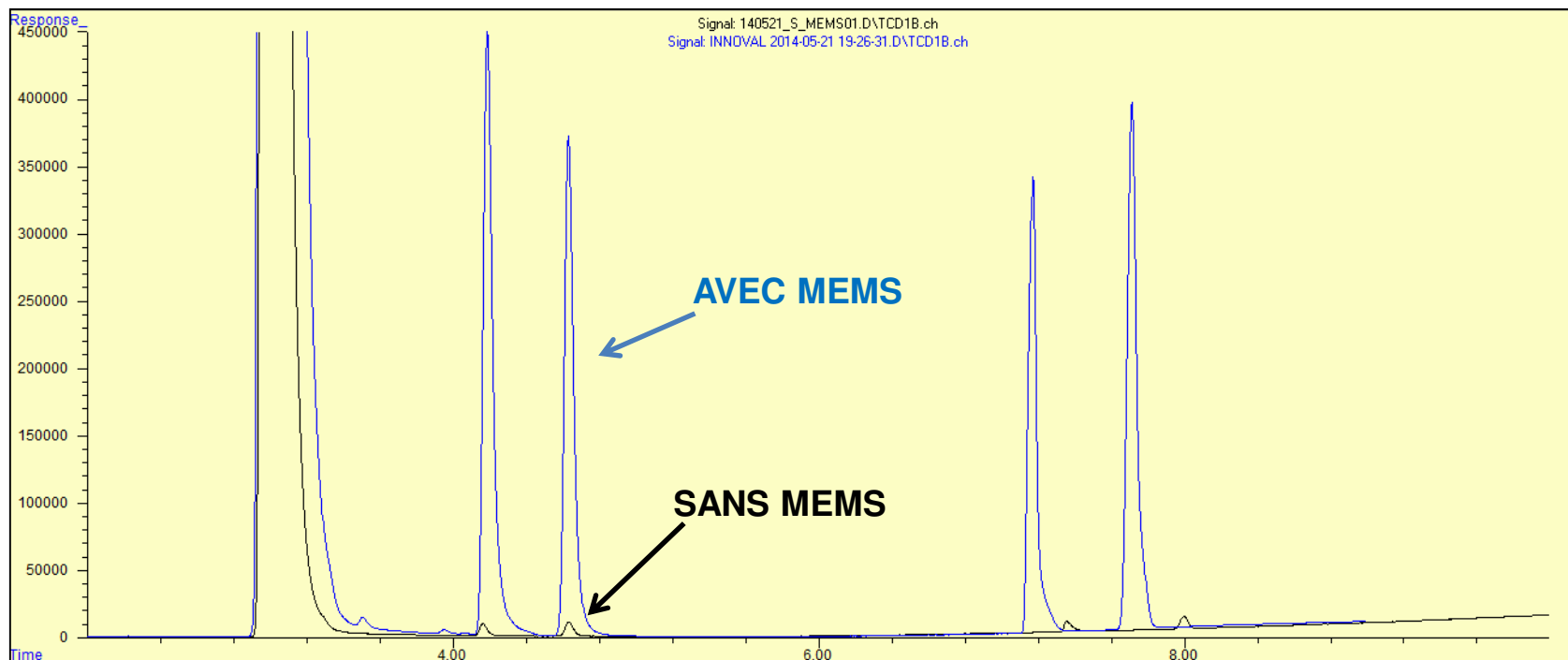
Remplissage du MEMS par voie fluïdique



Résultats comparatifs avec le piège tubulaire



Résultats comparatifs avec le piège tubulaire

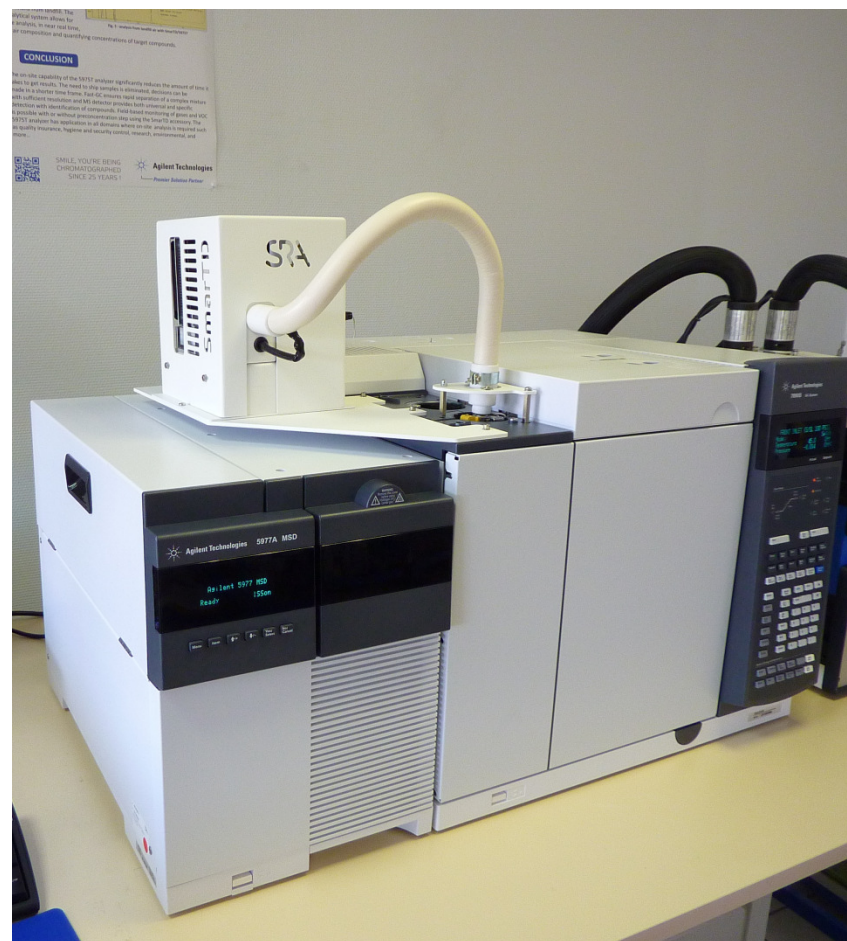


8 COC - AmosFar 2014 - 24 / 7 / 2014

| | Surface moyenne | C _{INITIALE} | Facteur de | Surface moyenne | C _{INITIALE} | Facteur de | Surface moyenne | C _{INITIALE} | Facteur de | Surface moyenne | C _{INITIALE} | Facteur de |
|---------------|-------------------|-----------------------|------------------|-----------------|-----------------------|------------------|-----------------|-----------------------|------------------|-----------------|-----------------------|------------------|
| | Acétate de vinyle | (ppmV) | préconcentration | Chloroforme | (ppmV) | préconcentration | MIBK | (ppmV) | préconcentration | Toluène | (ppmV) | préconcentration |
| SmarTD | 18672911 | 9 | 725 | 19557905 | 11 | 597 | 17008274 | 7 | 746 | 18608363 | 8 | 755 |
| MEMS | 16940603 | 9 | 658 | 14370390 | 11 | 438 | 13132467 | 7 | 576 | 16984354 | 8 | 689 |
| SANS | 257596 | 90 | | 321874 | 108 | | 224853 | 69 | | 249448 | 81 | |

Version similaire du SmarTD pour GC

Préconcentration en ligne,
Mêmes spécifications...



Remerciements à tous les partenaires du projet INnovAL

Financiers :



Partenaires académiques :



Partenaires industriels :



Partenaires fabricants :

