

---

---

**Qualité de l'air — Dosage des composés  
organiques non méthaniques totaux —  
Méthode par préconcentration cryogénique  
et ionisation sélective directe dans la  
flamme**

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
*Air quality — Determination of total non-methane organic compounds —  
Cryogenic preconcentration and direct flame ionization detection method*  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 14965:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d8f943b4-5ee6-4cfa-beff-780ca2096f1a/iso-14965-2000>



**PDF – Exonération de responsabilité**

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 14965:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d8f943b4-5ee6-4cfa-beff-780ca2096f1a/iso-14965-2000>

© ISO 2000

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20  
Tel. + 41 22 749 01 11  
Fax. + 41 22 734 10 79  
E-mail [copyright@iso.ch](mailto:copyright@iso.ch)  
Web [www.iso.ch](http://www.iso.ch)

Imprimé en Suisse

## Sommaire

Avant-propos.....	iv
Introduction.....	v
1 <b>Domaine d'application</b> .....	1
2 <b>Références normatives</b> .....	1
3 <b>Termes et définitions</b> .....	2
4 <b>Description de la méthode</b> .....	2
4.1 <b>Échantillonnage</b> .....	2
4.2 <b>Analyse</b> .....	2
5 <b>Interférences</b> .....	3
6 <b>Appareillage</b> .....	3
6.1 <b>Système de collecte d'échantillons</b> (Figure 1) .....	3
6.2 <b>Système de nettoyage des canisters d'échantillons</b> (Figure 2).....	5
6.3 <b>Système d'analyse</b> (Figure 3).....	5
7 <b>Réactifs et matériaux</b> .....	9
8 <b>Nettoyage et préparation des canisters</b> .....	10
9 <b>Échantillonnage</b> .....	11
9.1 <b>Généralités</b> .....	11
9.2 <b>Collecte d'échantillons</b> .....	11
10 <b>Analyse des échantillons</b> .....	13
10.1 <b>Assemblage</b> .....	13
10.2 <b>Vérification de l'étanchéité du système d'analyse</b> .....	13
10.3 <b>Détermination du volume d'échantillon</b> .....	13
10.4 <b>Étalonnage dynamique du système d'analyse</b> .....	14
10.5 <b>Mode opératoire d'analyse</b> (voir Figure 3).....	15
11 <b>Critères de performance et assurance qualité</b> .....	18
11.1 <b>Généralités</b> .....	18
11.2 <b>Mode opératoire de fonctionnement standard (MOFS)</b> .....	18
11.3 <b>Sensibilité, exactitude et précision de la méthode</b> .....	18
12 <b>Modification de la méthode</b> .....	19
12.1 <b>Système de mesure des échantillons</b> .....	19
12.2 <b>Nettoyage des canisters</b> .....	19
12.3 <b>Système FID</b> .....	19
12.4 <b>Choix des plages</b> .....	19
12.5 <b>Autres systèmes de piégeage cryogénique et de chauffage</b> .....	19
12.6 <b>Échantillonnage de canisters à pression sous-atmosphérique</b> .....	20
12.7 <b>Système d'échantillonnage différent</b> .....	20
13 <b>Exactitude et précision</b> .....	20
13.1 <b>Exactitude</b> .....	20
13.2 <b>Précision</b> .....	20
<b>Annexe A (informative) Exemple de Fiche technique d'échantillonnage de canister sous pression</b> .....	21
<b>Bibliographie</b> .....	22

## Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 3.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments de la présente Norme internationale peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

La Norme internationale ISO 14965 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 146, *Qualité de l'air*, sous-comité SC 3, *Atmosphères ambiantes*.

L'annexe A de la présente Norme internationale est donnée uniquement à titre d'information.

ISO 14965:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d8f943b4-5ee6-4cfa-beff-780ca2096f1a/iso-14965-2000>

## Introduction

La précision des mesures de concentrations ambiantes de composés organiques volatiles non méthaniques (COVNM) totaux est importante dans le cadre du contrôle du brouillard photochimique parce que ces composés organiques sont les précurseurs primaires de l'ozone atmosphérique et autres oxydants.

Les concentrations en COVNM habituellement rencontrées en sites urbains peuvent varier de 1 ppmC à 3 ppmC (voir définition 3.4) ou plus. Afin de déterminer le déplacement des précurseurs dans une zone, il peut être nécessaire d'effectuer le mesurage de COVNM en amont de cette zone. En zones rurales, les concentrations en COVNM mesurées dans des secteurs exempts de toute source de COVNM peuvent être inférieures à quelques dixièmes de 1 ppmC.

Les méthodes classiques basées sur la chromatographie en phase gazeuse et l'évaluation qualitative et quantitative des espèces sont extrêmement difficiles et coûteuses à mettre en œuvre et à exploiter. La méthode décrite dans la présente Norme internationale implique un mode opératoire de préconcentration cryogénique simple, avec détection ultérieure directe par détecteur d'ionisation de flammes (FID — flame ionization detection). Il s'agit d'une méthode sensible qui donne des mesures précises des concentrations ambiantes totales en COVNM lorsqu'il n'est pas nécessaire de fournir des données par espèce.

La présente Norme internationale est destinée à l'analyse des échantillons d'air provenant des canisters d'échantillonnage et n'a pas été conçue pour un contrôle continu de l'air ambiant.

Le contrôle de la propreté des canisters et la sélection de canisters témoins, préalablement à l'analyse, sont d'autres applications de la présente Norme internationale.

La collecte d'échantillons d'air ambiant en canisters sous pression offre les avantages suivants:

- l'intégration pratique d'échantillons ambiants sur une période spécifique;
- la possibilité de procéder à l'échantillonnage dans un endroit éloigné pour analyse ultérieure par le laboratoire central;
- la possibilité de transporter et de stocker les échantillons, si nécessaire;
- l'analyse, au moyen d'un même système, d'échantillons en provenance de sites divers;
- la collecte de sous-échantillons pour évaluer la précision des mesures;
- la possibilité d'analyser des hydrocarbures spécifiques selon le même système d'échantillonnage.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 14965:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d8f943b4-5ee6-4cfa-beff-780ca2096f1a/iso-14965-2000>

# Qualité de l'air — Dosage des composés organiques non méthaniques totaux — Méthode par préconcentration cryogénique et ionisation sélective directe dans la flamme

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale décrit un mode opératoire d'échantillonnage et de dosage des concentrations de composés organiques volatiles non méthaniques (COVNM) totaux dans l'atmosphère ambiante.

La présente Norme internationale décrit la collecte d'échantillons cumulés dans des canisters d'acier inoxydable passivés et l'analyse effectuée par la suite en laboratoire. Elle décrit un mode opératoire d'échantillonnage dans des canisters à pressions finales supérieures à la pression atmosphérique (on parle d'échantillonnage pressurisé). Le mode opératoire utilisé est celui de la cryofixation, pour concentration des COVNM préalablement à l'analyse.

La présente Norme internationale décrit le dosage des COVNM au moyen du simple FID sans les colonnes de chromatographie gazeuse et modes opératoires complexes nécessaires dans le cas de séparation des espèces.

La présente Norme internationale est applicable à des concentrations de carbone se situant dans la plage allant de 20 ppbC à 10 000 ppbC. Voir 12.4 pour des modes opératoires permettant de réduire cette plage.

Plusieurs variantes par rapport à la méthode décrite dans la présente Norme internationale sont également possibles; voir l'article 12. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d8f943b4-5ec6-4cfa-beff-780ca2096f1a/iso-14965-2000>

## 2 Références normatives

Les documents normatifs suivants contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui y est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Pour les références datées, les amendements ultérieurs ou les révisions de ces publications ne s'appliquent pas. Toutefois, les parties prenantes aux accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des documents normatifs indiqués ci-après. Pour les références non datées, la dernière édition du document normatif en référence s'applique. Les membres de l'ISO et de la CEI possèdent le registre des Normes internationales en vigueur.

ISO/TR 4227:1989, *Planification du contrôle de la qualité de l'air ambiant*.

ISO 6141:2000, *Analyse des gaz — Prescriptions relatives aux certificats de gaz et mélanges de gaz*.

ISO 6145-1:1986, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes volumétriques dynamiques — Partie 1: Méthodes d'étalonnage*.

ISO 6145-3:1986, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes volumétriques dynamiques — Partie 3: Injections périodiques dans un flux gazeux*.

ISO 6145-4:1986, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes volumétriques dynamiques — Partie 4: Méthode d'injection continue*.

ISO 6145-6:1986, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes volumétriques dynamiques — Partie 6: Orifices avec écoulement sonique*.

### 3 Termes et définitions

Pour les besoins de la présente Norme internationale, les termes et définitions suivants s'appliquent.

#### 3.1 cryogène

réfrigérant utilisé pour obtenir des températures très basses dans les pièges cryogéniques du système d'analyse

NOTE L'argon liquide (point d'ébullition 87 K, à pression atmosphérique standard), est recommandé pour la méthode décrite dans la présente Norme internationale.

#### 3.2 étalonnage dynamique

étalonnage d'un système d'analyse avec concentrations de polluants produites de façon dynamique et continue

NOTE Un exemple d'un tel système est la dilution à débit quantitatif d'un étalon gazeux hautement concentré avec un gaz neutre.

#### 3.3 composés organiques volatiles non méthaniques totaux

les composés organiques volatiles non méthaniques totaux sont les composés mesurés par un détecteur d'ionisation de flammes, à l'exclusion du méthane, et les composés recueillis dans le canister dont la pression de vapeur est supérieure à  $10^{-2}$  kPa

#### 3.4 parties par million [milliard] de carbone organique ppmC [ppbC]

unité de concentration, telle que détectée (par le FID, équivalente aux parties par million [milliard] par volume, multipliées par le nombre d'atomes de carbone dans la molécule du gaz de calibrage

NOTE Au cours d'un étalonnage au propane, par exemple, elle est équivalente aux parties par million (ppm) par volume [parties par milliard (ppb) par volume] multipliées par trois.

### 4 Description de la méthode

#### 4.1 Échantillonnage

On prélève un échantillon d'air directement dans l'air ambiant, on l'introduit dans un canister d'échantillons prénettoyé et on le transmet à un laboratoire.

#### 4.2 Analyse

En utilisant un débit lent, on fait passer une fraction de l'échantillon d'air, de volume constant, du canister à un piège rempli de billes de verres, refroidi à environ 87 K au moyen d'argon liquide. Le piège cryogénique recueille les COVNM et, simultanément, les concentre tout en laissant passer sans les retenir l'azote, l'oxygène, le méthane et les autres composés. Le système est étalonné dynamiquement, de façon que le volume de l'échantillon passant à travers le piège n'ait pas à être mesuré quantitativement, mais qu'il puisse être répété, de façon précise, entre les phases d'étalonnage et d'analyse.

Lorsque l'échantillon d'air, de volume constant, a été aspiré dans le piège, on dérive un flux de gaz porteur à l'hélium pour le faire passer à travers le piège, dans la direction opposée à celle du flux témoin, et dans un FID. Lorsque l'air et le méthane résiduels ont été chassés du piège et que la ligne de base du FID s'est restabilisée, on enlève le cryogène et on porte la température du piège de 353 K à 363 K.

Les composés organiques préalablement recueillis dans le piège se revolatilisent en raison de la montée de température et sont amenés dans le FID, ce qui se traduit par un ou des pic(s) de réponse du FID. On intègre l'aire du (des) pic(s), et la valeur intégrée est traduite en unité de concentration au moyen d'une courbe d'étalonnage



établie précédemment, courbe qui établit un rapport entre les aires de pics intégrées et la concentration connue de propane.

Le piège cryogénique concentre les COVNM tout en dissociant échantillons d'air et méthane, débarrassant les échantillons d'air de ce dernier. La technique consiste donc, pour les COVNM, en une lecture directe par le biais du FID; en raison de l'étape de concentration, cette technique est plus sensible que celle des analyseurs de COVNM en continu.

L'échantillon est injecté dans la flamme chargée d'hydrogène du FID lorsque les vapeurs organiques brûlent en produisant des fragments moléculaires ionisés. Les fragments d'ions qui en résultent sont alors recueillis et détectés. Étant donné que le gaz porteur utilisé pour cette méthode est l'hélium, la réponse du détecteur est pratiquement homogène pour tous les composés hydrocarbures. Par conséquent, les variations de réponse du FID aux hydrocarbures aromatiques, oléfiniques et paraffiniques, un problème qu'on connaît de longue date, sont réduites au minimum. Le FID est beaucoup moins sensible à la plupart des composés organiques contenant des groupes fonctionnels tels que les carbonyles, les alcools, les halocarbones, etc.

La présente Norme internationale peut produire des résultats moins précis pour certains hydrocarbures halogénés ou oxygénés issus de sources proches de polluants atmosphériques industriels.

## 5 Interférences

Il a été constaté, lors d'évaluations en laboratoire, que l'humidité pouvait entraîner un changement positif de la ligne de base du FID. On en minimise l'effet en choisissant soigneusement le point de fin d'intégration et en rectifiant la ligne de base utilisée pour calculer l'aire des pics de COVNM.

Lorsque c'est l'hélium qui est utilisé comme gaz porteur, la réponse du FID est tout à fait uniforme pour la plupart des composés hydrocarbures, mais elle peut varier considérablement pour tous les autres types de composés organiques.

ISO 14965:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d8f943b4-5ec6-4cfa-beff-780ca2096f1a/iso-14965-2000>

## 6 Appareillage

### 6.1 Système de collecte d'échantillons (Figure 1)

#### 6.1.1 Canisters d'échantillons.

Récipients en acier inoxydable, polis par anodisation, d'une capacité de 4 l à 6 l, utilisés pour la collecte automatique d'échantillons d'air à champ intégré. Chaque canister sera marqué, à l'extérieur, d'un numéro d'identification unique.

#### 6.1.2 Pompe à échantillons.

En acier inoxydable, de type à soufflet métallique, d'une pression maximale d'au moins 200 kPa. S'assurer que la pompe ne présente pas de fuite et n'est pas contaminée par de l'huile ou des composés organiques. Monter la pompe sur support élastique pour réduire au maximum les vibrations.

#### 6.1.3 Jauge de vide/manomètre, couvrant la plage allant de 0 kPa à 210 kPa.

**6.1.4 Électrovanne**, pour réguler le débit de l'échantillon vers le canister, avec élévation de température négligeable.

**6.1.5 Dispositif de régulation de débit**, par exemple débitmètre massique, à orifice critique ou à capillaire court, permettant de maintenir le débit de l'échantillon pendant la durée de l'échantillonnage.

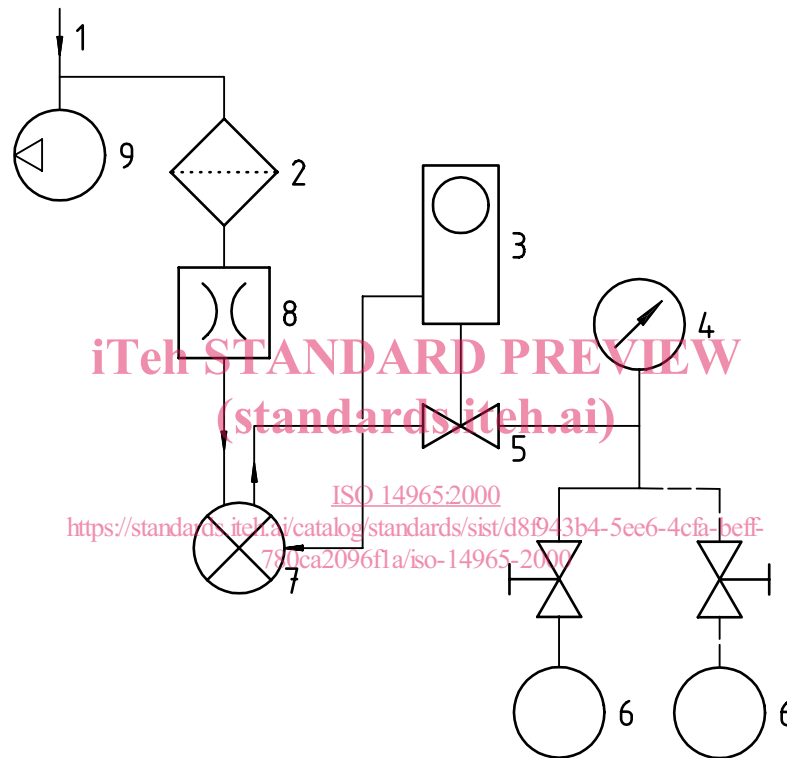
**6.1.6 Filtre à matière particulaire.**

Filtre de contact inerte, ayant une grandeur de pores égale ou inférieure à 2 µm, ou tout autre filtre approprié, utilisé pour filtrer l'échantillon d'air.

**6.1.7 Pompe à vide auxiliaire ou soufflerie,** capable d'aspirer l'échantillon d'air dans la ligne d'admission d'échantillons pour réduire à moins de 10 s le temps de séjour dans l'orifice d'admission.

**6.1.8 Horloge,** programmable et reliée électriquement à l'électrovanne et aux pompes, capable de piloter les pompes et l'électrovanne.

**6.1.9 Ligne d'admission des échantillons,** composée de tuyaux en acier inoxydable, pour le passage des échantillons d'air dans le système d'échantillonnage.



**Légende**

- |   |                                    |   |                                   |
|---|------------------------------------|---|-----------------------------------|
| 1 | Ligne d'admission des échantillons | 6 | Canister(s) d'échantillons        |
| 2 | Filtre à matière particulaire      | 7 | Pompe à échantillons              |
| 3 | Horloge                            | 8 | Dispositif de régulation de débit |
| 4 | Manomètre                          | 9 | Pompe à vide auxiliaire           |
| 5 | Électrovanne                       |   |                                   |

**Figure 1 — Système d'échantillonnage pour collecte automatique d'échantillons d'air intégré**

## 6.2 Système de nettoyage des canisters d'échantillons (Figure 2)

**6.2.1 Pompe à vide**, capable d'amener les canisters d'échantillons à une pression absolue de  $\leq 2$  Pa.

**6.2.2 Distributeur d'échantillons**, en acier inoxydable, doté de raccords permettant le nettoyage de plusieurs canisters à la fois.

**6.2.3 Vannes d'arrêt** (neuf).

**6.2.4 Manomètre**, couvrant la plage allant de 0 kPa à 350 kPa, pour le contrôle de la pression de l'air de zéro.

**6.2.5 Pièges cryogéniques** (deux), consistant en de pièges tubulaires ouverts en forme de U, refroidis à l'argon liquide, utilisés pour empêcher la contamination due à la rétrodiffusion d'huile provenant de la pompe à vide, et pour fournir aux canisters d'échantillons de l'air de zéro propre.

**6.2.6 Indicateur de vide**, doté d'intervalles de graduation de 0,1 Pa, et permettant de mesurer le vide dans le distributeur d'échantillons jusqu'à une pression absolue inférieure ou égale à 15 Pa.

**6.2.7 Régulateur de débit**, pour réguler le débit d'air de zéro dans les canisters.

**6.2.8 Humidificateur**, par exemple barboteur à eau, ou tout autre système pouvant amener de l'humidité à l'alimentation d'air de zéro.

**6.2.9 Four isotherme**, servant à élever la température des canisters à 375 K (non représenté sur la Figure 2).

## 6.3 Système d'analyse (Figure 3)

**6.3.1 Système FID**, comprenant les dispositifs de régulation de débit du combustible et de l'air de combustion du FID, le dispositif de réglage de température du FID et l'électronique de traitement de l'information.

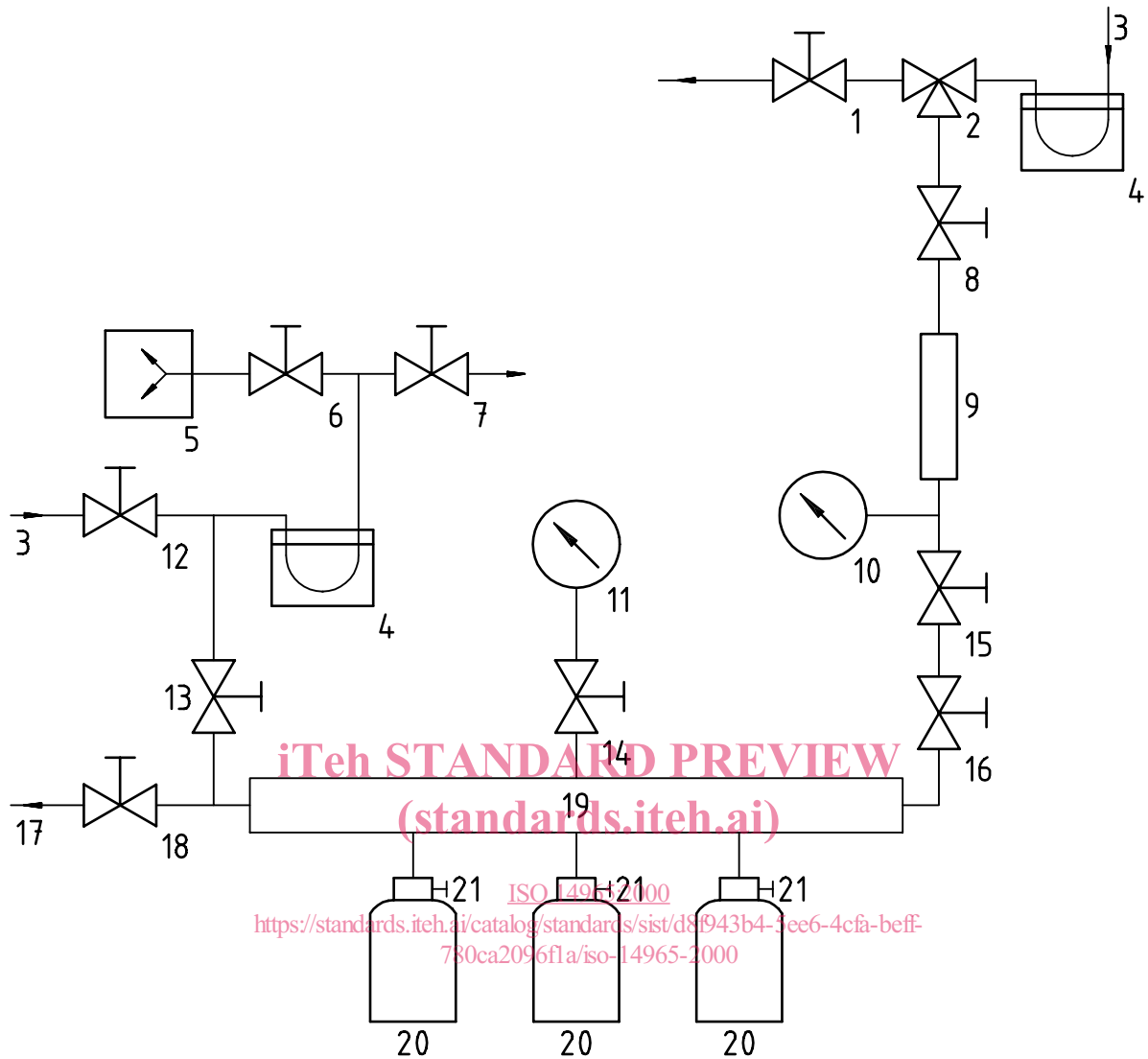
Régler les débits d'air de combustion, d'hydrogène et d'hélium porteur comme défini dans les instructions du constructeur, afin d'obtenir une réponse adéquate du FID, tout en maintenant une flamme stable pendant toutes les phases du cycle d'analyse.

**6.3.2 Dispositif de compression de données**, par exemple un ordinateur, avec matériel et logiciels d'acquisition des données et imprimante laser, ou un intégrateur électronique avec enregistreur de diagrammes, capable d'intégrer l'aire d'un ou de plusieurs pics de réponse du FID et de calculer l'aire des pics corrigée de la dérive de ligne de base.

Si l'on utilise un intégrateur et un enregistreur de diagrammes séparés, veiller à ce qu'il n'y ait pas d'interférence électrique ou électronique entre ces éléments. Que ce soit sur l'intégrateur ou sur l'analyseur du FID, il est possible que les commandes de sélecteur de plage ne proposent pas de rapports de plage précis, il faudra donc préparer des courbes individuelles d'étalonnage pour chaque plage. L'intégrateur doit pouvoir indiquer le début et la fin des pics, établir la ligne de base appropriée entre le début et la fin de la période d'intégration et calculer l'aire de pic.

**6.3.3 Piège cryogénique**, constitué d'un tuyau d'une seule pièce en acier inoxydable de qualité chromatographique et ayant un diamètre extérieur de 3 mm ainsi qu'un diamètre intérieur de 2 mm (voir Figure 4).

Remplir la partie centrale du piège (70 mm à 100 mm) de billes de verre silanées (diamètre 180  $\mu\text{m}$  à 250  $\mu\text{m}$ ), maintenues en place à l'aide de petits bouchons en laine de verre silanée. La hauteur des bras du piège doit être telle que la partie du piège recouverte de billes puisse être immergée en dessous du niveau de cryogène dans le vase de Dewar. Raccorder le piège directement à la vanne à six orifices, de façon à réduire au minimum la longueur de la ligne entre le piège et le FID. Au montage du piège, prévoir un espace pour la mise en place et le retrait du vase de Dewar pour faciliter le chauffage et le refroidissement du piège.



**Légende**

- |    |                               |    |                                    |
|----|-------------------------------|----|------------------------------------|
| 1  | Vanne d'évent                 | 12 | Vanne d'arrêt d'évent              |
| 2  | Vanne de gaz à trois orifices | 13 | Vanne d'arrêt d'évacuation         |
| 3  | Alimentation en air de zéro   | 14 | Vanne d'arrêt d'indicateur de vide |
| 4  | Piège cryogénique             | 15 | Vanne d'arrêt d'air de zéro        |
| 5  | Pompe à vide                  | 16 | Vanne de régulation de débit       |
| 6  | Vanne d'arrêt de pompe à vide | 17 | Évent                              |
| 7  | Vanne d'évent                 | 18 | Vanne d'arrêt d'évent              |
| 8  | Vanne d'arrêt                 | 19 | Distributeur d'échantillons        |
| 9  | Humidificateur                | 20 | Canisters d'échantillons           |
| 10 | Manomètre                     | 21 | Vannes des canisters               |
| 11 | Indicateur de vide            |    |                                    |

**Figure 2 — Système de nettoyage des canisters**