



HAL
open science

Analyse de composés organiques volatils prélevés en milieu humide : développement d'une méthode d'élimination de l'humidité des échantillons

Sandra Beghi

► **To cite this version:**

Sandra Beghi. Analyse de composés organiques volatils prélevés en milieu humide : développement d'une méthode d'élimination de l'humidité des échantillons. Ingénierie de l'environnement. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007. Français. NNT : 2007EMSE0018 . tel-00785988

HAL Id: tel-00785988

<https://theses.hal.science/tel-00785988>

Submitted on 7 Feb 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre : 451 SGE

THESE
présentée par

Sandra BEGHI

Pour obtenir le grade de Docteur
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Science et Génie de l'Environnement

*Analyse de composés organiques volatils prélevés en milieu humide :
développement d'une méthode d'élimination de l'humidité des échantillons
gazeux*

Soutenue à Alès le 19 Novembre 2007

Membres du jury

Rapporteur : Patrick BAUSSAND	Professeur / UJF Grenoble
Rapporteur : Hervé PLAISANCE	Professeur / ENSM Douai
Examineur : Gérard BAUDUIN	Maître de conférences, HDR / ENSC Montpellier
Examineur : Jacques BOURGOIS	Professeur / ENSM Saint-Etienne
Examinatrice : Marie-Florence GRENIER-LOUSTALOT	Directrice de recherche / CNRS Valbonne
Directeur de thèse : Jean-Michel GUILLOT	Maître-assistant, HDR/EM Alès
Invité industriel : Pascal KALUZNY	Gérant / Tera Environnement

● Spécialités doctorales :
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
MECANIQUE ET INGENIERIE
GENIE DES PROCEDES
SCIENCES DE LA TERRE
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
MATHEMATIQUES APPLIQUEES
INFORMATIQUE
IMAGE, VISION, SIGNAL
GENIE INDUSTRIEL
MICROELECTRONIQUE

Responsables :
J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I
O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
P. BURLAT Professeur – Centre G2I
Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

● Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
CARRARO	Laurent	PR 1	Mathématiques Appliquées	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESTRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
KLÖCKER	Helmut	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LE COZE	Jean	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences de la Terre	SITE
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	Françoise	CR	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 1	Professeur 1 ^{ère} catégorie
PR 2	Professeur 2 ^{ème} catégorie
MA(MDC)	Maître assistant
DR (DR1)	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
ICM	Ingénieur en chef des mines

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

Remerciements

Cette thèse a débutée le 3 Janvier 2005 et a été soutenue le 19 Novembre 2007. Elle a été dirigée par Jean-Michel Guillot que je remercie pour m'avoir fait confiance, pour la liberté qu'il m'a laissé de suivre mes idées quant à la façon d'orienter ma thèse et de m'impliquer dans l'association de thésards de l'EMA.

Un grand merci à Jean-Claude Roux pour le support technique qu'il m'a fourni en palliant aux nombreuses pannes (ATD, GC, gaz, montage, etc...). Cette assistance m'a fait gagner un temps précieux (= plus de résultats). Merci aussi à Muriel Avezac, Gilbert Besson et Janick Rocher.

Des stagiaires et des étudiants de l'école ont contribué à certains résultats de ma thèse. Pour cela, je tiens à remercier particulièrement Sergi Mestre Feu et Matthieu Pottin.

Mes sincères remerciements à Ingrid Bazin et à Frédéric Heymes pour avoir subi deux répétitions chacun. Encore merci à Fred, pour ses consultations en divers problèmes théoriques tout au long de la thèse.

Cris, « on s'étonne trop de ce qu'on voit rarement et pas assez de ce qu'on voit tous les jours ».

Une pensée particulière pour ces collègues-ami(e)s : Virginie, Marie, Clémence, Léa, Jane, Ingrid et Fred sans qui les pauses, les soirées et les week-end auraient été bien tristes.

Je souhaite exprimer ma plus grande gratitude à ceux que j'ai rencontrés lors de mon parcours un peu atypique et qui m'ont encouragée à croire en mes rêves qui paraissaient si inaccessibles à l'époque. La liste est longue depuis le DUT jusqu'au doctorat en passant par l'ENS de chimie de Montpellier (le tout en formation continue). Je pense à un certain Laurent (consultant pour le CEA), à mes amis du CEA (Valentina, en particulier), à Marc Bonnet (ENSCM), à E. Penigault (ENSCMu) et j'en oublie... Quelle chance j'ai eu de vous rencontrer !

Enfin « merci » (le mot paraît un peu faible), à ma famille, ma mère pour son indéfectible soutien, mon père pour son scepticisme (oui, ça peut être moteur !), mon frère et à ces Amours qui m'ont donné tant de force.

What gets us into trouble is not what we don't know.

It's what we know for sure that just ain't so.

Mark Twain

Sommaire

Sommaire

Remerciements	1
Sommaire	7
Liste des Figures	13
Liste des Tableaux	14
Liste des Abréviations	19
Introduction Générale	23
Chapitre I. Etude Bibliographique.....	27
I. Les COV	27
I.1. Définition	27
I.2. Effets directs	27
I.3. Effets indirects	29
I.4. Sources	31
II.1 Prélèvement sans concentration	32
II.1.1. Ampoules en verre.....	33
II.1.2. Conteneurs en inox	33
II.1.3. Sacs en film polymère	37
II.2. Prélèvement avec concentration.....	40
II.2.1. Piège cryogénique	40
II.2.2. Prélèvement par absorption.....	40
II.2.3. Micro-extraction en phase solide (SPME)	41
II.2.3. Les adsorbants solides.....	43
III.1. Généralités.....	50
III.2. Les détecteurs de COV	50
III.2.1. Détecteur à ionisation de flamme (FID)	51
III.2.2. Détecteur à photo-ionisation (PID).....	51
III.2.3. Détecteur à capture d'électron (ECD).....	51
III.2.4. Détecteur photométrique à flamme pulsée (PFPD).....	52

III.2.5. Détecteur à spectrométrie de masse (MS).....	52
III.2.6. Détecteurs à infra-rouge (IR).....	53
III.2.7. Détecteur à ultra-violet (UV).....	54
III.2.7. Autres détecteurs.....	55
III. 3. Nouvelles techniques.....	55
III.2.1. Réaction par transfert de proton spectrométrie de masse (PTR-MS).....	55
III.2.2. Solar occultation flux.....	56
IV.1. Définition de l'humidité humidité.....	56
IV.2. Problématiques.....	58
IV.2.1. Durant l'analyse par chromatographie.....	58
IV.2.2. Durant le prélèvement sur adsorbants solides.....	59
V.1. Le piège chaud (warm trap).....	61
V.2. Membrane échangeuse d'ion.....	62
V.3. Desséchant.....	64
V.4. Dilution par de l'air sec.....	64
V.5. Purge au gaz sec (dry purge).....	65
V.6. Condensation de l'eau.....	65
V.7. Conclusion sur les méthodes d'élimination de l'humidité.....	66
VI. Conclusion.....	67
Chapitre II. Matériels et Méthodes.....	71
I. Mélange de composés organiques volatils.....	71
I.1 COV sélectionnés.....	71
I.1.1. Les alcools.....	71
I.1.2. Les composés carbonylés.....	72
I.1.3. Les composés chlorés.....	73
I.1.4. Les alcanes.....	74
I.1.5. Les aromatiques de type BTEX.....	75
I.1.6. Choix des concentrations des COV pour les essais.....	75
I.1.7. Caractéristiques physico-chimiques des COV sélectionnés.....	76
I.2. Fabrication du mélange.....	77
II. Banc de génération d'air.....	77
II.1. Description.....	77
II.2. Calculs de la vitesse du pousse-seringue.....	78
II.3. Stabilité.....	79

III. Méthode analytique	80
III. 1. Adsorbant solide	80
III.1.1. Nature de l'adsorbant	80
III.1.2. Volumes de percée.....	82
III.1.3. Prélèvement sur adsorbant	85
IV. 2. Couplage thermo désorbeur /chromatographe en phase gazeuse.....	86
IV.2.1. Thermo-désorbeur	87
IV.2.2. Chromatographe en phase gazeuse	88
IV.2.3. Détecteur à ionisation de flamme.....	88
V. Facteurs d'erreur et précisions des appareils	90
V.1. Fabrication du mélange.....	90
V.2. Banc de dilution	91
V.3. Prélèvement et analyse	93

Chapitre III. Etude de la diffusion de l'humidité à travers les sacs

d'échantillonnage 97

Introduction	97
I. Matériels et méthodes	98
I.1. Description du caisson	98
I.2. Méthode de prélèvement d'échantillon avec le caisson	99
I.3. Caractéristiques des sacs étudiés	100
I.4. Remplissage des sacs	102
I.5. Etude de l'influence de la surface et du volume des sacs	102
I.5.1. Sacs en Tedlar	102
I.5.2. Sacs en Nalophan	103
II. Comparaison des propriétés de diffusion de l'humidité des films	103
II.1. Propriétés de diffusion de la vapeur d'eau des films	103
II.1.1. Diffusion au travers des sacs placés en milieu sec.....	103
II.1.2. Diffusion au travers des sacs placés en milieu humide.....	106
II.1.3. Diffusion à travers des sacs plongés dans l'eau	107
II.1.4. Comparaison des vitesses de diffusion de la vapeur d'eau à travers les films.....	109
III. Influence du volume et de la surface des sacs sur la vitesse de diffusion de l'humidité	112
III.1. Sacs en Tedlar	112

III.1.1. Sacs ayant un volume de remplissage identique, variant en surface	112
III.1.2. Sacs ayant une surface constante, variant en volume de remplissage.....	114
III.1.3. Sacs variant en surface et en volume	116
III.2. Sac en Nalophan.....	118
IV. Influence du débit de balayage du caisson sur la vitesse de diffusion de l'humidité	120
V. Influence de la température sur la vitesse de diffusion de l'humidité	121
VI. Conclusion	122

Chapitre IV. Application de la méthode d'élimination de l'humidité à des échantillons contenant des COV..... 127

Introduction	127
I. Matériels et méthodes	128
I.1. Application de la méthode SWR avec un sac en Tedlar contenant huit COV à 10 ppmv	128
I.2. Application de la méthode SWR avec des sacs en Tedlar contenant dix COV à 500 ppbv	129
I.3. Application de la méthode SWR avec des sacs en Tedlar et des sacs en Nalophan contenant onze COV à 10 µg/m ³	130
I.4. Comparaison de la conservation des COV dans les sacs Nalophan avec ou sans SWR et quantification des COV polaires à 10 µg/m ³ après SWR dans les sacs Nalophan.....	131
II. Résultats de l'application de la méthode SWR avec un sac en Tedlar contenant huit COV à 10 ppmv	134
III. Résultats de l'application de la méthode SWR avec des sacs en Tedlar contenant dix COV à 500 ppbv	135
IV. Résultats de l'application de la méthode SWR avec des sacs en Nalophan et des sacs en Tedlar contenant onze COV à 10 µg/m³	139
IV.1. Comparaison entre les sacs en Tedlar et les sacs en Nalophan contenant onze COV à 10 µg/m ³	139
IV.2. Comparaison entre les échantillons contenus dans les sacs en Nalophan avec ou sans SWR.....	142
IV.2.1. Comparaison entre les échantillons des sacs sans SWR et l'analyse du mélange humide en sortie de banc	142

IV.2.2. Comparaison entre les échantillons des sacs sans SWR et les échantillons après SWR dans les sacs Nalophan	144
IV.3. Quantification des COV polaires à 10 µg/m ³ après SWR dans les sacs Nalophan.....	145
V. Conservation des COV à 10 µg/m³ dans les sacs en Nalophan	146
VI. Conclusion	147

Chapitre V. Approche alternative : étude des performances d'un nouvel adsorbant hydrophobe.....151

Introduction	151
I. Caractéristiques des adsorbants composites à base de nanostructures de carbone (NSC)	151
I.1. Description des adsorbants NSC.....	151
I.2. Elaboration des adsorbants NSC.....	152
I.3. Caractérisation des adsorbants NSC.....	153
I.3.1. Caractérisation par diverses techniques	153
I.3.2. Propriété hydrophobe des adsorbants NSC	153
II. Matériels et Méthodes.....	154
II.1. Première série de tests A et B	154
II.1.1. Composition des cartouches.....	154
II.1.2. Description des tests A et B.....	155
II.2. Deuxième série de tests.....	156
II.2.1. Composition des cartouches.....	156
II.2.2. Description de la deuxième série de tests	157
III. Résultats et discussion	157
III.1. Etudes préliminaires, détermination des volumes de percée.....	157
III.2. Résultats des Tests des adsorbants NSC avec huit COV.....	158
III.2.1. Test A1.....	158
III.2.2. Test A2.....	160
III.2.3. Test B.....	164
III.3. Test sur Fe _x O _y et Fe _a O _b -Ni _c O _d avec un mélange acétone/hexane	166
IV. Conclusion	168
V. Perspectives	169

Conclusion Générale 173

Annexes.....	175
Annexe 1. Diagramme de Mollier.....	177
Annexe 2. Toxicité des COV utilisés.....	178
Annexe 3. Données nécessaires pour le calcul de la vitesse d'injection du pousse-seringue pour une teneur en COV de 500 ppbv	179
Annexe 4. Données nécessaires pour le calcul de la vitesse d'injection du pousse-seringue pour une concentration en COV de $10\mu\text{g}/\text{m}^3$	180
Annexe 5. Calcul de conversion de l'humidité relative (%) en concentration massique (mg/L) en fonction de la température	181
 Références Bibliographiques	 185

Liste des Figures

Figure 1. Répartition des émissions de COV non méthaniques d'origine anthropique	31
Figure 2. Photographie d'un Canister	34
Figure 3. Photographie d'un système de barbotage	41
Figure 4. Photographie d'une fibre SPME	42
Figure 5. Photographie d'une cartouche d'adsorbant en inox	44
Figure 6. Schéma explicatif des méthodes de prélèvements	50
Figure 7. Schéma du banc de génération d'air	78
Figure 8. Variations des concentrations des COV générés par le banc, démarré à t=0	80
Figure 9. Schéma d'une cartouche d'adsorbant en inox	81
Figure 10. Courbes de percée de huit COV à 10 µg/m ³ avec la cartouche de Tenax TA A8802..	83
Figure 11. Courbes de percée de huit COV à 10 µg/m ³ avec la cartouche A7604	84
Figure 12. Schéma de prélèvement sur une cartouche d'adsorbant.....	86
Figure 13. Photographie du couplage TD-GC-FID	88
Figure 14. Schéma du caisson balayé par de l'air sec	99
Figure 15. Photographie du caisson contenant deux sacs en Nalophan de 10 L.....	99
Figure 16. Schéma de prélèvement d'un échantillon contenu dans un sac.....	100
Figure 17. Photographie de sac d'échantillonnage de 3 L en Tedlar, Flexfoil et Teflon (SKC) ...	100
Figure 18. Photographie d'un sac en Nalophan de 10 L.....	101
Figure 19. Evolution de l'humidité contenue à l'intérieur des sacs placés dans le caisson lors du premier jour de l'expérience.....	104
Figure 20. Evolution des humidités internes des sacs placés dans le caisson balayé par de l'air humide	106
Figure 21. Schéma du sac plongé dans un conteneur rempli d'eau	107
Figure 22. Evolution de l'humidité interne des sacs plongés dans l'eau	108
Figure 23. Comparaison des flux de diffusion de l'humidité à travers les films	110
Figure 24. Schéma des hypothèses concernant les couches limites de diffusion.....	111
Figure 25. Evolution de l'humidité interne des sacs en Tedlar de même volume	113
Figure 26. Evolution de l'humidité interne des sacs en Tedlar de même surface.....	114
Figure 27. Comparaison de l'évolution de l'humidité à l'intérieur de sacs de volumes variables.	116
Figure 28. Vitesse de diffusion de l'humidité à travers les sacs	117

Figure 29. Evolution de l'humidité à l'intérieur de sac en Nalophan de différents volumes	119
Figure 30. Influence du débit de balayage d'air sec sur la vitesse de diffusion	120
Figure 31. Evolution de l'humidité dans un sac en Tedlar à 40 °C.....	122
Figure 32. Organigramme des expériences décrites dans ce chapitre.....	128
Figure 33. Comparaison entre le sac dans le caisson et le sac laissé à l'air ambiant	134
Figure 34. Superposition de chromatogrammes obtenus avec la cartouche de Tenax TA avant et après (en pointillés) SWR.....	137
Figure 35. Chromatogrammes obtenus avec la cartouche de Tenax TA + Carbosieve S-III avant et après (en pointillés) SWR.....	138
Figure 36. Chromatogrammes des onze COV à 10 µg/m ³	140
Figure 37. Image de la NSC Fe _a O _b -Ni _c O _d au MEB grossissement x 10000 (à gauche), x 25000 (à droite)	153
Figure 38. Chromatogrammes obtenus par une cartouche de NSC et une cartouche Tenax TA160	
Figure 39. Image de NSC par MEB : NSC ayant pour précurseur le fer (à gauche), précurseur nickel (à droite).	168

Liste des Tableaux

Tableau 1. VME et VLE de quelques COV.....	28
Tableau 2. Principaux avantages et inconvénients des ampoules en verre	33
Tableau 3. Recouvrements des composés (%) lors de l'étude de Batterman.....	36
Tableau 4. Principaux avantages et inconvénients du prélèvement avec Canister	36
Tableau 5. Résultats de l'étude de Koziel.	38
Tableau 6. Flux de diffusion de composés à travers les films, en g/m ² /mil/h ou mL/m ² /mil/h	39
Tableau 7. Principaux avantages et inconvénients des sacs en film polymère	39
Tableau 8. Principaux avantages et inconvénients des pièges cryogéniques	40
Tableau 9. Principaux avantages et inconvénients du prélèvement par absorption.....	41
Tableau 10. Principaux avantages et inconvénients de la SPME	43
Tableau 11. Caractéristiques d'adsorbants couramment utilisés	46
Tableau 12. Volumes de percée à 20 °C, en L/g d'adsorbant.	48
Tableau 13. Principaux avantages et inconvénients des cartouches d'adsorbants.....	49
Tableau 14. Correspondance entre quantité d'eau en mg/L d'air et humidité relative.....	58
Tableau 15. Masse maximum d'eau adsorbée par quelques adsorbants à 20 °C, HR=95 %.....	60

Tableau 16. Volume de percée selon Betz.....	61
Tableau 17. Limitations des méthodes d'élimination de l'humidité.....	66
Tableau 18. Mesures de concentrations d'alcools en atmosphères urbaines, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	72
Tableau 19. Mesures de concentrations de composés chlorés, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	74
Tableau 20. Mesures de concentrations d'alcane en atmosphère urbaine, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	74
Tableau 21. Mesures de concentrations de BTEX en atmosphère urbaine, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	75
Tableau 22. Caractéristiques physico-chimiques des COV choisis.....	76
Tableau 23. Données nécessaires pour le calcul de la vitesse du pousse-seringue	79
Tableau 24. Caractéristiques des adsorbants utilisés.	82
Tableau 25. Volumes de percée empiriques et théoriques pour 300 mg de Tenax TA	83
Tableau 26. Indication sur le volume de percée des COV à 500 ppbv sur la cartouche A8802	85
Tableau 27. Paramètres de prélèvement sur adsorbant en fonction de la concentration	86
Tableau 28. Paramètres de réglages des appareils d'analyses	87
Tableau 29. Réponses théoriques des atomes (liaisons) détectés par le FID	89
Tableau 30. Réponses théoriques des COV avec le FID	89
Tableau 31. Incertitude sur les débitmètres du banc de dilution.....	91
Tableau 32. Caractéristiques des sacs étudiés.....	101
Tableau 33. Surface et volume des sacs en Tedlar étudiés	103
Tableau 34. Flux et vitesses initiaux sur 1,5 h, en fonction de la surface des sacs.....	113
Tableau 35. Vitesses de diffusion initiales sur 1,5 h, en fonction du volume des sacs	115
Tableau 36. Corrélation entre l'augmentation du rapport surface/volume et l'accélération de la vitesse d'humidification	115
Tableau 37. Surface et volume des sacs en Nalophan	118
Tableau 38. Tableau des vitesses initiales de diffusion à travers les sacs en Nalophan	119
Tableau 39. Vitesse d'assèchement ($\text{mg}/\text{L}/\text{h}$) avec différents débits de balayage d'air sec	121
Tableau 40. Concentration des COV en mg/m^3 correspondante à 10 ppmv à 20 °C.....	129
Tableau 41. Concentration des COV en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ correspondante à 500 ppbv à 20 °C.....	130
Tableau 42. Recouvrement (%) des COV avec la cartouche multi-lits A7604 en milieu sec.....	133
Tableau 43. Recouvrement (%) des COV avant et après élimination de l'humidité	136
Tableau 44. Recouvrement (%) des COV dans les sacs après élimination de l'humidité.....	139
Tableau 45. Recouvrement (%) des COV contenus dans les sacs restés hors du caisson.....	143
Tableau 46. Recouvrement (%) des COV contenu dans les sacs placés dans le caisson par rapport aux sacs laissés à l'air ambiant	144
Tableau 47. Recouvrement (%) des COV contenu dans les sacs placés dans le caisson.....	145

Tableau 48. Recouvrement (%) des COV dans le sac en Nalophan après 48 h de stockage.....	146
Tableau 49. Composition des cartouches en verre.....	154
Tableau 50. Paramètres des tests A	155
Tableau 51. Paramètres des tests B.....	156
Tableau 52. Composition des cartouches en inox de la deuxième série de tests	156
Tableau 53. Volumes de percée des adsorbants NSC en L/g d'adsorbant (Rouvière, 2006)	157
Tableau 54. Recouvrement (%) des huit COV avec les cartouches d'adsorbant NSC, test A1 ...	158
Tableau 55. Recouvrement (%) des huit COV avec les cartouches de NSC, test A1	159
Tableau 56. Recouvrement (%) des huit COV, test A2.....	161
Tableau 57. Recouvrement (%) des huit COV, test A2.....	161
Tableau 58. Recouvrement (%) des huit COV, test A2.....	162
Tableau 59. Recouvrement (%) des meilleures cartouches de NSC, Test B	165
Tableau 60. Recouvrement (%) des meilleures cartouches de NSC, Test B	165
Tableau 61. Recouvrement (%) des adsorbants en fonction de l'humidité du mélange.....	167

Liste des Abréviations

Liste des Abréviations

BTEX : Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène

CFC : ChloroFluoroCarbone

CMS : Tamis moléculaire carboné (de l'anglais Carbo Molecular Sieve)

COV : Composé Organique Volatil

COVNM: Composé organique volatil non méthanique

EPA : Agence de protection de l'environnement (de l'anglais Environmental Protection Agency)

FID : Détecteur à ionisation de flamme (de l'anglais Flame Ionisation Detector)

GC : Chromatographe en phase gazeuse (de l'anglais Gas Chromatographer)

HR : Humidité relative

MS : Spectromètre de masse (de l'anglais Mass Spectrometer)

NSC : Nanostructure de carbone

PET : Poly Ethylène Téréphtalate

PVF : Poly Fluorure de Vinyle (de l'anglais Poly Vinyl Fluoride)

ppb : Particule par milliards

ppbv : Particule par milliards volumique

ppm : Particule par millions

ppmv : Particule par millions volumique

SPME : Micro-extraction en phase solide (de l'anglais Solid Phase Micro-Extraction)

SSV : Volume d'échantillonnage sûr (de l'anglais Safe Sampling Volume)

SWR : Elimination de l'eau d'un échantillon (de l'anglais Sample Water Removal)

TD : Désorption thermique (de l'anglais Thermal Desorption)

Introduction Générale

Introduction Générale

L'air est un système complexe où de nombreuses réactions se produisent perpétuellement. Il est composé en volume d'environ 78 % d'azote et 21 % d'oxygène, ces deux composés représentent 99 % de l'air. Le pourcent restant correspond à la part des gaz rares et du dioxyde de carbone en majorité, mais aussi à des composés comme les oxydes d'azote (NO_x), les oxydes de soufre (SO_x), l'ozone (O_3), le monoxyde de carbone (CO) et les composés organiques volatils (COV) qui sont considérés comme des polluants de l'air. La vapeur d'eau peut participer de 0,1 % en Sibérie (en hiver) à 5 % dans les régions maritimes équatoriales, à la composition de l'air ambiant.

Les NO_x , les SO_x , le CO et les COV sont émis directement par différentes sources, ce sont des polluants qualifiés de primaires, par opposition aux polluants dits secondaires comme l'ozone (troposphérique) qui est issu de transformations chimiques des NO_x et les COV sous l'action du rayonnement solaire. Les sources d'émission des COV peuvent être naturelles ou anthropiques. Cette diversité d'origine fait que nous sommes exposés en permanence à leurs effets puisqu'ils sont présents en air extérieur (rejets atmosphériques provenant du trafic automobile, des industries, de l'agriculture) mais aussi en air intérieur (colles, peintures, désodorisants, cuisine...).

Les COV ne possèdent pas les mêmes propriétés physico-chimiques, par conséquent ils n'ont pas le même impact sur les espèces ou leur milieu. Du fait de leurs rôles de précurseur d'ozone troposphérique qui est un composé ayant des effets néfastes sur la santé et l'environnement, mais aussi à cause de la toxicité de certains composés, les COV font l'objet de réglementations et de recherches approfondies.

Certains COV sont toxiques à faible dose. Sachant que l'être humain respire près de $11,5 \text{ m}^3$ d'air par jour, à raison de 8 L par minute, l'exposition chronique à ces composés, même présents à basse concentration dans l'air respiré ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), peut suffire à induire des nuisances sanitaires.

La détection, l'identification et la quantification de ces composés sont indispensables à la compréhension de leur rôle sur l'environnement et de leurs impacts directs ou indirects sur notre santé.

Pour cela, diverses techniques d'analyse ont été développées, leurs sensibilités varient suivant les méthodes et s'améliorent constamment. Toutefois, quelle que soit la technique d'analyse choisie, il ne peut y avoir d'analyse fiable sans échantillonnage adapté et préalablement validé. Le prélèvement d'un gaz n'est pas une opération aisée. L'échantillon se doit de ne pas être altéré par le support ayant servi à son prélèvement, par les conditions et le temps de transport ou de stockage avant son analyse.

Il existe des contraintes dues à la présence de poussières, d'humidité ou de hautes températures qui compliquent les prélèvements et analyses de COV.

Les méthodes de prélèvement d'échantillon gazeux, comme les techniques d'analyse sont particulièrement sensibles à la présence d'humidité, qui peut dégrader la qualité de l'analyse. En effet, l'humidité peut entraîner de sérieuses complications lors du prélèvement et/ou de l'analyse d'un échantillon gazeux pour de nombreuses méthodes, les chromatographes en phase gazeuse par exemple, leurs colonnes et leurs détecteurs sont sensibles à la vapeur d'eau.

Jusqu'ici, peu de méthodes d'élimination de l'humidité ont permis de garder l'intégrité des échantillons de COV. C'est dans ce cadre que cette thèse s'inscrit avec la mise au point d'une méthode d'élimination de l'humidité avant l'analyse d'un échantillon de COV.

Cette thèse se divise en cinq chapitres dont le premier fait un état de l'art des méthodes de prélèvement et des techniques d'analyse existantes pour les composés organiques volatils. L'accent a été mis sur la problématique de l'humidité et les méthodes explorées pour l'éliminer des échantillons. En s'appuyant sur ces données, les matériels et méthodes employés pour ces travaux de thèse ont été précisés dans le deuxième chapitre, en justifiant les choix des composés testés et les techniques de prélèvement utilisées. Le troisième chapitre étudie la diffusion de l'humidité à travers les parois des sacs d'échantillonnage en films polymères. Les sacs présentant les meilleures propriétés de diffusion de l'humidité ayant été sélectionnés, le quatrième chapitre montre l'application de cette méthode à des échantillons humides contenant des COV à différentes concentrations.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre explore une autre voie pour éviter les dommages de l'humidité sur les appareils d'analyses : de nouveaux adsorbants solides hydrophobes pour le prélèvement de COV en milieu humide.

Chapitre I. Etude Bibliographique

Chapitre I. Etude Bibliographique

I. Les COV

I.1. Définition

La directive du 11 Mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations, définit les composés organiques volatils de la manière suivante :

Un composé organique volatil (COV) concerne tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulière. Aux fins de la directive, la fraction de crésote qui dépasse cette valeur de pression de vapeur à la température de 293,15 K est considérée comme un COV. (Journal officiel des Communautés européennes du 29.3.1999)

Du fait, de sa provenance de différentes sources (agriculture et milieu naturel), des flux importants émis dans l'atmosphère et d'une comptabilisation spécifique, le méthane est séparé des COV. De plus, son influence sur l'environnement est différente (gaz à effet de serre) par rapport aux COV qui eux ont un impact sur la pollution photochimique (Bouscaren, 1998). Il s'agit alors des COVNM (COV non méthaniques) qui comprennent 210 espèces et 23 grandes familles. Les familles de composés ayant les plus importantes émissions nationales totales sont les alcanes, les alcènes et les aromatiques¹.

I.2. Effets directs

Les impacts directs résultent de l'accumulation, dans l'atmosphère ambiante, de COV présentant un danger pour l'homme. Ce danger peut être de nature différente puisqu'il peut s'agir d'un risque d'inflammation des COV présents sous forme de vapeur ou bien d'un risque pour la santé puisque certains COV sont cancérigènes, tératogènes ou mutagènes. L'impact sur notre santé peut provenir soit de l'inhalation des COV ou bien de leur contact avec la peau.²

¹ Source www.atmo-poitou-charentes.org/polluants/cov.lasso (mai 2006)

² Source ADEME

Les hydrocarbures aromatiques et les oléfines sont des irritants des yeux et sont cancérigènes ; le risque de leucémie liée à l'exposition au benzène est bien connu. Les hydrocarbures halogénés sont toxiques et les aldéhydes sont de puissants irritants des muqueuses ; l'acétaldéhyde, l'acroléine, le formaldéhyde, etc. sont des substances cancérigènes. Les effets de synergie entre polluants sont peu connus (Popescu et al., 1998).

Le tableau 1 liste les troubles que peuvent engendrer quelques COV courants ainsi que les valeurs moyennes limites indicatives d'exposition pondérée (8h/j ; 40h/semaine) dans l'air des locaux de travail (VME) et valeur limite indicative d'exposition à court terme (15 minutes) dans l'air des locaux de travail (VLE), d'après les fiches toxicologiques de l'INRS.

Tableau 1. VME et VLE de quelques COV

Composés	Maladies induites	VME (mg/m ³)	VLE (mg/m ³)
Acétate de butyle	Irritation des voies respiratoires	710	940
Benzène	cancérogène	3,25	
Acétone	Irritation des voies respiratoires	1800	
Dichlorométhane	cancérogène	180	360
Ethylbenzène	Irritation des yeux et des muqueuses	442	884
Hexane	Dépresseur du système nerveux central, irritation des voies respiratoires	170	
Méthanol	Toxique par inhalation, ingestion et par contact avec la peau	260	1300
Butanone (MEK)	Teratogène, irritation des voies respiratoires	600	900
4-Méthylpentan-2-one (MiBK)	Irritation des yeux et des voies respiratoires	83	208
Phénol	Toxique par ingestion et contact avec la peau	19	ND
Trichloroéthylène	Cancérogène, mutagène	405	1080
Toluène	Nocif par inhalation	375	550
Xylène	« Probablement » cancérogène	435	650

Les COV agissent aussi directement sur le milieu naturel, ils pourraient également avoir une action directe sur les peuplements végétaux, sur les populations animales et des études débutent

pour tenter de démontrer leur influence³. Certains COV principalement les chlorofluorocarbones (CFC) sont également responsables de l'appauvrissement de la couche d'ozone stratosphérique (Solomon, 1990), et d'autres sont souvent impliqués dans des problèmes d'odeurs (Zou et al., 2003). Les COV peuvent aussi agir indirectement sur l'environnement.

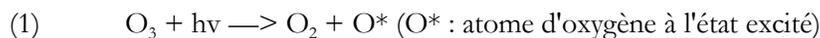
I.3. Effets indirects

Les COV contribuent à la pollution photochimique. Celle-ci est caractérisée par la présence, dans l'air, de composés issus de réactions chimiques, entre les oxydes d'azote, les composés organiques volatils et le monoxyde de carbone sous l'effet du rayonnement solaire de courte longueur d'onde. Ce phénomène de pollution se produit dans la basse troposphère. La troposphère est un domaine atmosphérique compris entre le sol et 7 à 10 km d'altitude.

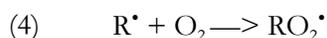
Le principal polluant photochimique est l'ozone, dont la production s'accompagne d'autres espèces aux propriétés acides ou oxydantes (aldéhydes, composés organiques nitrés, acide nitrique, eau oxygénée).

Les réactions qui interviennent pour former l'ozone sont les suivantes :

- Le radical hydroxyle (OH^\bullet) est formé à partir de l'ozone (1) et de la vapeur d'eau (2) sous l'action du rayonnement solaire ($h\nu$) :

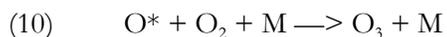
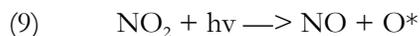


- Les radicaux OH^\bullet réagissent alors avec les COV (RH) dans une série de réactions (3 à 8) :



³ Source www.atmo-poitou-charentes.org/polluants/cov.lasso (mai 2006)

- Le dioxyde d'azote NO_2 est ensuite photo-dissocié à une longueur d'onde inférieure à 400 nm (9) et l'atome d'oxygène O^* réagit avec une molécule d'oxygène O_2 pour former l'ozone O_3 (10). Le monoxyde d'azote NO réagit alors avec l'ozone pour reformer du dioxyde d'azote (11).



- Il s'établit un état stationnaire entre NO_2 , NO et O_3 . Il n'y aura production nette d'ozone que lorsque le monoxyde d'azote NO sera converti en NO_2 sans passer par la réaction (11). En présence dans l'atmosphère d'espèces radicalaires telles que HO_2 (radical hydroperoxy) et RO_2 (radical alkylperoxy) (5), puissants oxydants du NO en NO_2 provenant de la dégradation de composés organiques, la transformation de NO en NO_2 se produit sans consommation d'ozone (8).

Il s'agit de processus dont le bilan peut conduire à la production de plusieurs molécules d'ozone à partir d'une seule molécule carbonée.⁴

Tous les COV ne suivent pas la même chaîne de réaction aboutissant à la formation d'ozone. Certains composés peuvent provoquer la formation de 10 molécules d'ozone supplémentaires ou plus par atome de carbone, directement ou à travers une chaîne de réaction avec d'autres composés. D'autres COV n'engendrent pas de formation d'ozone, voire peuvent la réduire sous certaines conditions (Carter et al., 1995). Les mécanismes photochimiques de réactions atmosphériques de formation de l'ozone dépendent de nombreux critères : nature et concentration des COV, concentration en NO_x ... L'échelle de « maximum incremental reactivity » (MIR) développé par Carter (Carter, 1994) permet une prédiction de formation d'ozone en prenant en compte les critères précédemment cités.

Il existe d'autres effets indirects : le climat, l'ozone troposphérique absorbe dans l'infra-rouge avec un coefficient 2000 fois plus important, vis-à-vis du rayonnement par les sols, qu'une molécule de gaz carbonique. La part relative de l'ozone dans l'effet de serre additionné, sur

⁴ source ADEME

L'ensemble de la planète est estimée à 18%. De plus, l'ozone crée des dommages sur les feuillages et les fonctions vitales des plantes à des concentrations importantes.⁵

I.4. Sources

A l'échelle planétaire, les sources naturelles (biogéniques) de COV représentent 90 % des rejets, mais dans les régions industrialisées, ces sources deviennent souvent minoritaires. En France, elle ne représente plus que 16 % des émissions totales.

Les secteurs d'activités les plus fortement émetteurs de COV sont les transports routiers, l'industrie, l'agriculture, et le " tertiaire " voir figure 1.

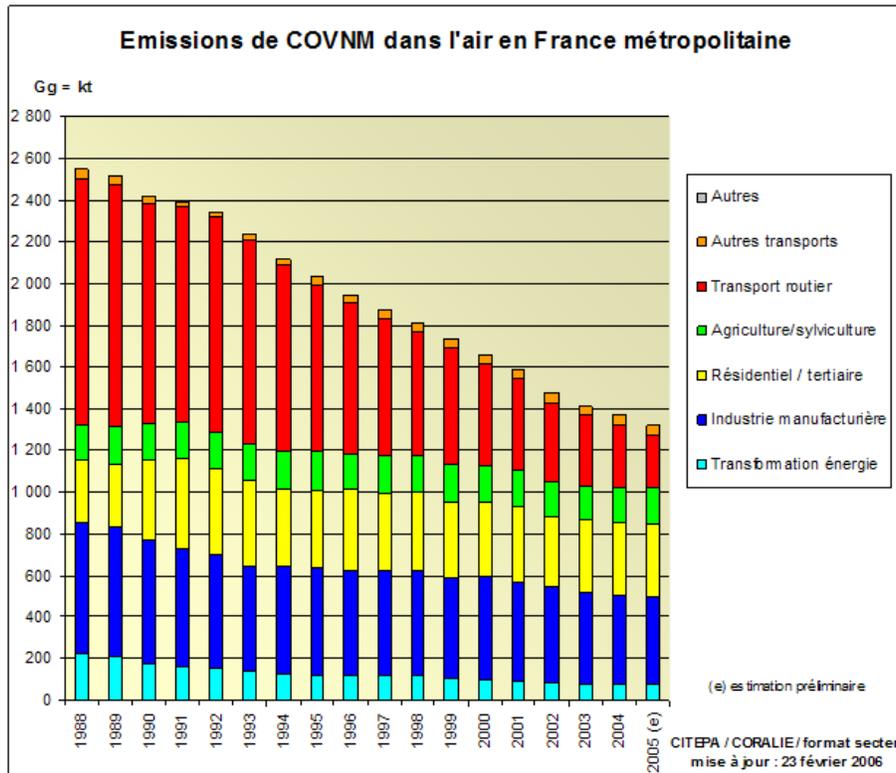


Figure 1. Répartition des émissions de COV non méthaniques d'origine anthropique⁶

Des familles de composés sont typiques de certaines émissions.

⁵ Source www.atmo-poitou-charentes.org/polluants/cov.lasso (mai 2006)

⁶ Source http://www.citepa.org/emissions/nationale/Aep/aep_covnm.htm (Août 2006)

Pour les transports routiers, il faut souligner l'importance de la famille des alcanes (environ 50 % en masse, des émissions), mais aussi des composés aromatiques qui participent aux émissions de ce secteur pour près de 28 %. Les transports routiers représentent en outre 36 % des émissions totales de COVNM tous secteurs confondus.

Les alcènes représentent 80 % des émissions du secteur " agriculture et sylviculture ". Pour les autres secteurs d'activité (mis à part le transport routier), les émissions sont mieux réparties entre les familles de composés.

Une autre classification en fonction des sources montre l'importance de l'utilisation des solvants et autres produits dans l'émission des COVNM puisqu'elle représente 22 % des émissions. Dans ce groupe, les alcanes représentent 28 % des émissions, les alcools 24 % et les aromatiques 13 %.⁷

Les sources émettrices de COV varient en nature, quantité, dispersion, etc... Suivant les caractéristiques des émissions, des méthodes de prélèvement appropriées à chaque situation s'appliquent.

II. Méthodes de prélèvement des COV

Le prélèvement est une étape primordiale pour la fiabilité des mesures de concentration. L'échantillon prélevé se doit d'être représentatif, non altéré par le support de prélèvement choisi, le temps et les conditions de stockage, avant l'analyse. Lors des mesures ponctuelles, l'étape du prélèvement vient ajouter une part d'incertitude. Les méthodes de prélèvement sont fonctions de la nature, de la concentration des COV à analyser.

II.1 Prélèvement sans concentration

Il s'agit de prélever l'échantillon à analyser dans un contenant inerte. L'intérêt de ces méthodes est qu'elles permettent de procéder à diverses analyses, tests olfactométriques, analyses d'autres gaz ou composés particuliers. L'inconvénient est l'encombrement potentiel des conteneurs lors des déplacements, notamment lors du transport entre le site et le laboratoire d'analyse.

⁷ Source www.atmo-poitou-charentes.org/polluants/cov.lasso (mai 2006)

II.1.1. Ampoules en verre

Leur volume est généralement compris entre 0,25 et 3 L, elles sont munies de deux robinets. Le remplissage de l'ampoule peut s'effectuer :

- par circulation : ce qui requiert la connexion à un circuit gazeux pendant un temps pour assurer la purge du volume (au moins 10 fois le volume de l'ampoule), ensuite, les deux robinets sont fermés simultanément afin d'isoler l'échantillon ; avec une pompe en aval de l'ampoule ;
- par dépression : en faisant le vide dans l'ampoule, puis les robinets sont ouverts pour prélever l'échantillon rapidement.

Le prélèvement en ampoule de verre est efficace pour des composés inertes, moins pour les mélanges réactifs (Guillot et al., 1998). D'autres inconvénients, présentés dans le tableau 2, font que les ampoules sont peu employées et par conséquent, peu de littérature est disponible.

Tableau 2. Principaux avantages et inconvénients des ampoules en verre

Avantages des ampoules en verre	Inconvénients des ampoules en verre
Inertie vis-à-vis de nombreux composés	Fragilité des ampoules Faible volume prélevé

II.1.2. Conteneurs en inox

Les conteneurs en inox communément appelés Canisters sont des contenants en acier inoxydable qui ont été traités pour obtenir une surface interne lisse, en nickel et oxyde de chrome. Cette surface, inerte permet la collecte de gaz, même réactifs. Les Canisters ont un volume qui va de 0,1 à 15 L. Les canisters sont très fréquemment employés pour la collecte d'échantillon contenant des COV et leur utilisation à cette fin est recommandée par l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis (EPA, 1999).

La figure 2 présente la photographie d'un canister.



Figure 2. Photographie d'un Canister ⁸

Les canisters sont utilisables aussi bien pour le prélèvement près des sources à l'émission ou d'air ambiant avec des limites de détection allant du ppmv au pptv (Brymer et al., 1996). Cette polyvalence est due au fait que le prélèvement peut se faire à pression atmosphérique ou sous pression ce qui autorise un volume de prélèvement plus important. Brymer a testé 194 composés dont la teneur variait entre 0,2 et 119 ppbv, 167 ont montré une bonne conservation après 30 jours de stockage dans des canisters Summa (Brymer et al., 1996). Parmi les composés ayant montré un faible recouvrement sur 30 jours, le méthyl-, éthyl- et butyl-mercaptan ainsi que le diméthyl acetal et le bis(chlorométhyl)éther étaient si peu stables qu'ils n'étaient plus détectables après 7 jours de stockage dans le canister. L'acrylate de butyle, le diéthyle éther, l'hexanal et l'isophorone ont montré des taux de recouvrement inférieurs à 71,5 %, les auteurs attribuent cette perte à la polarité de ces composés, par conséquent ils auraient pu être perdus dans des condensats d'eau ou sur des sites actifs du système analytique et du canister. Le propyne et l'isopentyl mercaptan ont montré aussi de faibles recouvrements probablement dus à leur instabilité dans cette matrice.

Zielinska a étudié le stockage de 46 hydrocarbures entre C₅ et C₉ avec deux canisters. Les pertes n'étaient pas les mêmes suivant le canister en moyenne, après 4 mois de stockage le premier avait perdu moins de 20 % : alcanes 16 %, alcène 28 % et aromatiques 22 % de pertes ; les pertes dans le second canister était de 12 % en moyenne : alcanes 7 %, alcènes 27 %, aromatiques 13 %. Cette différence entre les résultats des deux canisters pouvait s'expliquer par la différence de teneurs entre les deux échantillons contenus dans les canisters, suivant les composés elles variaient du simple au double (entre 7 à 350 ppbC) ainsi que l'historique inconnu des canisters. Cependant, dans les deux canisters l'isoprène a totalement disparu en 3 mois et plus de 60 % du styrène. Il est à noter que la concentration de départ ayant servi de référence pour ces

⁸ Source www.emsl.com/EMSLImages/6LiterSummaCanister.jpg (mai 2007)

expériences, a été mesurée 9 jours après le prélèvement sur site de l'échantillon pour le premier canister, 13 jours pour le second (Zielinska et al., 1996).

Des expériences sur la stabilité de 143 COV de C₃ à C₁₂ dont les concentrations étaient comprises entre 0,2 et 9 µg/m³ ont été effectuées (Sin et al., 2001). Les auteurs ont constaté la même tendance que Zielinska, des pertes plus marquées pour les composés de la famille des alcènes 21,8 %. Les pertes des autres familles de COV après quatre mois étaient de 15,5 % pour les aromatiques, 12,6 % pour les halogénés et 8,8 % pour les alcanes. Pour l'ensemble des composés, les pertes moyennes pour des stockages de 1, 2, 4 semaines, 2 et 4 mois étaient respectivement : 7,3 ; 9,3 ; 10,6 ; 12,5 et 14,4 %. Les auteurs ont souligné qu'ils n'ont pas observé de pertes importantes de styrène et que cette disparité de résultats sur la stabilité des COV dans les canisters était en partie due à la qualité des canisters utilisés, aux conditions de stockage, à la méthode de nettoyage des canisters, à la pression des canisters et les différentes réactivités possibles dans la matrice, entre autres.

La conservation de onze aldéhydes et terpènes a été étudiée à des concentrations d'environ 16 µg/m³ en atmosphère humide (HR ~50 %) et sèche, les résultats sont présentés dans le tableau 3 (Batterman et al., 1998).

Plusieurs mécanismes peuvent expliquer les pertes dans les canisters. Dans ce cas, les auteurs ont jugé que les pertes des COV polaires étant moins importantes en milieu humide, il devait s'agir d'adsorption physique sur les parois du canister. Le fait que les pertes apparaissent après quelques heures de stockage, confortait cette hypothèse. En l'absence d'humidité dans le canister, les composés polaires s'adsorbaient sur les sites actifs.

Un autre mécanisme peut perturber les recouvrements, la dissolution des composés solubles dans l'eau condensée présente dans le canister. En effet, lors du prélèvement d'un volume d'échantillon dans le canister, la pression diminue, la quantité d'eau condensée diminue également, augmentant la concentration des composés dissous dans ces condensats. Les auteurs ont exclu cette hypothèse de part la préparation de leurs échantillons. Un troisième mécanisme est une réaction solide-gaz induisant transformation et perte de composés cibles. Cette réaction est exacerbée par la présence d'ozone ou d'autres espèces réactives. Ni la littérature, ni leur étude, n'ont permis aux auteurs d'identifier le ou les mécanismes en cause dans leurs résultats (Batterman et al., 1998).

Tableau 3. Recouvrements des composés (%) lors de l'étude de Batterman

Composés	1 h	1 j	2 j	4 j	8 j	16 j
Butanal	98 <i>90</i>	83 <i>87</i>	72 <i>74</i>	37 <i>79</i>	33 <i>49</i>	28 <i>51</i>
Pentanal	61 <i>94</i>	51 <i>87</i>	22 <i>78</i>	33 <i>71</i>	34 <i>61</i>	41 <i>52</i>
Hexanal	79 <i>74</i>	23 <i>72</i>	37 <i>57</i>	13 <i>46</i>	14 <i>51</i>	8 <i>56</i>
Heptanal	58 <i>90</i>	44 <i>84</i>	50 <i>85</i>	23 <i>64</i>	25 <i>61</i>	16 <i>56</i>
Benzaldéhyde	52 <i>79</i>	34 <i>70</i>	31 <i>65</i>	25 <i>50</i>	19 <i>48</i>	9 <i>44</i>
Octanal	53 <i>90</i>	41 <i>84</i>	44 <i>81</i>	22 <i>61</i>	25 <i>57</i>	13 <i>53</i>
Trans-2-octanal	42 <i>83</i>	29 <i>57</i>	35 <i>50</i>	16 <i>44</i>	14 <i>39</i>	8 <i>30</i>
Nonanal	40 <i>81</i>	36 <i>74</i>	35 <i>70</i>	19 <i>55</i>	19 <i>48</i>	14 <i>46</i>
α -pinène	76 <i>89</i>	109 <i>79</i>	90 <i>73</i>	51 <i>61</i>	37 <i>55</i>	21 <i>50</i>
β -pinène	88 <i>86</i>	34 <i>83</i>	17 <i>74</i>	10 <i>64</i>	5 <i>56</i>	4 <i>51</i>
Limonène	92 <i>85</i>	24 <i>79</i>	25 <i>79</i>	9 <i>64</i>	6 <i>59</i>	2 <i>51</i>
3-Carène	89 <i>87</i>	44 <i>83</i>	38 <i>75</i>	17 <i>63</i>	11 <i>58</i>	4 <i>52</i>
Toluène	<i>111</i>	90 <i>100</i>	78 <i>98</i>	60 <i>98</i>	64 <i>95</i>	48 <i>92</i>

Recouvrement des composés en milieu humide (HR~50%)

De nombreuses publications ont été écrites sur les capacités des canisters, les conclusions diffèrent voire se contredisent, toutefois les auteurs s'accordent sur certaines caractéristiques des canisters dont les principaux avantages et inconvénients sont listés dans le tableau 4.

Tableau 4. Principaux avantages et inconvénients du prélèvement avec Canister

Avantages des canisters	Inconvénients des canisters
Longue conservation des échantillons Echantillons sous pression : grand volume d'air dans un espace réduit	Coût d'un canister (500 €)

II.1.3. Sacs en film polymère

Il s'agit de sacs composés de film polymère dont la nature, l'épaisseur et les propriétés physico-chimiques varient.

De nombreux films polymères ont été ou sont employés pour les sacs d'échantillonnage :

- le Tedlar est un poly fluorure de vinyle, PVF,
- le Teflon est un film de copolymère éthylène-propylène fluoré, FEP,
- le Nalophan est un film de polyéthylène téréphtalate, PET,
- le Flexfoil est un assemblage de plusieurs films dont l'aluminium
- le Saran est un film de polychlorure de vinylidène,
- le Halar est un film de copolymère éthylène, trifluoroéthylène,
- le Mylar est un film composé d'éthylène glycol et de diméthyl téréphtalate.

En 1986, une étude (Posner & Woodfin, 1986) montrait la meilleure efficacité du sac en Tedlar face aux sacs en Halar, Saran et Teflon pour la conservation de l'acétone à 100 et 700 ppm pour du 1,3-butadiène à 9,6 ppm et du butène à 1050 ppm pendant 1 à 5 jours.

Depuis plus de vingt ans, le film Tedlar est un des films le plus employé pour les sacs d'échantillonnage. A cela, plusieurs raisons, premièrement, son inertie chimique en fait un matériau réagissant peu avec les COV. Deuxièmement, son faible coût et la possibilité de fabriquer à façon ses propres sacs en achetant des rouleaux de film Tedlar puis en thermosoudant le film aux dimensions souhaitées rendent ce type de sacs d'échantillonnage très attractif. Les performances du Tedlar n'en sont pas moins bonnes. Des travaux ont montré l'influence de la fabrication des sacs Tedlar sur la conservation de trois COV, notamment l'importance de la qualité de la valve (Wang et al., 1996). En conclusion, les sacs fait dans leur laboratoire avec une valve en Téflon connaissait moins de perte (jusqu'à trois fois moins suivant les composés) que les sacs commerciaux.

Aujourd'hui, les preuves du film Tedlar ne sont plus à faire, par exemple, les sacs Tedlar sont recommandés par les méthodes de mesures de composés gazeux de l'Environmental Protection Agency des USA (EPA, 1996^a EPA, 1996^b). Cependant, de nombreuses études ont souligné les faiblesses de ce film. En effet, des auteurs ont évoqué la possibilité d'adsorption irréversible de méthanol par le film Tedlar, ce qui affectait la stabilité de ce composé et la possibilité de réutilisation du sac Tedlar (McGarvey & Shorten, 2000). D'autres auteurs ont constaté

d'importantes pertes de composés chlorés : chloro-, dichloro- et trichlorobenzène à 30 ppbv chacun, parfois jusqu'à 60 % de pertes en 48 h (Lee et al., 2002).

Le Comité Européen de Normalisation (CEN, 1999) a mentionné trois matériaux convenant pour les sacs d'échantillonnage : le Tedlar, le Teflon et le Nalophan.

Le film PET Nalophan était à l'origine surtout utilisé dans l'agroalimentaire pour ses qualités hygiéniques et sa neutralité de goût. A présent, il est aussi utilisé pour le prélèvement de composés odorants (Hayes et al., 2004). Une étude avait comparé les capacités du film Nalophan à conserver les odeurs à celles du film Cali-5-bond ayant une couche métallisée (Van Harreveld, 2003). Les conclusions étaient que les concentrations en composés odorants après des stockages de 4 à 12 h étaient pratiquement inchangées dans les sacs en Nalophan, alors qu'après 4 h de stockage, l'échantillon contenu dans le sac Cali-5-Bond avait une concentration six fois inférieure à celle contenu dans le sac en Nalophan. Après 30 h de stockage, la concentration de l'échantillon du sac en Nalophan était à la moitié de sa valeur à 4 h.

Le film Nalophan est le plus économique. Le film Teflon est un des plus chers et n'est pas celui qui possède les meilleures performances, de plus, il est assez fragile.

Une étude récente comparait l'efficacité des différents sacs d'échantillonnage, Teflon, PET, Tedlar et Flexfoil pour le prélèvement de composés malodorants (acides acétique, butyrique, isobutyrique, valérique, isovalérique, propionique, entre autres) dont les teneurs variaient de 5,1 à 1270 ppb (Koziel et al., 2005). Le sac en PET est celui qui présentait les meilleurs taux de recouvrement en moyenne sur les 11 composés, les résultats sont classés dans le tableau 5.

Tableau 5. Résultats de l'étude de Koziel.

Sacs	Qualité des blancs	Recouvrement après 30 min (%)	Recouvrement après 24 h (%)
PET nalophan	Bonne	71,1	47,2
FEP Teflon	Bonne, meilleure des 5 sacs	75,4	39,4
Tedlar commerciaux	Bonne	67,6	22,7
Tedlar maison	Bonne, 2 ^{ème} meilleure	47,3	37,4
Flexfoil	médiocres	16,4	4,3

Les sacs Flexfoil sont récents sur le marché, les fabricants louent la qualité de leurs blancs, supposée être meilleure que celle des sacs Tedlar.

Les différences de recouvrement peuvent être dues à la perméabilité des films. Les fournisseurs offrent des données sur les vitesses de diffusion de quelques composés à travers les parois des sacs Tedlar, Teflon et Flexfoil, ces vitesses sont exprimées dans le tableau 6. Ses vitesses de diffusion ne prennent pas en compte la possibilité de perte de composé par fuite (valve, mauvaise qualité de soudure...) ou adsorption sur le film ou la valve.

Tableau 6. Flux de diffusion de composés à travers les films, en g/m²/mil/h ou mL/m²/mil/h

Composés	Tedlar Dupont*	Teflon Dupont *	Flex foil SKC*
Acide acétique	0,45 g	0,26 g	
Acétone	100,00 g	0,61 g	
Benzène	0,90 g	0,41 g	
Tétrachlorure de carbone	0,50 g	0,20 g	
Acetate d'éthyle	10,00 g		
Ethanol	0,35 g	0,45 g	
Hexane	0,55 g	0,36 g	
Vapeur d'eau	2,37 g	0,29 g	0,1875 g
Dioxyde de carbone	7 mL	1080 mL	7,1 mL
Hélium	97 mL		
Hydrogène	38 mL	1420 mL	
Azote	0,2 mL	208 mL	
Oxygène	2 mL	480 mL	2,2 mL

* Données fournisseurs

Les principaux avantages et inconvénients de l'utilisation des sacs en film polymère sont rapportés dans le tableau 7.

Tableau 7. Principaux avantages et inconvénients des sacs en film polymère

Avantages des sacs	Inconvénients des sacs
Coût d'un sac (2 à 40 €/pièce)	Courte conservation des échantillons
Manipulation aisée (faible poids et encombrement)	Pollution de fonds pouvant interférer à faible concentration

II.2. Prélèvement avec concentration

II.2.1. Piège cryogénique

Le principe du piège cryogénique est de faire passer l'air à échantillonner au travers d'une boucle immergée dans l'azote ou l'oxygène liquide afin d'en condenser les COV. Cette boucle contient un lit de billes de verre pour améliorer l'efficacité du piégeage des COV. Il existe des systèmes plus complexes de piège cryogénique (double piège, rampe de température...).

Des auteurs ont préconcentré 2 L d'air ambiant dans un piège cryogénique de 1 mL, contenant des billes de verre à la température de l'azote liquide, pendant 1 heure. Ensuite, l'échantillon a été chauffé à 80 °C et injecté dans un GC. Cette technique a détecté des pptv de toluène et benzène (Clarkson et al., 1996).

La principale difficulté du prélèvement cryogénique est le stockage de l'échantillon jusqu'à l'analyse. C'est pourquoi dans la plupart des applications du prélèvement cryogénique, les échantillons sont immédiatement analysés après leur collecte (Dewulf & Van Langenhove, 1997). De plus, la méthode cryogénique possède l'inconvénient de fixer en quantité l'humidité ambiante (Dewulf & Van Langenhove, 1999).

Les principaux avantages et inconvénients qu'entraîne l'emploi du piège cryogénique sont listés dans le tableau 8.

Tableau 8. Principaux avantages et inconvénients des pièges cryogéniques

Avantage des pièges cryogéniques	Inconvénient des pièges cryogéniques
Limite de détection satisfaisante	Conservation des échantillons avant analyse Piégeage de l'eau

II.2.2. Prélèvement par absorption

Le prélèvement par absorption consiste à fixer par barbotage, un composé dans une solution adéquate. Les COV peuvent être piégés en solution ou sous forme de précipité. Cette méthode rend possible la sélection par famille de composés mais pas spécifiquement un composé. Ensuite, les solutions sont analysées.

Les volumes de solution varient entre 5 et 250 mL, ils dépendent de la concentration, de la durée et du débit de prélèvement qui est généralement de l'ordre 50 à 100 L/h. Un débit trop important

entraînerait un temps de séjour trop bref entre le composé et la solution, empêchant l'absorption totale du composé et pourrait faire évaporer la solution absorbante.

L'efficacité de l'absorption dépend des polluants, de leur concentration, de la forme du système de barbotage, du débit gazeux et de la température de piégeage.

La figure 3 présente le montage du barbotage comprenant un système d'aspiration de l'air à travers la solution du barboteur.



Figure 3. Photographie d'un système de barbotage

Les principaux avantages et inconvénients des prélèvements par absorption dans une solution de barbotage sont listés dans le tableau 9.

Tableau 9. Principaux avantages et inconvénients du prélèvement par absorption

Avantages de l'absorption	Inconvénients de l'absorption
Assez bonne sélectivité des COV par famille	Contamination possible lors de la préparation des solutions
Humidité ambiante n'est pas un problème	Manque de représentativité de l'échantillon en présence d'aérosol
Possibilité de prélever de grands volumes	L'enrichissement ou facteur de concentration demeure faible à cause de la dilution du polluant prélevé dans la solution de barbotage
Mise en œuvre très économique	

(Guillot et al., 1998)

II.2.3. Micro-extraction en phase solide (SPME)

La SPME a été développée en 1989 par Pawliszyn et collaborateurs, cette technique est parfaitement décrite dans un article écrit par Zhang (Zhang et al., 1994). Il s'agit d'un concept

dérivé de l'idée d'une colonne capillaire GC, immergée. En fait, la SPME se présente comme une seringue, avec dans son aiguille une fibre rétractable de 1 à 2 cm de long, que le piston fait sortir de l'aiguille pour l'exposer à l'échantillon (Vas & Vekey, 2004). La figure 4 présente une photographie d'une fibre SPME avec son support.



Figure 4. Photographie d'une fibre SPME

Cette fibre est une fibre optique de silice recouverte d'un film polymère (polydiméthylsiloxane, par exemple qui est un adsorbant) ou d'un tamis moléculaire de carbone (Carboxen) ou autre adsorbant (voir paragraphe II.2.3).

Les applications de la SPME sont principalement pour les analyses d'espace de tête ou en solution. Pour l'espace de tête, l'aiguille de la SPME est insérée au travers d'un septum puis la fibre est exposée à l'espace de tête pendant un temps déterminé. Le polymère recouvrant la fibre concentre à sa surface les composés par adsorption. Ensuite, les composés recueillis sur la fibre sont thermo-désorbés dans un injecteur de chromatographe. La fibre SPME peut être réutilisée de multiples fois.

La cinétique de l'extraction dépend de plusieurs paramètres, ceux de la fibre et de l'échantillon. Plus la fibre est épaisse plus le temps d'extraction nécessaire est important. Le temps d'extraction peut être diminué en utilisant un type d'agitation. Avec une agitation parfaite, le temps d'extraction ne dépendra que de la forme de la fibre et des coefficients de diffusion des composés. Les performances de la SPME dépendent essentiellement de la bonne compatibilité entre les composés à analyser et l'adsorbant de la fibre. Par exemple une fibre en Carboxen est hydrophile et son affinité avec l'acétone est moyenne, par conséquent, lors de prélèvement d'acétone en atmosphère humide, il y aura une compétition entre l'acétone et l'eau pour s'adsorber sur la fibre. Une étude a montré cet effet, dans une atmosphère à 70 % d'humidité relative, la quantification de l'acétone était sérieusement perturbée pour des concentrations en acétone supérieures à $9 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ ($522 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Larroque et al., 2006).

A l'origine, la SPME a été développée à des fins d'analyses qualitatives, mais à présent la quantification est possible avec l'utilisation d'étalon interne.

Les principaux avantages et inconvénients induits par l'utilisation d'une fibre SPME sont listés dans le tableau 10.

Tableau 10. Principaux avantages et inconvénients de la SPME

Avantages de la SPME	Inconvénients de la SPME
Désorption directe dans l'injecteur du GC	Quantification pas évidente
Facilité de mise en œuvre	Peut être sensible à l'humidité

II.2.3. Les adsorbants solides

Les adsorbants solides ont la capacité d'adsorber les COV à température ambiante, puis de les désorber thermiquement ou par extraction solide-liquide, sans dégrader qualitativement ni les COV, ni l'adsorbant. Pour la désorption thermique, phase de récupération des COV, un thermo-désorbeur est nécessaire, celui-ci sera couplé à l'appareil d'analyse (un chromatographe en phase gazeuse, généralement).

Les adsorbants solides préconcentrent à leur surface les composés qui les traversent, la quantité de composés adsorbés dépend donc du volume et de la concentration du gaz traversant l'adsorbant (volume de prélèvement). L'augmentation du volume de prélèvement permet de détecter quantitativement des composés présents dans l'échantillon à des concentrations très faibles, de l'ordre du pptv (Tolnai et al., 2000).

Les cartouches d'adsorbants peuvent être utilisées soit pour procéder à des prélèvements réalisés directement sur site soit indirectement pour concentrer les COV préalablement échantillonner dans un sac, conteneur ou ampoule.

Cet adsorbant est placé dans un tube aux dimensions externes standard (diamètre externe 6 mm, longueur 8,9 cm), il peut être en verre ou en inox, on parle de « cartouche » d'adsorbant. La figure 5 présente une photographie d'une cartouche inox, avec un ressort, des tamis en inox et deux bouchons en Teflon.



Figure 5. Photographie d'une cartouche d'adsorbant en inox

Cette technique de prélèvement utilisant des cartouches d'adsorbants solides a fait l'objet d'une méthode normalisée pour le prélèvement de COV par l'Environmental Protection Agency des USA (McClenny & Colon, 1998).

Il existe plusieurs catégories d'adsorbants ayant diverses propriétés qu'il faudra adapter aux composés à analyser. Ces catégories d'adsorbants peuvent se classer en plusieurs grandes familles dont : les adsorbants minéraux, les carbones graphités, les tamis moléculaires carbonés, les polymères poreux (Lhuillier et al., 2000).

Les adsorbants minéraux

Il existe deux sortes d'adsorbants minéraux : les tamis moléculaires en alumino-silicates métalliques synthétiques dont le métal peut être le sodium, le potassium ou le calcium et les terres de diatomées (silice amorphe) qui ont des applications pour des composés très spécifiques, polaires ou pas, pesticides. Les tamis moléculaires en alumino-silicates métalliques synthétiques sont particulièrement utilisés dans le domaine du prélèvement pour des badges d'échantillonnage de protoxyde d'azote (Lhuillier et al., 2000).

Les noirs de carbone graphités

Les noirs de carbone graphités, dont les noms commerciaux sont carbotrap et carbopack, sont fabriqués à partir de noirs de carbone, ils ont tendance à être mous et friables. Ils sont peu poreux, non spécifiques et extrêmement inertes.

Les tamis moléculaires au carbone (CMS)

Ils sont obtenus par pyrolyse contrôlée (température, gaz de pyrolyse) de polymères précurseurs dont les caractéristiques physico-chimiques conditionnent les caractéristiques du produit carboné obtenu. Certaines fabrications sont brevetées. Les tamis carbonés se présentent fréquemment sous forme de billes noires, très dures. Ils ont une abondance de micropores dans la gamme de taille des molécules. Les molécules plus larges que les pores passeront à travers le lit d'adsorbant sans s'adsorber. Les molécules plus petites que les pores sont maintenues très étroitement. Les

CMS ont une grande affinité pour les petites molécules volatiles comme le chlorure de méthyle, le dichlorométhane et le chlorure de vinyle. L'inconvénient de ces petits pores est qu'ils adsorbent aussi l'eau (Harper, 2000).

Le Carbosieve S-III est poreux (taille de pores 1,5-4,0 nm) et possède une stabilité thermique très satisfaisante, ces tamis moléculaires sont préparés à partir de chlorure de polyvinylidène.

Les Carboxen sont préparés par carbonisation ménagée de copolymères poreux, du type styrène-divinylbenzène, modifiés par l'utilisation de gaz de pyrolyse ou par traitement chimique ultérieur destiné à les fonctionnaliser (Lhuillier et al., 2000).

Les CMS sont souvent utilisés dans les cartouches multi-lits, en combinaison avec un adsorbant moins fort.

Les polymères poreux

Le Tenax TA est un polymère semi cristallin, macroporeux (taille de pores 200 nm), d'oxyde de 2,6-diphényle fabriqué à partir de l'oxyde de diphényl-p-phenylène (DPPO). Il a une faible surface d'adsorption ce qui le rend particulièrement efficace pour les prélèvements d'air ambiant ou d'air intérieur peu pollué et sa résistance aux hautes températures permet l'échantillonnage de composés semi volatils (Harper, 2000). Le Tenax TA remplace le Tenax GC.

Le Tenax GR est un matériau composite constitué de 30 % de carbone graphité et 70 % de Tenax TA. Il permet l'adsorption des composés plus lourds.

Le Chromosorb 106 est un polymère poreux fabriqué à partir de monomères monofonctionnels et difonctionnels. Il est particulièrement efficace pour retenir les composés de faible point d'ébullition.

Le tableau 11 répertorie les caractéristiques de quelques uns des adsorbants les plus couramment employés.

Tableau 11. Caractéristiques d'adsorbants couramment utilisés ⁹

Adsorbants	Temp max	Surface spéc. (m ² /g)	Gamme de COV	Affinité pour l'eau	Adsorbant équivalent
Carbotrap B	400	100	C ₅ -C ₁₂	Faible	Carbopack B
Carbotrap C	400	10	C ₉ -C ₂₀	Faible	Carbopack C
Carbotrap F	400	5	C ₉ -C ₃₀	Faible	Carbopack F
Carboxen 1000		1200	C ₂ -C ₃	Moyenne	
Carboxen 1001		560	C ₁ -C ₂	Moyenne	
Carboxen 569	400	485	C ₃ -C ₉	Moyenne	
Carboxen 564		400	C ₂ -C ₅	Moyenne	Ambersorb XE 340
Carbosieve S-III	400	820	C ₂ -C ₅	Moyenne	
Tenax TA	350	35	C ₅ -C ₁₀	Faible	Tenax GC
Tenax GR	350	24,1	C ₈ -C ₂₀	Faible	
Chromosorb 106	250	750	C ₂ -C ₅	Faible	Anasorb 727

Il n'existe pas d'adsorbant idéal ou universel. Pour des mesures d'air ambiant dont la composition est inconnue, il est nécessaire d'utiliser une cartouche multi-lits, composée de deux ou trois adsorbants plus ou moins « forts » (surface spécifique importante), qui couvrira la plus large gamme de composés volatils. Une cartouche d'adsorbants multi-lits est constituée de sorte que les molécules les moins volatiles soient piégées sur l'adsorbant le plus « faible », type Tenax TA, placé en amont dans la cartouche et successivement les composés plus volatils vont être adsorbés en bout de cartouche sur les adsorbants dits « forts », type CMS (Harper, 2000).

Le Chromsorb 106 a une température maximale d'utilisation relativement basse, 250 °C, l'inclure dans une cartouche multi-lit devient difficile, d'autre part, le Chromosorb 106 ne convient pas pour des échantillons aux concentrations de l'ordre du ppb (Harper, 2000).

Woolfenden avait sélectionné quatre adsorbants couvrant presque toutes les gammes de COV mesurés couramment, en prenant en considération la stabilité des adsorbants, la formation d'artefact et la nature des COV adsorbés :

- Tenax Graphité (GR), faible et hydrophobe
- Carbotrap B, force moyenne et hydrophobe
- Sphero carb, fort et peu hydrophobe
- Carboxen 1000 ou Carbosieve S-III, fort et peu hydrophobe

⁹ Source catalogue supelco 2003/2004

<http://www.sisweb.com/index/referenc/resins.htm>

Ces adsorbants peuvent être utilisés seuls ou en combinaison suivant la gamme de COV à couvrir (Woolfenden, 1997).

La contamination et la dégradation de l'adsorbant qui peut se produire lors du prélèvement ou du stockage d'un échantillon contenant de fortes concentrations d'ozone ou de NO₂ sur un adsorbant peut provoquer la formation d'artefact, cas du Tenax TA par exemple (Clausen & Wolkoff, 1997). D'après Volden, le stockage à une température de 5 °C de cartouches Chromosorb 106 semble prévenir la formation d'artefact (Volden et al., 2005). Helmig était parvenu à la même conclusion avec d'autres cartouches d'adsorbants bouchées par des bouchons de type Swagelock et stockées à - 30 °C et les avait comparées aux mêmes cartouches stockées à l'air ambiant dans le laboratoire et bouchées avec des bouchons Teflon. Les quantités de COV étaient dix fois plus importants lors des analyses de ces dernières cartouches (Helmig, 1996).

Volume de percée et volume d'échantillonnage sûr

Lorsqu'un composé traverse une cartouche d'adsorbant sans s'y adsorber, le composé « perce ». Un composé perce lorsqu'il ne s'adsorbe pas sur l'adsorbant ou lorsque le volume de gaz traversant la cartouche fait migrer le composé à travers l'adsorbant comme sur une colonne chromatographique jusqu'à l'éluer hors de la cartouche. Le volume minimum entraînant la perte du composé s'appelle le volume de percée. Ce volume est déterminé par le volume d'échantillon entraînant une perte d'au moins 5 %. Le volume de percée est donné pour une combinaison composé/adsorbant. Afin de s'assurer que tous les composés sont retenus sur une cartouche on place à l'arrière de celle-ci une autre cartouche, appelée cartouche de garde.

Le volume de percée dépend de plusieurs paramètres, les conditions qui peuvent augmenter le volume de percée sont (Harper, 1993) :

- un diamètre interne de la cartouche étroit,
- une hauteur de lit importante dans la cartouche,
- une température de prélèvement basse,
- une faible concentration de l'échantillon,
- un débit de prélèvement de l'échantillon compris entre 20 et 200 mL./min (Woolfenden, 1997).

Le volume d'échantillonnage sûr (SSF pour Safe sampling volume) est défini comme le volume pour lequel le composé ne percera pas. Il correspond aux 2/3 du volume de percée (Woolfenden, 1997).

Le tableau 12 présente les volumes de percée donnés par les fournisseurs pour des adsorbants efficaces pour le prélèvement de molécules type C₁-C₈. Le carbosieve S-III est très efficace pour le piégeage du méthanol

Tableau 12. Volumes de percée à 20 °C, en L/g d'adsorbant.¹⁰

Composés	Tenax TA	Carbotrap B	Carboxen 569	Carbosieve S-III
Méthanol	0,362	0,25	0,95	7,5
Ethanol	1,8	0,55	3,3	5,5
Acétone	6		7	
<i>n</i> -Propanol	11	3,2	12	250
<i>n</i> -Hexane	31,6	79,9	2600	5000
Dichloroéthane	27	1,5	160	
Trichloroéthylène	44	8	330	
Toluène	400		2700	
Ethylbenzène	1400		2500	

Comparaison de l'efficacité des adsorbants

Des études menées par Sunesson avaient pour but de comparer huit adsorbants : le Tenax TA, le Tenax GR, le Chromosorb 102, le Carbotrap C, le Carbopack B, l'Anasorb 727, l'Anasorb 747 et le Porasil, pour la mesure de COV d'origine microbiologique (Sunesson et al., 1995). Ces huit adsorbants ont été testés avec un mélange de dix COV (propan-2-ol, diméthyl disulfure, toluène, furfural, 1-octène-3-ol, octan-3-one, octan-3-ol, 2-isopropyl-3-méthoxy-pyrazine, 2-méthylisobornéol et géosmine) à 50 µg/m³ et à une humidité relative de 85 %. Puis, les quatre adsorbants ayant montré les meilleurs recouvrements : Tenax TA, Tenax GR, Carbotrap C et Chromosorb 102 ont été testés à 1 µg/m³ à 20 % et 85 % d'humidité relative. Les résultats montrent que le Chromosorb 102 a de sérieux problèmes d'adsorption d'eau et de bruit de fond. Le Carbotrap C n'a montré aucun avantage par rapport au Tenax. Le Tenax TA parmi les huit adsorbants testés, a présenté les meilleures capacités pour l'échantillonnage d'un tel mélange de COV, en prenant en compte, la qualité des blancs et les formations d'artefact après stockage.

Dans une autre étude, Volden a comparé la conservation sur trois adsorbants (Tenax TA, Carbotrap et Chromosorb 106) de dix COV présents dans une ambiance de travail (2-butanone, MiBK, benzène, toluène, acétate de butyle, tétrachloroéthylène, *n*-décane, α -pinène, β -pinène et limonène) jusqu'à 28 jours à 4 °C et température ambiante (Volden et al., 2005). Le

¹⁰ Source www.sisweb.com/index/referenc/resins.htm (septembre 2005)

Chromosorb 106 a présenté les meilleurs taux de recouvrement pour les 10 COV stockés indifféremment à 4 ou 20 °C, par contre, les blancs obtenus avec cet adsorbant n'étaient pas satisfaisants. Les Carbotrap et Tenax TA ont présenté des taux de recouvrements des 10 COV certes inférieurs à ceux obtenus avec le Chromosorb 106 cependant acceptables ainsi que des blancs satisfaisants. Les formations d'artefact obtenues avec le Chromosorb 106 peuvent entraîner une mauvaise quantification de certains composés. L'étude n'a pu « départager » le Carbotrap du Tenax TA.

Plusieurs recherches ont démontré que le Tenax TA pouvait se dégrader en présence de dioxyde d'azote et d'ozone (Helmig, 1996; Clausen & Wolkoff, 1997).

Les principaux avantages et inconvénients de l'emploi des cartouches d'adsorbants sont listés dans le tableau 13.

Tableau 13. Principaux avantages et inconvénients des cartouches d'adsorbants

Avantages des cartouches d'adsorbants	Inconvénients des cartouches d'adsorbants
Quantification facile Faible encombrement Limite de détection basse Conservation de l'échantillon possible avec précautions	Thermo-désorbeur nécessaire Humidité/particules

La figure 6 présente un schéma simplifié des techniques de prélèvement.

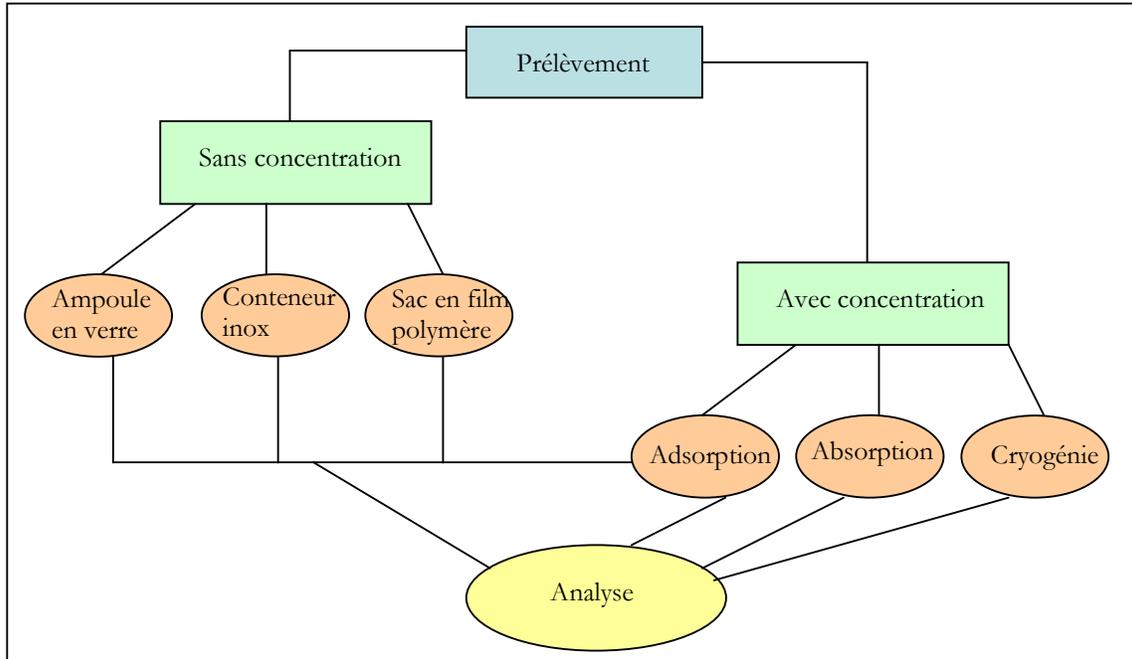


Figure 6. Schéma explicatif des méthodes de prélèvements

III. Analyse des COV

III.1. Généralités

Il existe plusieurs catégories d'analyses de COV : l'analyse de COV totaux, l'analyse en continu, l'analyse de COV spécifiques.

L'analyse de COV totaux se fait le plus couramment avec des appareils commerciaux qui reposent sur l'ionisation de flamme ou la photo ionisation.

L'analyse de COV spécifique nécessite une séparation des COV, sur colonne chromatographique, le détecteur devra être adapté aux COV à analyser.

III.2. Les détecteurs de COV

L'analyse des COV passe par le choix d'un détecteur adéquat, capable de détecter les COV recherchés. Certains détecteurs ne s'utilisent que couplés à une colonne chromatographique.

III.2.1. Détecteur à ionisation de flamme (FID)

Le détecteur à ionisation de flamme (FID) a pour principe l'introduction de molécules hydrocarbonées dans une flamme à hydrogène qui produit une ionisation complexe, créant des ions collectés dans un champ électrostatique sur une électrode collectrice polarisée négativement par rapport au brûleur ; il en résulte un courant d'ionisation proportionnel à la concentration des COV. L'importance du signal est globalement fonction du nombre de liaison C-H mais également des atomes voisins. Par exemple, le CS₂ ne comporte pas de liaison C-H et n'est pratiquement pas détecté en FID ; HCHO est peu détecté pareillement car les carbones engagés dans une liaison aldéhyde ou cétone sont peu visibles en FID (Popescu et al., 1998).

Le détecteur FID peut s'utiliser à la suite d'une colonne chromatographique ou bien seul pour une analyse de COV totaux.

III.2.2. Détecteur à photo-ionisation (PID)

Le détecteur à photo-ionisation (PID) détecte les hydrocarbures et les dérivés contenant les éléments S ou P tels que les disulfures, les mercaptans, les amines, etc... Le principe de détection du PID repose sur la propriété des molécules gazeuses à subir une ionisation lorsqu'elles sont soumises à un rayonnement UV (de 8,4 à 11,8 eV). Ainsi, un photon de 9,6 eV pourra ioniser le benzène (PI₁ = 9,2 eV) mais pas l'isopropanol (PI₁ = 10,2 eV) qui sera donc peu visible sur le chromatogramme obtenu par une analyse en GC-PID. La collecte des électrons libérés est réalisée par une électrode reliée à un électromètre dont le signal permet de mesurer les concentrations.

Le PID est souvent utilisé pour la surveillance d'atmosphères en hygiène du travail où la limite de détection pour les COV est de quelques ppb (Rouessac & Rouessac, 2000). Tout comme le FID, le PID est commercialisé comme détecteur portable de COV totaux ou bien en sortie de colonne chromatographique.

III.2.3. Détecteur à capture d'électron (ECD)

Le détecteur à capture d'électron (ECD) permet la détection des molécules halocarbonées tels que les pesticides, les hydrocarbures chlorés, les PCB et les esters, composés qui ont une haute affinité électronique. En effet, l'ECD contient un élément radioactif (β^-) qui ionise le gaz porteur (azote ou méthane-argon) afin de produire un nuage d'électrons très mobiles, entre deux électrodes soumises à une différence de potentiel d'une centaine de volts. Au repos, un courant

de base I_0 , s'établit dû essentiellement aux électrons libres. Si des composés halogénés circulent entre les deux électrodes, les molécules capteront des électrons pour former des ions plus lourds, donc moins mobiles. L'intensité recueillie suit une loi exponentielle du type $I = I_0 \exp[-kc]$ (Rouessac & Rouessac, 2000).

Le détecteur ECD est principalement utilisé couplé à un chromatographe.

III.2.4. Détecteur photométrique à flamme pulsée (PFPD)

Un mélange d'air et d'hydrogène s'enflamme au contact d'une résistance portée au rouge. La flamme initiée se propage dans tout le détecteur en quelques millisecondes brûlant les composés sortis de la colonne. Les photons émis lors de cette combustion sont transformés en électrons eux-mêmes amplifiés par un photomultiplicateur. Le PFPD permet la détection sélective sans interférence avec les hydrocarbures des éléments S, P, N, C, As, Sn, Se, Ge, Te, Sb, Br, Ga, In, Cu, etc... Le PFPD possède un mode de détection multi-éléments S+P, S+C, P+N, S+P+N... (Cheskis et al., 1993).

Le PFPD s'utilise essentiellement couplé à une colonne chromatographique.

III.2.5. Détecteur à spectrométrie de masse (MS)

Le détecteur à spectrométrie de masse (MS) permet d'obtenir le spectre de masse d'un composé. Le spectre fournit des indications précises quant à l'identité du composé analysé et à sa structure. Un spectromètre de masse est composé : d'un système d'introduction du gaz à analyser, d'une source, d'un analyseur, d'un détecteur et d'un système de traitement des données pour obtenir le spectre de masse.

La source permet l'ionisation des composés qui peut se faire suivant deux modes soit par impact électronique, qui est le plus couramment employé en spectrométrie de masse organique soit par impact chimique qui provoque un maximum de fragmentations pouvant informer sur la structure des composés.

Les analyseurs (il peut y en avoir plusieurs sur un même appareil) séparent les ions produits suivant le rapport m/z , les plus usuels sont :

- les analyseurs magnétiques, les ions entrant dans le champ magnétique vont suivre des rayons de courbures dépendant de leur masse (analyseur peu utilisé pour le couplage GC-MS);
- les analyseurs quadripolaires, un champ électrostatique est produit entre deux paires de barres faisant osciller les ions ;
- la trappe d'ions, les ions sont produits par un flux d'électrons et piégés dans une trappe au moyen de radiofréquences. Ensuite, par un balayage des radiofréquences les ions sont expulsés d'après leur masse ;
- le quadripôle ion trap, l'ion va se piéger et entrer en résonance entre les barres du quadripôle, la sélection des ions est obtenue avec la fréquence de résonance de l'ion.

Les détecteurs sont nécessaires pour compter les ions, ils peuvent être de types : plaques photographiques, cylindres de Faraday, multiplicateurs d'électrons, détecteurs à microcanaux, multiplicateurs de photons.

L'association GC-MS, pour la séparation et l'identification des COV, en font un outil de référence pour l'analyse d'échantillons indépendamment du lieu de prélèvement (Guillot et al., 1998).

III.2.6. Détecteurs à infra-rouge (IR)

Les détecteurs par absorption IR, les plus utilisés sont des cellules photosensibles ou photo acoustiques. On améliore la sélectivité de la méthode avec des calculs performants (FTIR et DOAS) afin de réaliser un traitement de spectre élaboré et d'obtenir une analyse spectrale fine.

La spectroscopie IR interférentielle à Transformée de Fourier (FTIR)

Dans cette technique, le monochromateur est remplacé par un interféromètre, par lequel le faisceau lumineux est divisé en deux trajets avant d'être recombinaé de façon à faire apparaître une différence de phase et donc un interférogramme. Ce procédé met en jeu des spectres d'interférence entre des molécules, considérés comme spécifiques, et la transformée de Fourier va permettre une reconstitution du spectre à partir de l'interférogramme. Aujourd'hui, il existe des appareils portables.

La Spectrométrie d’Absorption Optique Différentielle (DOAS)

Cette technique s’est développée avec l’apparition des barrettes de photodiodes et des photomultiplicateurs associés à des miroirs à balayage rotatif. L’émetteur de l’appareil envoie un spectre (lampe Xénon) qui est affecté par l’absorption spécifique des composés présents sur le chemin optique et qui obéit à la loi de Lambert-Beer. Pour étudier correctement l’absorption des espèces gazeuses à partir des spectres d’atténuation atmosphériques, la composante à bande large, propre à la diffusion, est éliminée en travaillant sur un spectre différentiel. Le spectre différentiel est obtenu par division du spectre initial par ce même spectre « lissé ».

L’appareil fait des mesures dans l’UV, le visible et l’IR, selon les composés recherchés (Popescu et al., 1998).

Des analystes ont utilisé la technique DOAS avec un émetteur à partir d’une lampe en Xénon haute pression de 150 W placée à 280 m du récepteur spectrophotomètre pour mesurer en continu les BTEX dans la ville de Rome (Brocco et al., 1997). Les absorbances de la lumière de l’émetteur étaient continuellement mesurées entre 240 et 290 nm. Les concentrations de chaque composé ont été calculées à partir de la loi de Lambert-Beer :

$$I_1 = I_0 e^{-\epsilon LC}$$

Les auteurs précisait que la technique DOAS est capable de mesurer en continue les composés SO₂, NO₂, HNO₂ et HCHO.

Dans ces mêmes travaux, les auteurs ont mesuré les concentrations moyennes journalières pour 38 autres COV à l’aide d’un GC-FID via adsorption sur Tenax. Ces deux techniques peuvent être complémentaires suivant la nature des composés et leurs concentrations.

La technique UV-DOAS a été employée avec un système similaire en complément aussi d’analyse GC-FID, lors d’une campagne de 7 jours dans une raffinerie (Lin et al., 2004). En plaçant leur émetteur à 250 m du récepteur et en mesurant à 250 et 390 nm, les auteurs ont été satisfaits des analyses de BTEX faites. Ils soulignent les points forts de cette technique, telle que la différenciation du para et méta-xylène, ce que le GC-FID peinait à obtenir, tout en reconnaissant que la précision de cette technique n’était pas encore bien maîtrisée.

Les détecteurs type IR sont essentiellement utilisés seuls.

III.2.7. Détecteur à ultra-violet (UV)

La technique repose sur l’absorption de la lumière UV par certains composés de l’échantillon ; cette absorption est directement proportionnelle à leur concentration.

Deux types de détecteurs UV sont communément employés :

- les détecteurs à longueurs d'onde fixe à lampes à vapeurs de mercure, qui ont une raie d'émission primaire à 250 nm, opérant pour la détection des composés aromatiques mono ou polycycliques ;
- les détecteurs à longueur d'ondes variables à lampe à large spectre permettant une meilleure sélectivité et une sensibilité accrue pour des composés non aromatiques.

La technique de détection par fluorescence UV (mesure de la lumière émise par les composés) permet une meilleure sélectivité et parfois, une plus grande sensibilité (Popescu et al., 1998).

Les détecteurs UV sont surtout utilisés seuls toutefois des publications récentes présentent le détecteur UV en sortie de colonne pour l'analyse de COV aromatiques et non-aromatiques substitués (Nilsson et al., 2005).

III.2.7. Autres détecteurs

Il existe d'autre détecteur, entre autre :

- AED : Atomic Emission Detector, cette technique permet la détection de composé organo-métalliques. Cette technique sait se coupler avec un GC (van Stee et al., 2002).
- SCD : Sulfur Chemiluminescence Detector, détecte les composés soufrés, couplé à un GC cette technique est principalement employée en pétrochimie.
- PDD : Pulsed Discharge Detector, en couplage avec un GC, il détecte les gaz permanents et les composés volatils inorganiques (Forsyth, 2004).
- FPD : Flame Photometry Detector, détecte les composés soufrés.
- ...

III. 3. Nouvelles techniques

III.2.1. Réaction par transfert de proton spectrométrie de masse (PTR-MS)

Cette technique consiste à pomper continuellement à travers un réacteur à « tube dérivé », l'air ambient. Les COV sont ionisés par réaction avec H_3O^+ ($H_3O^+ + R \rightarrow RH^+ + H_2O$). L'ion produit est détecté par le quadripôle du spectromètre de masse. La limite de détection du PTR-MS est de 10-100 pptv. Le PTR-MS est sensible à la présence d'humidité (De Gouw et al.,

2003). Le PTR-MS connaît des applications dans le domaine médical (analyse du souffle humain), agroalimentaire (émission des fruits, du café, dégradation de la viande) et environnemental (Lindinger et al., 1998).

III.2.2. Solar occultation flux

Une nouvelle méthode pour la quantification des aldéhydes, éthylène, méthane, propane, terpènes, propylène, chlorure de vinyle dans l'atmosphère, a été récemment éprouvée. Le SOF (Solar Occultation Flux) consiste à acquérir des spectres du soleil dans l'infrarouge à partir d'une plateforme mobile dirigée de telle sorte que la lumière solaire analysée traverse le nuage de l'espèce chimique présente. Le spectre d'absorption caractéristique de chaque espèce permet de calculer la concentration par hauteur et pour une direction donnée. Le flux est obtenu en multipliant l'intégration des colonnes sur le chemin parcouru par la vitesse du vent. Des concentrations de l'ordre du mg/m² peuvent être détectées. Cette méthode présente à l'heure actuelle une incertitude de 25 % (Mellqvist et al., 2006).

IV. Problématique de l'humidité des échantillons gazeux

L'air est un mélange gazeux d'une rare complexité, dans ce mélange, une vapeur condensable joue un rôle particulièrement important : l'eau. Au centre des phénomènes vitaux, des processus physiologiques, des manifestations météorologiques, l'eau accompagne toujours l'air sous la forme de vapeur, très souvent sous ses formes condensées, eau liquide ou glace, conférant à l'air humide des propriétés particulières que l'on s'attache à utiliser ou contre lesquelles on cherche à se défendre.

IV.1. Définition de l'humidité

Le terme **humidité** désigne l'évaluation quantitative de la présence de vapeur d'eau dans l'air d'une région de l'atmosphère. Une telle évaluation peut se faire par deux critères : l'humidité relative, qui est le plus courant et le rapport de mélange (employé en météorologie).

La notion d'humidité traduit l'affirmation d'une valeur élevée d'humidité relative en un lieu donné et à un moment fixé, fondée sur les sensations physiologiques qu'éprouvent à ce moment une ou plusieurs personnes en ce lieu.

Une atmosphère est dite humide lorsque l'air est proche de la saturation.

L'humidité est due à l'évaporation permanente de l'eau de la terre. Celle-ci soumise aux rayons du soleil se réchauffe, fournissant l'énergie suffisante à l'eau pour s'évaporer¹¹.

L'humidité absolue est le rapport entre la masse de vapeur d'eau et la masse d'air sec contenu dans un volume. L'humidité absolue s'exprime le plus souvent en g d'eau par kg d'air sec, elle est difficile à mesurer directement car il faut utiliser un système de dessiccation pour séparer l'air sec de la vapeur. En pratique, l'humidité absolue n'est pratiquement jamais mesurée directement, l'humidité relative ou le point de rosée sont mesurés. Le diagramme de Mollier (cf annexe 1) permet de calculer l'humidité absolue en connaissant la température et l'humidité relative.

L'humidité relative (HR), est une caractéristique quantitative de l'humidité de l'air. HR mesure le rapport en pourcentage de la pression de la vapeur d'eau (p_v) contenue dans un volume, à la pression de vapeur saturante de l'eau (p_s) que la vapeur d'eau y aurait si elle était en état de saturation à la même température (T).

$$HR = 100 \frac{P_{ve}}{P_{se}}$$

L'air et la vapeur d'eau peuvent être assimilés à un gaz parfait.

$$P_v = \frac{n_v RT}{V} \quad \text{et} \quad P_s = \frac{n_s RT}{V}$$

Avec n : nombre de mole

T : la température en Kelvin

V : le volume d'air

R : la constante des gaz parfaits (8,3145 J/mol/k)

Comme

¹¹ Source www.meteofrance.com/FR/glossaire/designation/347_curieux_view.jsp (janvier 2007)

$$n = \frac{m}{M}$$

alors

$$HR = 100 \frac{m_v}{m_s}$$

Ainsi l'humidité relative représente aussi le rapport en pourcentage de la masse de vapeur d'eau contenue dans un volume sur la masse d'eau maximum que pourrait recevoir celui-ci à la même température.

HR peut varier de 0 % pour un air parfaitement sec (que l'on ne trouve jamais naturellement) à 100 %, pour un air où en principe se déclenche le phénomène de condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'air.

La quantité d'eau maximale admissible dans un volume d'air et la pression de vapeur saturante augmentent avec la température. Ainsi à humidité absolue constante, la valeur HR augmente quand la température diminue et inversement si la température augmente. Le tableau 14 donne les quantités d'eau par litre d'air pour certaines valeurs de températures et d'humidité relative.

Tableau 14. Correspondance entre quantité d'eau en mg/L d'air et humidité relative

Température (° C)	Humidité relative				
	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
0	1,03	1,94	2,97	3,87	4,96
5	1,39	2,66	4,18	5,44	6,89
10	1,90	3,80	5,60	7,50	9,40
15	2,57	5,13	7,69	10,36	12,90
20	3,50	6,90	10,40	13,80	17,30
25	4,61	9,31	13,99	18,77	23,40
30	6,10	12,20	18,20	24,30	30,40
35	7,99	16,02	24,32	32,65	39,70
40	10,20	20,50	30,70	41,00	51,20

IV.2. Problématiques

IV.2.1. Durant l'analyse par chromatographie

Certains composants d'appareils d'analyses sont sensibles à la présence de vapeur d'eau. Dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse, la présence d'humidité affecte la reproductibilité des temps de rétention et déforme les pics (Schmidbauer & Oehme, 1986). Certaines colonnes

chromatographiques sont particulièrement sensibles à l'eau et sa présence influe sur leurs longévités (Schaeffer, 1989) ainsi que celle des détecteurs. Dans le cas du détecteur à spectromètre de masse, le filament risque de casser en présence d'humidité, c'est la raison pour laquelle l'allumage du filament est toujours retardé afin de s'assurer que toute l'eau a été éluée de la colonne. Pendant le laps de temps durant lequel le filament est éteint, aucune détection n'a lieu, ainsi de nombreux composés aux temps de rétention inclus dans ce temps où le filament est éteint, ne sont pas détectés. Dans le cas d'un détecteur à ionisation de flamme (FID), il a été rapporté que la flamme pouvait être éteinte par l'eau (Helmig et al., 1990). Il est donc impératif de supprimer toutes traces d'eau avant l'analyse d'échantillon par chromatographie en phase gazeuse quelque soit le détecteur utilisé.

IV.2.2. Durant le prélèvement sur adsorbants solides

L'humidité relative ambiante engendre des difficultés aussi en amont de l'analyse, lors de la collecte d'échantillons d'air ambiant sur des adsorbants solides. En effet, les quantités d'eau adsorbées à la surface de l'adsorbant entravent la bonne détection des autres composés (Ciccioli et al., 1992). Les quantités d'eau que peuvent fixer les adsorbants dépendent de la nature de l'adsorbant, de l'humidité relative lors de l'échantillonnage ainsi que du temps de prélèvement (Helmig & Vierling, 1995). Helmig et Vierling ont mesuré les capacités de saturation en eau de quelques adsorbants, voir tableau 15, en faisant varier la température de 10 à 40 °C et l'humidité relative de 20 à 100 %, avec un débit d'air de 500 mL/min. L'adsorbant était considéré comme saturé en eau lorsqu'aucune variation de poids supérieure à 5 % n'était constatée.

D'autres auteurs ont à leur tour, mesuré la capacité d'adsorption de l'eau de quelques adsorbants en faisant passer un débit d'air (50 ou 100 mL/min) à 95 % d'humidité relative à travers les cartouches d'adsorbant jusqu'à saturation de celles-ci (quand l'hygromètre ne pouvait plus mesurer de l'humidité en sortie de cartouche), les résultats sont exposés dans le tableau 15 (Gawłowski et al., 1999).

Tableau 15. Masse maximum d'eau adsorbée par quelques adsorbants à 20 °C, HR=95 %

Adsorbants	Masse d'eau adsorbée (mg/g) (Gawlowski et al., 1999)	Masse d'eau adsorbée (mg/g) (Helmig & Vierling, 1995)
Carbosieve S-III	343 ⁺	395 à 20 °C et HR = 100 %
Carboxen 569	207 ⁺	403 à 20 °C et HR = 100 %
Carboxen 1000	450 *	
Carboxen 1001	170 *	
Charbon actif	690 ⁺	
Chromosorb 106	< 5 ⁺	
Tenax GC	< 5 ⁺	
Carbotrap B	< 5 ⁺	<1,2
Carbotrap C	< 5 ⁺	<0,51
Tenax TA		<3,3
Tenax GC		<2,0
Laine de verre		<3,3

⁺ débit d'air 50 mL/min

* débit d'air à 100 mL/min

Les capacités d'adsorption d'une dizaine de CMS (dont le Carbosieve S-III et le Carboxen 569) et charbon actif ont été étudiées pour quatre molécules : le dichlorométhane, l'éthane, le chlorure de vinyle et l'eau (Betz et al., 1989).

Les résultats exposés dans le tableau 16, montrent d'une part que le Carbosieve S-III et le Carboxen 569 possédaient la plus grande affinité pour le dichlorométhane due à leur température de pyrolyse durant leur fabrication. Plus la température de pyrolyse augmente, plus les régions microporeuses rétrécissent à cause de la perte d'hydrogène. Par contre, ce phénomène et les interactions de surface non spécifiques qui en découlent, améliorent le caractère hydrophobe des adsorbants type CMS. Pour le charbon actif de noix de coco qui possédait l'interaction eau/adsorbant la plus importante, il s'agissait d'une autre explication, le caractère hydrophobe est aussi dépendant des groupes polaires présents à la surface de l'adsorbant et de la présence d'impuretés de sels métalliques et ioniques.

Le problème de l'adsorption de l'eau à la surface de l'adsorbant est la compétition qui se produit entre les COV et l'eau pour être adsorbé. Une surface monocouche d'eau adsorbée provoque le remplissage des micropores par l'eau qui empêche les autres composés de se fixer à la surface de l'adsorbant et diminue la capacité d'adsorption.

Tableau 16. Volume de percée selon Betz

Adsorbants	Volume de percée dichlorométhane (L)	Volume de percée eau (L)	Capacité d'adsorption d'eau (ng/g)
Carbosieve S-III	66,2	0,32	972
Carboxen 569	43,2	0,06	166
Carboxen 564	1,5	0,10	327
Carboxen 563	1,56	0,80	2430
Carbosieve S-II	31,5	1,02	3100
Ambersorb XE-347	26,0	0,23	695
Ambersorb XE-340	1,49	0,24	732
Purasieve	5,05	0,24	745
Spherocarb	1,05	0,22	679
Charbon actif de noix de coco	39,2	2,44	7420

(Betz et al., 1989)

Un autre phénomène provoqué par l'humidité peut compliquer les prélèvements sur adsorbants solides même les moins hydrophiles : la condensation capillaire. La condensation capillaire correspond à la transition gaz-liquide induite par confinement. Elle se produit à la surface des solides poreux quand l'adsorption multicouche d'une vapeur s'opère au point que l'espace des pores est remplis de liquide.

V. Méthodes explorées pour éliminer l'humidité des échantillons

De nombreux auteurs ont publiés sur des méthodes pour éliminer l'humidité, mais toutes présentent des inconvénients non négligeables.

V.1. Le piège chaud (warm trap)

Cette méthode consiste à chauffer légèrement, à 10 ou 20 °C au-dessus de la température ambiante, la cartouche d'adsorbant durant le prélèvement des COV. Cette méthode s'applique surtout aux adsorbants de type CMS, qui sont particulièrement hydrophiles, ce qui entraîne une perte de capacité d'adsorption des autres molécules.

Une cartouche contenant 100 mg de Carbotrap C, 150 mg Carbotrap B et 300 mg de Carboxen 1000, balayée par 5 L d'air à 13,8 mg de vapeur d'eau/L retenait 34,7 mg d'eau à température ambiante contre 1,4 mg en chauffant la même cartouche à 34,9 °C dans un bloc

métallique thermostaté (Gawrys et al., 2001). L'efficacité de ce procédé quant à la non-adsorption de vapeur d'eau est indéniable. Néanmoins, cet article ne présente pas de test avec des COV.

Cette méthode a été reprise en chauffant à 30, 35 et 45 °C des cartouches AirToxics, contenant du Carbo-pack B et un tamis moléculaire AirToxics, puis les analyses obtenues ont été comparées avec des analyses d'échantillons prélevés à 25 °C en atmosphère sèche (Karbiwnyk et al., 2002). Ces échantillons contenaient un mélange d'alcane (du propane à l'octane) et de composés chlorés. Jusqu'à 35 °C et 90 % d'humidité relative, un seul composé était affecté par le chauffage, le propane avait 70 % de recouvrement contre plus de 90 % pour les autres composés. A 45 °C et 70 % d'humidité relative tous les composés présentent des pertes non négligeables. Les auteurs ont conclu donc que la température limite de chauffage de la cartouche était de 35 °C.

Le problème majeur du chauffage d'une cartouche lors d'un prélèvement de COV est l'abaissement du volume de percée d'un composé. Toutefois, cette méthode est particulièrement intéressante lors de l'emploi d'adsorbant type CMS. Le Carbosieve S-III, par exemple qui est un CMS, possède un volume de percée théorique de 7,5 L à 20 °C pour le méthanol, il passe 4,0 L à 40 °C. La diminution de près de 50 % du volume de percée et par conséquent du volume d'échantillonnage sûr, peut entraîner de sérieuses difficultés en cas de prélèvement d'échantillons faiblement concentrés nécessitant un volume de prélèvement important.

V.2. Membrane échangeuse d'ion

Une membrane de type Nafion® a été montée en amont d'un chromatographe en phase gazeuse afin de faire chuter l'humidité relative des échantillons de 65 % à 1 %, sur les composés halogénés suivants : tétrachlorure de carbone (CCl_4), chloroforme (CH_2Cl_2), trichloromonofluorométhane (Cl_3FC), aucune perte n'a été constatée (Foulger & Simmonds, 1979).

Par contre, dans une expérience impliquant des tubes remplis de desséchant Perma Pure, de faibles recouvrements des alcools ont été obtenus. Pour les cétones, les résultats étaient variables (Cox & Earp, 1982).

Les analyses d'un mélange de trichlorofluoroéthane, chloroforme, trichloroéthane, tétrachlorure de carbone, 1,3-dichloropropène, 1,2-dibromoéthane, tétrachloroéthylène, tétrachloroéthylène, hexachlorobutadiène avec séchage en amont de l'analyse ont été comparées aux analyses du

même mélange sans séchage, en passant ou en contournant les tubes Nafion. Aucune perte significative de ces composés n'a été constatée (McClenny et al., 1984).

Un système de surveillance automatisé pour l'analyse de COV précurseurs d'ozone, a permis la mesure de 40 COV de C₅ à C₉ (non-polaires) avec des limites de détection très basses (< 0,05 ppb). L'air ambiant collecté par ce système était séché en passant à travers la membrane Nafion avant d'être refroidi dans le piège d'un thermo-desorbeur en mode « on-line » (Badol et al., 2004).

Des membranes Nafion ont été utilisées pour éliminer l'eau d'échantillons d'hydrocarbures, il apparaissait que la régénération des membranes affectaient les résultats des analyses obtenus (Gong & Demerjian, 1995). En comparant, les résultats du même échantillon d'hydrocarbures sec et humide asséché, les auteurs ont remarqué des réarrangements des alcènes C₄-C₆, avec certains composés appauvris, d'autres enrichis. Ces réarrangements se seraient produits lorsque la membrane Nafion se régénérât pendant 20 min à 90°C et était refroidie à température ambiante en 10 min.

Pour l'analyse d'hydrocarbures C₂-C₇, des membranes Nafion avaient été incluses dans le procédé pour sécher ses échantillons, pour lesquelles un effet de mémoire avec des échantillons assez concentrés, collectés dans des zones urbaines très polluées, avait été remarqué (Ciccioli et al., 1997).

L'effet des membranes Nafion placées en amont des canisters a été testé, en comparant les échantillons collectés avec et sans membrane. Des pertes allant jusqu'à 24 % pour les aromatiques, 21 % pour les alcènes, 30 % pour les alcanes et 26 % pour les hydrocarbures non méthaniques ont été constatées (Zielinska et al., 1996).

Ainsi, les membranes échangeuses d'ions sont efficaces pour éliminer l'humidité des échantillons d'air mais peuvent présenter de sérieux désagréments comme l'effet mémoire et la perte de composés polaires.

V.3. Desséchant

Des échantillons d'air ont été séchés en les faisant passer sur un lit d'un gramme de carbonate de potassium (KCO_3). Des pertes significative des composés aromatiques lourds ont été constatées, sans affecter les composés benzène et toluène ou les hydrocarbures aliphatiques de ces mêmes échantillons (Cox & Earp, 1982).

D'autres desséchants ont été expérimentés : CaCl_2 , MgSO_4 , Na_2CO_3 , avec quatre composés : l'acétone, l'éthanthiol, l'hexane, la triéthylamine. CaCl_2 et MgSO_4 ont entraîné des pertes importantes pour les quatre composés testés, cependant, Na_2CO_3 semblait être le plus efficace pour ces composés, n'entraînant la perte que de 20 % de triéthylamine (Guillot et al., 2000).

Un filtre composé de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, pour éliminer l'eau d'échantillon contenant des alcènes (C_2 à C_6) dans lequel passait le gaz vecteur après le four de désorption, n'a entraîné la perte d'aucun des composés testés (Lofgren et al., 1991).

V.4. Dilution par de l'air sec

Des auteurs (Karbiwnyk et al., 2002) ont cherché à réduire l'humidité relative de leur échantillon en le diluant avec de l'air sec. Cet échantillon était composé d'un mélange d'alcane et de CFC à 90 % humidité relative (débit 660 mL/min) avait été mélangé avec de l'air sec (débit 400 mL/min). Un mélange à 50 % d'humidité relative a été obtenu dont 6,4 L ont été prélevés sur une cartouche AirToxics contenant du Carbotrap B et un tamis moléculaire (droits de propriété réservés). La quantité d'eau adsorbée par cette cartouche était d'environ 1 mg. Les pourcentages de recouvrement obtenus par comparaison avec un étalon sec dilué de la même manière sont supérieurs à 85 %. Toutefois, d'une part, l'auteur a souligné un important bruit de fond, attribué au manque de propreté ou de pureté du gaz utilisé pour la dilution. D'autre part, 50 % d'humidité relative reste une atmosphère assez humide pouvant entraîner de sérieux troubles lors du prélèvement sur des adsorbants plus hydrophiles que le Carbotrap B. Par conséquent, pour générer un mélange moins humide, de l'ordre de 20 %, la dilution doit être plus importante, augmentant les effets négatifs de bruit de fonds, de pollution de l'échantillon, volumes de percée atteints et surtout augmentant la limite de détection des composés.

V.5. Purge au gaz sec (dry purge)

La purge à l'hélium sec avait été testée par (Gawłowski et al., 2000) sur plusieurs adsorbants, groupe 1 : Carbosieve S-III, Carboxen 569, 1000 et 1001 ; groupe 2 : Tenax GC, Chromosorb 106 et Carbotrap B et C. Cette méthode consiste à balayer par un gaz neutre sec, les cartouches d'adsorbant ayant préalablement adsorbé un échantillon humide afin de désorber la vapeur d'eau. En augmentant la température à 50 °C lors du balayage, on divise par 5 le volume nécessaire pour désorber toute l'eau des adsorbants du groupe 1. A 20 °C, le volume nécessaire pour désorber l'eau est environ égale au volume humide échantillonné (HR > 95 %) pour les adsorbants de type CMS. Pour les adsorbants du groupe 2, 100 à 300 mL d'hélium sec à 20 °C sont nécessaires pour éliminer toute l'eau adsorbée lors de l'échantillonnage de 3 L d'air à 95 % d'humidité. Dans cet article, aucun test n'a été effectué avec des échantillons contenant des COV.

Cette technique été a reprise avec une cartouche AirToxic qui était composée de CMS pour les C₃-C₅ et d'un second adsorbant pour les C₅-C₁₂. Un volume de 3,8 L d'un air à 95 % d'humidité relative contenant un mélange d'alcane et de CFC a été prélevé. Le balayage avec 800 mL d'azote permettait d'éliminer 19 mg d'eau de la cartouche. Cette purge avait entraîné la perte de 28 % du propane et 25 % du CFC 12, les autres alcanes et CFC du mélange n'ont pas été affectés par la purge (Karbiwnyk et al., 2002).

Gawłowski soulignait deux inconvénients majeurs à cette technique :

- si le gaz employé pour la purge n'était pas pur, celui-ci contaminait l'échantillon,
- le volume de percée de certains composés pouvait être atteint.

V.6. Condensation de l'eau

Des auteurs (Guillot et al., 2000) ont tenté d'éliminer l'humidité avec un piège à froid à 0 °C. Il s'agissait de faire passer leur mélange gazeux (acétone, éthanethiol, hexane, triéthylamine, 10 mg/m³/composé) dans un tube de verre, en spirale de 6 mm de diamètre interne et de 50 cm de longueur, placé dans de la glace pilée, pour condenser l'eau de l'échantillon avant l'adsorption de l'échantillon sur une cartouche multi-lits Tenax TA – Carboxen 564. En comparant les analyses à 40 % d'humidité sans piège froid et à 90 % avec le piège froid, les auteurs ont constaté la perte de plus de 50 % de l'acétone, 80 % de l'éthanethiol, 20 % de l'hexane et 95 % de la triéthylamine.

Un système de prélèvement et d'analyse à partir de canister a été décrit où le contenu du canister est acheminé vers un piège cryogénique (- 150°C) d'abord refroidi par de l'azote liquide, ensuite chauffé à 40 °C pour balayer les COV piégés avec un courant d'hélium à travers 5 mL d'eau. Puis, le contenu est enfin dirigé vers les adsorbants Carboxpack B/Carbosieve SIII avant d'être désorbé et envoyé sur la colonne du GC-MS. Cette technique d'élimination de l'eau par condensation a impliqué pour l'auteur l'élimination du méthanol (étalon interne). Cependant, l'auteur a souligné aussi que ces 5 mL entraînaient des difficultés pour l'analyse des COV hautement solubles dans l'eau (Hsu et al., 1991).

Lors d'une campagne de mesures d'hydrocarbures atmosphérique en Alabama, des analystes ont fait passer l'air contenant l'échantillon à travers un tube en Teflon ¼ de pouce de section, de 50 cm de long, maintenu à -80 °C dans un bain de carboglace avant d'être envoyé sur un collecteur cryogénique couplé à un GC-FID. L'air passait dans ce piège à un débit de 100 mL/min et sortait du piège en contenant environ 1 ppmv d'eau (Goldan et al., 1995).

Les auteurs ont mesuré dans leur piège, des pertes des composés les plus polaires comme les alcools légers. Les pertes étaient de l'ordre de 15 % et moins.

V.7. Conclusion sur les méthodes d'élimination de l'humidité

En conclusion, toutes les méthodes mises en œuvre pour tenter d'éliminer l'humidité des échantillons gazeux à analyser connaissent de sérieuses faiblesses listées dans le tableau 17.

Tableau 17. Limitations des méthodes d'élimination de l'humidité

Méthodes d'élimination de l'humidité	Limitations
Piège chaud	Non-adsorption des COV volatils
Membranes échangeuses d'ion et Agents desséchants	Risque de pertes des COV polaires
Dilution par un gaz sec	Perte de sensibilité Risque de contamination
Purge au gaz sec	Risque de désorption des COV les plus volatils
Condensation de l'eau	Condensation des composés hydrophiles

Les inconvénients de l'utilisation de chacune de ces méthodes soulignent le besoin de mettre au point une méthode d'élimination de l'humidité des échantillons sans compromettre l'intégrité de l'échantillon. Ces critères sont indispensables pour une application de la méthode à des analyses d'échantillons sur site.

VI. Conclusion

Cette étude bibliographique met en avant plusieurs points :

- la diversité et la spécificité des méthodes de prélèvements et techniques d'analyses présentés dans ce chapitre montrent la nécessité de cerner au mieux la nature des composés à analyser afin de mettre en place la méthode la plus adaptée, qui livrera les analyses les plus fiables,
- la présence d'humidité dans les échantillons de COV nuit à la fiabilité des analyses par chromatographie en phase gazeuse quel que soit le détecteur ou le mode de prélèvement. De ce fait, l'humidité devient un paramètre qu'il est indispensable de prendre en compte lors de tout prélèvement sur site,
- aucune méthode d'élimination de l'humidité parmi celles explorées ne semble entièrement satisfaisante au vu des pertes ou perturbations que chacune peuvent engendrer.

Ainsi la mise au point d'une nouvelle méthode d'élimination de l'humidité n'entraînant pas de perte de composés est nécessaire pour l'évolution des méthodes de prélèvement sur site.

Chapitre II. Matériels et Méthodes

Chapitre II. Matériels et Méthodes

I. Mélange de composés organiques volatils

I.1 COV sélectionnés

Les COV utilisés pour ces travaux de thèse ont été choisis selon différents critères : représentativité de polluants majeurs, représentativité de famille de composés, toxicité, non coélution avec un autre COV lors de l'analyse en chromatographie en phase gazeuse.

I.1.1. Les alcools

Le méthanol est un solvant industriel qui entre dans la fabrication des encres, peintures, vernis, colorants, adhésifs, films, il compose aussi les antigels. C'est un alcool dont les rendements énergétiques lors de sa combustion en ont fait un carburant spécial. A titre d'exemple, des études en milieu urbain illustre l'exposition à ce COV, tableau 18. Dans l'air ambiant de Barcelone, sa concentration variait de 6 à 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne avec des maxima à 54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, un jour de semaine au mois de Mars (Filella & Penuelas, 2006). Dans les rues de Sao Paulo, 13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ étaient trouvés, ce qui est inférieur aux concentrations mesurées à Los Angeles allant de 20 à 22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ suivant les études (Colon et al., 2001).

L'éthanol est un solvant courant, utilisé par les industries pharmaceutiques, la plasturgie, la fabrication de vernis, encres, laques, adhésifs, explosifs, parfums, cosmétiques... C'est un constituant d'antigels et de carburants spéciaux. Au Brésil, en raison de son utilisation comme carburant, il est régulièrement mesuré en milieu urbain. Les teneurs atteignaient 785 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à Sao Paulo, alors que les concentrations d'éthanol mesurées dans d'autres importantes métropoles, aux Etats-Unis étaient de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Colon et al., 2001). A Porto Alegre, entre 1996 et 1997, des

concentrations nettement inférieures à celles de Sao Paulo étaient mesurées , 19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Grosjean et al., 1998).

Le propanol est un solvant présent dans les huiles végétales, les gommés naturelles, les résines. Il se retrouve également dans les cirages, liquides de freinage, les antiseptiques. Peu d'études s'intéressent à sa présence.

Le tableau 18 reprend les concentrations des alcools mesurées dans l'air de quelques villes.

Tableau 18. Mesures de concentrations d'alcools en atmosphères urbaines, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	Barcelone	Sao Paulo	Porto Alegre	Villes des USA
Méthanol	6 à 17 (max 54)	13	-	20-22
Ethanol	-	785	19	10
Propanol	-	3	-	-

I.1.2. Les composés carbonylés

L'acétone est un solvant d'utilisation courante domestique et industrielle (peinture, vernis, colles, encres...). L'acétone est souvent mesurée dans l'air ambiant urbain, à Montréal par exemple suivant les lieux de prélèvement la concentration oscillait entre 1,7 et 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2002 (rapport réseau de la surveillance de la qualité de l'air de la ville de Montréal). A Barcelone en 2005, la concentration en acétone variait de 8 à 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne suivant les lieux de la ville, les jours de la semaine et mois de l'année, avec des maxima à 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ atteints en semaine au mois de Décembre (Filella & Penuelas, 2006). A Porto Alegre, 12,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ étaient mesurés (Grosjean et al., 1998).

La méthyl isobutyl cétone ou MiBK (4-méthylpentan-2-one), est un solvant d'utilisation générale dans les industries de peintures, encres, vernis et colles. Elle est employée comme solvant d'extraction dans l'industrie pharmaceutique et pour la séparation des métaux. Quelques études ont permis de mesurer sa concentration en milieu urbain. A Montréal, sa concentration était inférieure à 0,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aux différents sites de mesure. Une étude (Son et al., 2003) avait inclus la MiBK dans les COV à mesurer dans les zones résidentielles de Séoul (Corée), en air extérieur et intérieur des habitations, toutefois devant la faible détection de ce composé dans leurs

échantillons (moins de 20 % de leurs échantillons), ils n'ont finalement pas rapporté leur résultats.

L'acétate de butyle est un solvant que l'on retrouve fréquemment et en quantité en air intérieur. Il entre dans la composition de nombreuses laques, peintures, encres, vernis... Il représente la famille des esters.

I.1.3. Les composés chlorés

Le dichloroéthane est un excellent solvant pour les graisses mais sa principale utilisation est comme intermédiaire pour la production de chlorure de vinyle. Le dichloroéthane est peu mesuré régulièrement. Sa concentration en air ambiant reste faible, en air intérieur dans une étude menée sur l'air intérieur de vingt bâtiments à Hong-Kong il a été quantifié à $0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne, avec un maximum de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Chao & Chan, 2001).

Le trichloroéthylène est un solvant principalement utilisé pour le dégraissage des pièces métalliques. Il extrait les graisses, huiles, matières grasses, goudrons, cires... Il sert également dans l'industrie textile pour le nettoyage du coton de la laine et entre dans la fabrication des vernis, adhésifs, lubrifiants, peintures, pesticides, insecticides, certains produits pharmaceutiques, retardateurs chimiques d'inflammation... La majorité de la production de trichloroéthylène est rejetée dans l'atmosphère¹².

De nombreuses études se sont intéressées à sa présence en air intérieur, tableau 19.

Des travaux avaient inclus le trichloroéthylène dans les COV à mesurer pour leur étude mais pour les mêmes raisons que précédemment, la faible détection de ce composé dans leurs échantillons (moins de 20 % de leurs échantillons), les auteurs n'ont finalement pas rapporté leurs résultats (Son et al., 2003).

¹² Données INRS www.ineris.fr/index.php?module=doc&action=getFile&id=175 (juin 2007)

Tableau 19. Mesures de concentrations de composés chlorés, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	Hong-kong ^a	Foyers grecs ^b	Foyers Hong-kong ^c	Sao Paulo, Brésil ^d	Los Angeles, USA ^e	Montréal, Canada ^f	Helsinki, Finland ^g
Dichloroéthane	0,7	-	-	-	-	0,07	-
Trichloroéthylène	8,8 max 31,7	11,7 max 50	2,1 max 2,5	1	24	0,21 max 0,33	41,05

^a Chao et al, concentrations moyennes et maximum sur les vingt bâtiments étudiés

^b (Baya et al., 2004), étude sur l'air intérieur de 25 maisons grecques, concentrations moyennes annuelles et maximum

^c (Lee et al., 2002), étude sur 6 foyers à Hong Kong (cuisines)

^d (Colon et al., 2001), moyennes des concentrations mesurés sur 6 sites dans Sao Paulo

^e (Colon et al., 2001)

^f Rapport qualité de l'air Montréal, moyennes et maximum des concentrations mesurées sur 4 sites

^g (Edwards et al., 2001), concentration maximale mesurée à l'intérieur d'une résidence

I.1.4. Les alcanes

L'hexane est un solvant servant de milieu réactionnel dans la fabrication des polyoléfines, caoutchoucs synthétiques et produits pharmaceutiques, formulation de divers produits (colles, peintures, encres d'imprimerie), constituant de certains carburants et solvants pétroliers.

Le tableau 20 expose des concentrations en hexane mesurées dans l'air de certaines métropoles.

Tableau 20. Mesures de concentrations d'alcanes en atmosphère urbaine, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	Séoul, Corée ^a	Athènes, Grèce ^a	Rome, Italie ^a	Izmir, Turquie ^a	Helsinki, Finland ^b	Porto Alegre, Brésil ^c	Montréal, Canada ^d	Sao Paulo, Brésil ^e
Hexane	7,4	5,7	16	28 à 51	4,51 Max 458	26,9	1,33	7

^a (Muezzinoglu et al., 2001)

^b (Edwards et al., 2001), concentration mesurée en zone résidentielle

^c Rapport qualité de l'air Montréal, moyenne des concentrations sur 4 sites dans la ville

^d (Grosjean et al., 1998), exemple de concentrations mesurées en centre ville de Porto Alegre

^e (Colon et al., 2001), moyennes des concentrations mesurées sur 6 sites dans Sao Paulo

Les disparités importantes entre les concentrations d'une ville à une autre peuvent avoir de nombreuses origines : le lieu de mesure, le type de carburant utilisé de façon prédominante, l'importance ou la proximité du trafic automobile, entre autres.

I.1.5. Les aromatiques de type BTEX

Plus simplement appelé BTEX pour benzène, toluène, éthylbenzène et xylène.

Le toluène est un solvant employé principalement en intermédiaire réactionnel dans la synthèse du benzène, par exemple. Il entre aussi dans la composition de certaines essences sans plomb pour améliorer l'indice d'octane ou dans certaines formulations industrielles (peintures, dégraissants...). Le toluène peut être produit de façon non-intentionnelle, lorsque des matières organiques sont exposées à des phénomènes de combustion ou de pyrolyse (feux de forêts, éruptions volcaniques, fumée de cigarettes).

L'éthylbenzène est principalement utilisé pour la fabrication du styrène. L'éthylbenzène est présent dans les huiles brutes, dans les produits pétroliers raffinés et produits de combustion, sa principale source d'émission est le trafic automobile.

Du fait de l'importante présence des BTEX dans les dérivés de produits pétroliers, quantité de mesures ont été effectuées en milieu urbain, tableau 21.

Tableau 21. Mesures de concentrations de BTEX en atmosphère urbaine, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	Montréal, Canada ^a	Porto Alegre, Brésil ^b	Athènes, Grèce ^c	Rome, Italie ^e	Izmir, Turquie ^c	Hong- Kong ^d	Sao Paulo, Brésil ^e
Toluène	6,5	43,1	54	59	105	58,6	34
Ethylbenzène	1,2	13,7	12	16	37	6,6	8

^a Rapport qualité de l'air Montréal, moyenne des concentrations mesurées sur 4 sites en ville

^b (Grosjean et al., 1998), exemple de concentration mesurée en centre ville de Porto Alegre

^c (Muezzinoglu et al., 2001)

^d (Lee et al., 2002), concentration moyenne à l'intérieur de 6 foyers à Hong Kong (cuisines)

^e (Colon et al., 2001), moyennes des concentrations mesurées sur 6 sites dans Sao Paulo

I.1.6. Choix des concentrations des COV pour les essais

Dans un premier temps, les teneurs en COV ont été fixées à un 500 ppbv par composé, afin de vérifier l'efficacité de la méthode et de présenter des conditions proches des sources d'émission.

Dans un second temps, la concentration des COV a été diminuée pour obtenir des valeurs conformes à ce qui est mesuré dans l'air ambiant, environ $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour chaque COV.

I.1.7. Caractéristiques physico-chimiques des COV sélectionnés

Tous les COV ont été fournis par Carlo Erba sauf le 1,2-dichloroéthane et le trichloroéthylène qui proviennent d'Acros Organics. Le tableau 22 présente les principales caractéristiques physico-chimiques des COV employés.

Tableau 22. Caractéristiques physico-chimiques des COV choisis

Composés	Masse molaire (g/mol)	Masse volum. (kg/m ³)	Tempé. ébullition	Famille	Formule
acétate de <i>n</i> -butyle	116,16	880	127 °C	ester	
Acétone	58,08	790	56,2 °C	cétone	
1,2-dichloroéthane	98,24	1240	81-85 °C	halogéné (chloré)	
Ethanol	46,06	780	78 °C	alcool	
Ethylbenzène	106,17	860	136 °C	alcène (BTEX)	
<i>n</i> -hexane	86,18	650	69 °C	alcane	
méthanol	32,04	791	64,7 °C	alcool	
4-méthylpentan-2-one (MIBK)	100,16	801	117,4 °C	cétone	
<i>n</i> -propanol	60,097	804	97 °C	alcool	
Toluène	92,142	867	110,6 °C	alcène (BTEX)	
Trichloroéthylène	131,39	1450	87 °C	halogéné (chloré)	

La toxicité des COV sélectionnés est présentée dans l'annexe 2.

I.2. Fabrication du mélange

Le mélange est réalisé à partir des solvants commerciaux (les fournisseurs sont précisés dans le paragraphe I.1.7). Chaque solvant a été utilisé sans traitement préalable. Pour la réalisation du mélange à $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1 g de chaque COV est pesé à l'aide d'une balance Mettler Toledo AG 204 (maximum 210 g, précision 0,1 mg). Le mélange est conservé dans un pilulier de 12 mL, placé dans un congélateur à $-20 \text{ }^\circ\text{C}$. Le mélange est renouvelé au minimum une fois par mois. Le mélange est stable chimiquement, les différents composés ne réagissent pas entre eux dans les conditions d'utilisation.

II. Banc de génération d'air

II.1. Description

Le banc de dilution permet de générer un air aux concentrations de COV et à l'humidité voulues. Le banc est constitué de quatre débitmètres massiques (5850 Brooks, Serv'instruments, Irigny), réétalonnés chaque année par les fournisseurs (qui possède l'habilitation COFRAC) les gammes de débits sont précisées sur la figure 7, ces débitmètres sont contrôlés par un boîtier de contrôle (Brooks instrument).

L'air comprimé utilisé dans ce montage provient d'un compresseur Cyclone L 18 CompAir (MastAir Service, Bouc-bel-Air, France). L'air est traité par un système Zinder KMA 95 ecodry (l'air est séché sur un tamis moléculaire, point de rosée $< -70^\circ\text{C}$ et purifié en traversant un lit de charbon actif).

La seringue contenant le mélange de COV est placée dans un pousse-seringue PHD 2000 (Harvard, Les Ulis, France), la vitesse de poussée est déterminée suivant les calculs du paragraphe II.2. L'air provenant du débitmètre D_1 (10 L/min) volatilise le mélange que la seringue délivre. Un mélangeur, C_1 , homogénéise le mélange. Ensuite, un débit de 1 L/min de cet air est dilué soit par de l'air sec (D_2 ouvert) soit de l'air humide (D_4 ouvert). L'humidificateur est composé d'un ballon tricol en verre de 5 L rempli d'eau à mi-hauteur, ce niveau est maintenu par une pompe délivrant de l'eau régulièrement. L'air comprimé sec délivré par D_4 , en traversant ce ballon, se charge en humidité puis dilue le mélange venant de D_3 . Le montage se termine par un T. La part la plus importante du flux se dirige vers l'hygromètre pour mesurer en continue la température et l'humidité. L'autre branche du T permet les prélèvements sur cartouche d'adsorbant ou le remplissage des sacs d'échantillonnage.

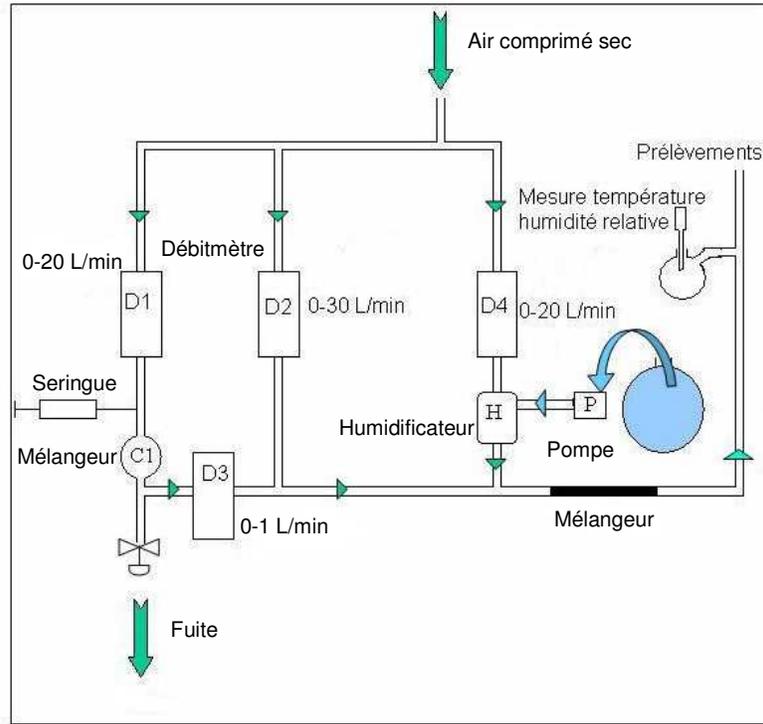


Figure 7. Schéma du banc de génération d'air

II.2. Calculs de la vitesse du pousse-seringue

Il est fondamental de calculer avec exactitude la vitesse du pousse seringue ($\mu\text{L}/\text{min}$) nécessaire pour obtenir une concentration finale en mélange à $10 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{COV}$. Pour un mélange à onze COV, la fraction massique est de $1/11$ soit $0,0909$.

$$V_{ps} = \frac{C_1 \cdot D_1}{1000 \cdot 0,0909 \cdot \rho_{mel}} = \frac{C_2 (D_2 + D_3 + D_4)}{1000 \cdot D_3 \cdot 0,0909 \cdot \rho_{mel}}$$

Avec C_1 et C_2 : les concentrations du mélange en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (voir figure 7)

D_1, D_2, D_3 et D_4 : les débits en L/min

ρ_{mel} : la masse volumique du mélange en $\mu\text{g}/\mu\text{L}$

Le tableau 23 présente les données numériques nécessaires au calcul ci-dessus, pour un mélange d'onze COV à 10 µg/m³/COV et à 500 ppbv par COV en milieu sec pour l'acétate de butyle, un tableau complet présentant les données pour chaque COV est fourni en Annexe 3 et 4.

Ce tableau permet de calculer la vitesse du pousse-seringue (valeurs en vert) en fonction de la concentration finale souhaitée (valeurs en saumon).

La vitesse du pousse seringue doit être la même pour chaque composé et cela est assuré par un calcul correct de la fraction massique.

Tableau 23. Données nécessaires pour le calcul de la vitesse du pousse-seringue

Paramètres (Acétate de butyle)	valeurs	valeurs
Fraction massique composé	0,1256	0,0909
température	21	21
Volume injecté de mélange (µL/min)	2,3213	0,01393
Masse volumique du mélange (µg/µL)	904	870
masse molaire (g/mol)	116,16	116,16
D ₁ (L/min) génération	10	10
C ₁ (µg/m ³)	26356,285	110,200
T ₁ (ppbv)	5510,020	22,883
D ₂ (L/min) dilution	10	10
D ₃ (L/min) dilution	0,998	0,998
D ₄ (L/min) dilution	0	0
C ₂ (µg/m ³) en fin de circuit	2391	10,000
T ₂ (ppbv) teneur finale	500	2,076

Pour convertir les concentrations exprimées en µg/m³ en teneurs en ppbv à une pression d'une atmosphère, l'équation suivante a été utilisée :

$$C_{ppbv} = \frac{C_{\mu g / m^3} \cdot R (273,15 + T)}{\text{Masse molaire composé}}$$

Avec la masse molaire du composé en g/mol

R : la constante des gaz parfaits = 0,082 L.atm/mol/K

T : la température en °C

II.3. Stabilité

Le banc de dilution ne génère pas un air aux concentrations souhaitées dès sa mise en route, un temps de stabilisation est nécessaire. D'après nos expériences menées à 100 µg/m³ pour procéder à des prélèvements moins longs, deux heures sont nécessaires pour que les variations de la concentration du mélange de produits soient inférieures à 5 % et par conséquent, que le banc

puisse être considéré comme stable. La figure 8 illustre la phase de mise en route jusqu'à la stabilité acceptable des concentrations générées après 2 heures.

Ainsi, tous les prélèvements ou remplissages de sacs à partir du banc de dilution pour des échantillons devant contenir une concentration fiable de COV, ont toujours été effectués deux heures après la mise en route du banc.

Cette précaution n'était pas prise lorsqu'il s'agissait d'utiliser le banc que pour générer de l'air humide sans COV, d'autant plus que la stabilité de l'humidité de l'air généré ne peut être garantie au pourcent près car le chauffage du ballon qui n'est pas strictement constant (variation estimée à $\pm 3\%$ d'humidité relative).

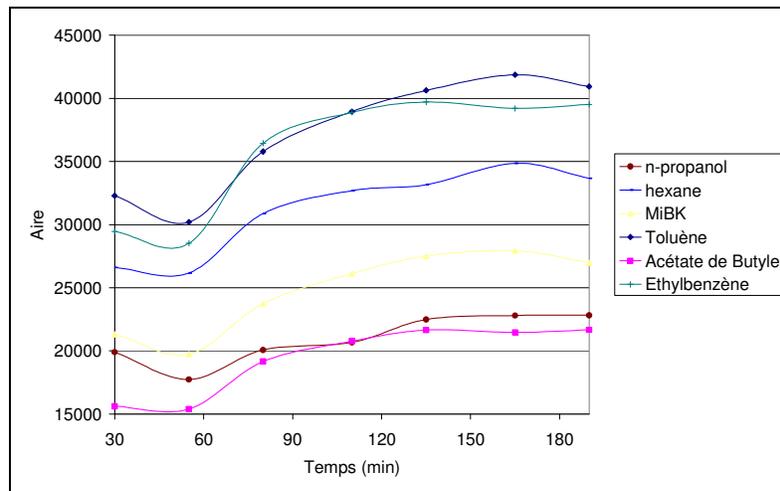


Figure 8. Variations des concentrations des COV générés par le banc, démarré à $t=0$

III. Méthode analytique

III. 1. Adsorbant solide

III.1.1. Nature de l'adsorbant

Pour déterminer le choix de l'adsorbant « idéal » pour ces travaux de thèse, il faut prendre en compte la nature des COV à échantillonner, les conditions de prélèvement (température, humidité relative), les concentrations des COV qui influenceront le volume de prélèvement :

moins un composé est concentré plus le volume de prélèvement devra être élevé afin d'obtenir la meilleure détection.

Les onze COV sélectionnés pour ces travaux de thèse (détails paragraphe II.1.) sont le méthanol (un carbone : C₁), l'éthanol (C₂), le *n*-propanol (C₃), l'acétone (C₃), le *n*-hexane (C₆), le 1,2-dichloréthane, le trichloroéthylène, le 4-méthylpentan-2-one (MiBK) (C₆), le toluène (C₇), l'éthylbenzène (C₈), l'acétate de butyle ou l'acétate d'isobutyle (C₆). Les concentrations varient du mg/m³ au µg/m³ suivant les expériences toujours réalisées à température ambiante (22 ± 3 °C) et à humidité relative variant dans la gamme entre 5 et 95 %. Ainsi, les COV sélectionnées vont du C₁ au C₈. Un seul adsorbant ne convient pas pour piéger efficacement cette gamme de composés, il est nécessaire de prélever à l'aide d'une cartouche multi-lit composé d'au moins deux adsorbants.

Toutes les études citées dans le chapitre I paragraphe II.2.3 ainsi que les données présentées dans les tableaux 11 et 12 du chapitre I ont orienté notre choix vers l'utilisation du Tenax TA et du Carbosieve S-III pour les molécules les moins et les plus volatiles respectivement. Cependant, le Carbosieve S-III étant hydrophile, il ne peut servir que pour les manipulations en atmosphère sèche. Pour les atmosphères humides, les expériences sont faites avec le Tenax TA seul.

La cartouche en inox Perkin-Elmer (référence A8802) de longueur 90 mm et diamètre interne 5 mm a été remplie avec 299,8 mg de Tenax TA, maintenu entre deux tamis en inox et un ressort, voir figure 9. Cette cartouche a été utilisée dans la majorité des expériences.

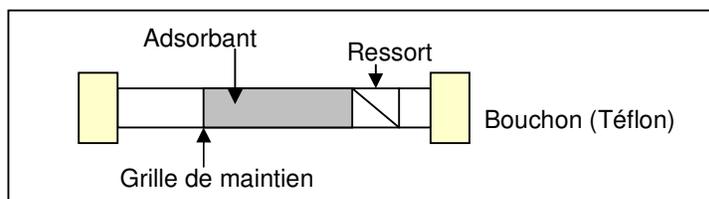


Figure 9. Schéma d'une cartouche d'adsorbant en inox

La cartouche en inox Perkin-Elmer (référence A7604), de mêmes dimensions, a été remplie avec 200 mg de Tenax TA et 100 mg de Carbosieve S-III, les deux adsorbants étant séparés par un tamis en inox. Cette cartouche a été utilisée principalement en cartouche de garde. Les caractéristiques des adsorbants sont données dans le tableau 24.

Tableau 24. Caractéristiques des adsorbants utilisés.

	Taille en Mesh	Surface spécifique (m ² /g)	Taille de pores	Fournisseur
Tenax TA	60/80	35	200 nm	Supelco, Bellafonte, PA, USA
Carbosieve S-III	60/80	820	15-40 Å	Supelco, Bellafonte, PA, USA

Les mêmes cartouches ont toujours été utilisés pour faire les comparaisons souhaitées en évitant le biais introduit par des cartouches contenant des quantités d'adsorbants identiques mais dont le degré de tassement divergerait et pourrait affecter les résultats.

III.1.2. Volumes de percée

Chaque adsorbant, pour un composé donné, possède une capacité d'adsorption spécifique (cf chapitre I, paragraphe II.2.3). Il existe des valeurs de volume de percée données par les fournisseurs d'adsorbants, chapitre I tableau 12. Toutefois, de nombreux paramètres pouvant influencer sur le volume de percée, il est préférable de s'assurer des valeurs pour chaque COV avec la cartouche qui sera employée, avec un échantillon à la concentration en COV qui seront prélevés et à la température ambiante de la pièce où s'effectueront les prélèvements.

Pour calculer les volumes de percée, il existe diverses méthodes :

- de multiples volumes sont échantillonnés jusqu'à ce que 5 % des composés soient retrouvés sur la cartouche de garde,
- de multiples volumes sont échantillonnés jusqu'à ce que la quantité d'analyte détectée ne soit plus une fonction du temps (Harper, 1993).

C'est cette dernière méthode qui a été utilisée pour mesurer les volumes de percée des onze COV sélectionnés à une concentration de 10 µg/m³/COV généré par le banc de génération, à environ 22 °C, avec un débit de prélèvement de 100 mL/min. Les courbes de percée ont été effectuées pour la cartouche A8802 de Tenax TA, figure 10, ainsi que pour la cartouche A7604 contenant du Tenax TA et du Carbosieve S-III, figure 11.

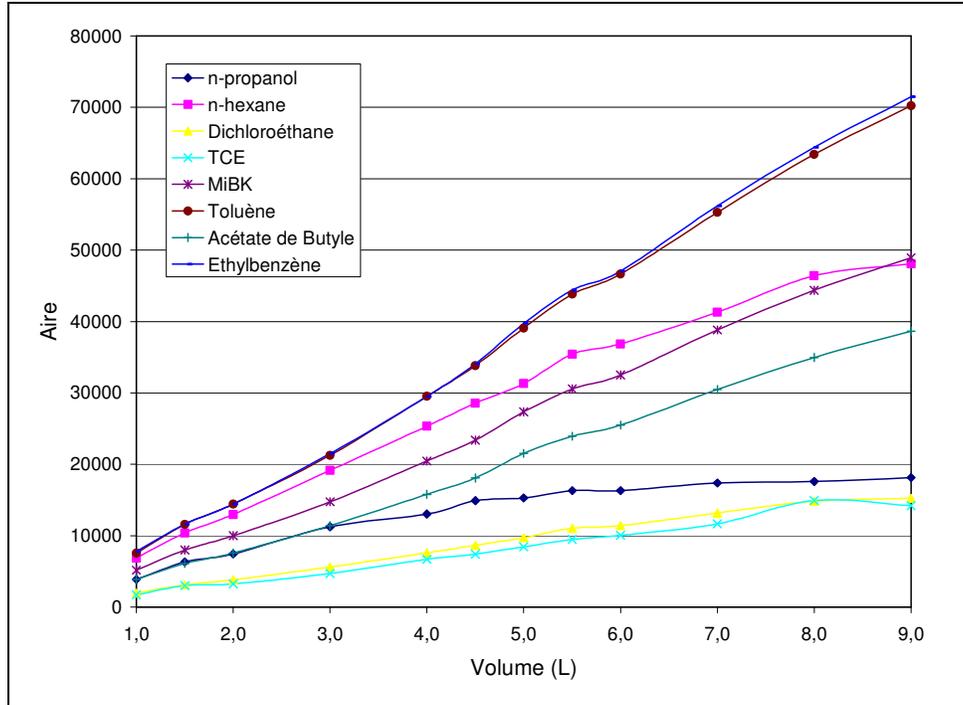


Figure 10. Courbes de percée de huit COV à $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ avec la cartouche de Tenax TA A8802

Pour les composés ayant montré une perte de linéarité sur la figure 10, les volumes de percée ont été calculés suivant la méthode décrite précédemment, les volumes de percée ainsi obtenus sont présentés dans le tableau 25.

Tableau 25. Volumes de percée empiriques et théoriques pour 300 mg de Tenax TA

Composés	Volumes de percée empirique (L) à 22 °C	Volumes de percée théorique* (L) à 20 °C
Acétate de butyle	> 9	264
Acétone	$1 < x < 2$	1,8
1,2-Dichloroéthane	$8 < x < 9$	8,1
Ethanol	< 1	0,54
Ethylbenzène	> 9	420
n-Hexane	$6 < x < 7$	9,48
Méthanol	< 1	0,10
4-Méthylpentan-2-one	> 9	12
n-Propanol	$3 < x < 4$	3,3
Toluène	> 9	120
Trichloroéthylène	> 9	13,2

* Source www.sisweb.com/index/referenc/resins.htm

Etant donné la faiblesse du signal pour des prélèvements inférieurs à 1 L, il n'a pas été possible de déterminer le volume de percée du méthanol et de l'éthanol. Au vu des résultats du calcul de volume de percée, le meilleur compromis afin d'obtenir une détection quantifiable en FID est un prélèvement de 6 L.

Ce volume assure la quantification correcte d'au moins cinq composés (trichloroéthylène, toluène, éthylbenzène, acétate de *n*-butyle, 4-méthylpentan-2-one) ayant des volumes de percée supérieurs à 9 L. Deux composés possèdent des volumes de percée supérieurs à 6 L mais inférieurs au volume de prélèvement sûr (SSF = 2/3 du volume de percée), le *n*-hexane et le 1,2-dichloroéthane.

Pour la quantification des quatre autres composés, le tube de garde est nécessaire. De plus, avec la cartouche A7604, aucun composé n'a percé pour des prélèvements d'un volume inférieur à 9 L à une température de 22 °C environ, voir figure 11. Donc, l'utilisation de cette cartouche comme cartouche de garde est appropriée pour des prélèvements de 6 L, à 10 µg/m³ en atmosphère sèche.

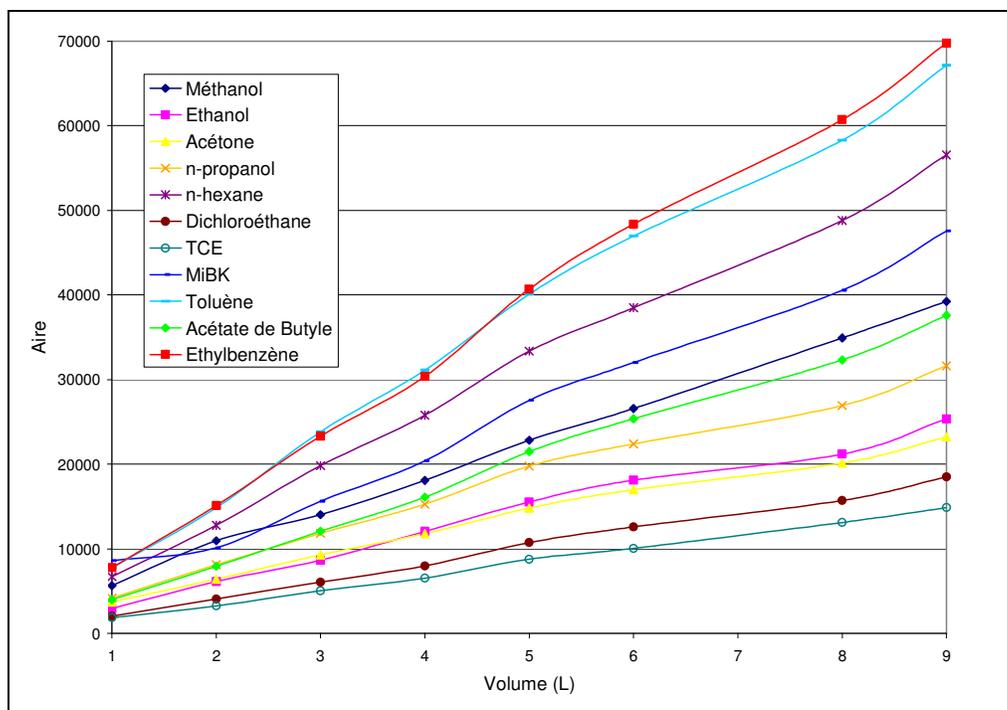


Figure 11. Courbes de percée de huit COV à 10 µg/m³ avec la cartouche A7604

Pour les essais effectués à une teneur de 500 ppbv par COV, des indications sur les volumes de percées sont données dans le tableau 26. Les volumes de percée ont été mesurés avec la cartouche de Tenax TA A8802 à 23 °C.

Tableau 26. Indication sur le volume de percée des COV à 500 ppbv sur la cartouche A8802

Composés	Volume de percée empirique (L)
Acétate de butyle	> 0,6
Acétone	> 0,6
1,2-Dichloroéthane	> 0,6
Ethanol	0,3<x<0,4
Ethylbenzène	> 0,6
<i>n</i> -Hexane	> 0,6
Méthanol	< 0,1
4-Méthylpentan-2-one	> 0,6
<i>n</i> -Propanol	> 0,6
Toluène	> 0,6
Trichloroéthylène	> 0,6

Seuls le méthanol et l'éthanol perçaient pour un volume inférieur à 600 mL.

III.1.3. Prélèvement sur adsorbant

Le débit de prélèvement est un paramètre primordial puisqu'un débit trop important, (>200 mL/min), diminuera fortement le volume de percée des composés et un débit trop faible, (< 5 mL/min), pourrait entraîner la présence de COV par diffusion. Ainsi, un débit compris entre 10 et 200 mL/min semble offrir la meilleure efficacité et permet de négliger les variations de volume de rétention (Woolfenden, 1997).

Tous les prélèvements sur cartouche d'adsorbants lors de ces travaux de thèse ont été réalisés à un débit de 100 mL/min. Le montage était composé d'un débitmètre massique (5850 Brooks, Serv'instruments, Irigny) et d'un boîtier de contrôle (Brooks instrument) et d'une pompe N86 KN. 18 (KNF Laboport, Fontenay sous Bois).

Le temps de prélèvement est directement lié au volume nécessaire à prélever pour disposer d'une quantité d'analyte suffisante pour obtenir une réponse quantifiable par le système de détection utilisé (dans le cas présent le FID). Il faut aussi tenir compte des volumes de percée des

composés sur l'adsorbant choisi, pour s'assurer d'une adsorption quantitative des composés (voir paragraphe IV.1.2).

Le prélèvement se fait sur la branche du montage ayant le moins de pression. La figure 12 illustre le montage utilisé pour les prélèvements sur cartouche d'adsorbants.

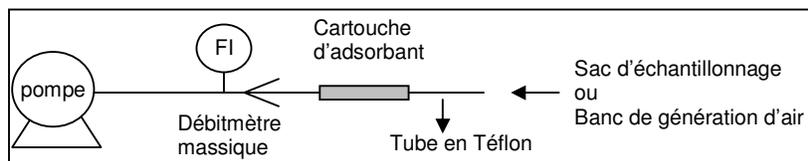


Figure 12. Schéma de prélèvement sur une cartouche d'adsorbant

D'après les volumes de percée mesurés dans le paragraphe III.1.2, les volumes de prélèvements pour les expériences réalisées à 500 ppbv et $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sont donnés dans le tableau 27.

Tableau 27. Paramètres de prélèvement sur adsorbant en fonction de la concentration

	500 ppbv/COV	$10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ /COV
Volume de prélèvement	300 mL	6 L
Débit de prélèvement	100 mL/min	100 mL/min
Temps de prélèvement	3 min	60 min

IV. 2. Couplage thermo désorbeur / chromatographe en phase gazeuse

Le système d'analyse est composé d'un thermo-désorbeur couplé à un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (TD-GC-FID) dont les réglages des paramètres des instruments sont donnés dans le tableau 28.

Tableau 28. Paramètres de réglages des appareils d'analyses

ATD 400 Perkin-Elmer	Régénérations cartouche	Durée : 30 min Température : 300 °C
	Cartouche de prélèvement	Tenax TA ou Tenax TA+Carbosieve S-III
	Piège froid	Tenax TA
	Vanne chauffée	220 °C
	Pression gaz vecteur en entrée	24,1 psi
	Désorption primaire	Durée : 10 min Gaz vecteur : hélium Débit : 40 mL/min Température : 280 °C Température du piège froid : -30 °C
	Désorption secondaire	Durée : 2 min Débit : 12,5 mL Débit outlet split : 10 mL/min Température du piège : 300 °C
Ligne de transfert		Température : 220 °C
GC-FID HP 5890 Série II	Colonne capillaire	Type : VF-5-ms Varian Longueur : 60 m Diamètre interne : 0,32 mm Épaisseur de film : 1 µm Débit gaz vecteur : 2,5 mL/min
	Température four GC	Isotherme 100 °C
	Détecteur	Durée analyse : 15 min
		Débit H ₂ : 43 mL/min
Débit air : 545 mL/min Température : 250 °C		

IV.2.1. Thermo-désorbeur

Le thermo-désorbeur est un automatic thermal desorption system ATD 400 Perkin-Elmer qui est équipé d'un carrousel permettant d'analyser des séries de cinquante cartouches.

Chaque matin, un blanc de la cartouche d'adsorbant est effectué, permettant de s'assurer de la propreté de la cartouche, du piège, de la colonne... Si celui-ci n'est pas satisfaisant, un deuxième blanc est effectué, ainsi de suite, jusqu'à obtention d'un blanc satisfaisant.

IV.2.2. Chromatographe en phase gazeuse

Le chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à ionisation de flamme est un Hewlett Packard HP 5890, dont les réglages sont donnés dans le tableau 28.

L'intégration des pics se fait automatiquement par le logiciel HPChem dont les paramètres ont été réglés comme suit :

Sensibilité à la pente : 1500

Largeur de pic : 0,08

Négliger les pics ayant une aire < 500

Négliger les pics ayant une hauteur < 50

La figure 13 présente une photographie du couplage thermo-désorbeur et chromatographe FID.



Figure 13. Photographie du couplage TD-GC-FID

IV.2.3. Détecteur à ionisation de flamme

La réponse d'un FID est fonction du nombre d'atomes de carbone qui constituent la molécule, de la fonction chimique dans laquelle ils sont impliqués, ainsi que de la concentration du composé détecté. La réponse théorique qu'une molécule devrait fournir est calculée en effectuant la somme des réponses spécifiques de chaque carbone et autres atomes pouvant induire une réponse avec le FID, voir tableau 29.

Tableau 29. Réponses théoriques des atomes (liaisons) détectés par le FID

Atome	liaison	Réponse théorique
C	Aliphatique	1,0
	Aromatique	1,0
	Oléfinique H ₂ C=	0,95
	Acétylénique HC≡	1,3
	Carbonyl C=O	0
	Nitrile, amine	0,3
O	Ether	-1,0
	Alcool primaire	-0,6
	Alcool secondaire	-0,75
	Alcool tertiaire ou ester	-0,25
Cl	2 ou + sur le même C	-0,12
	1 Cl	0,05

A partir des réponses théoriques des éléments détectés par un FID, la réponse théorique d'une molécule peut être calculée. Le tableau 30 montre qu'à concentration (molaire) égale le 4-méthylpentan-2-one aura un signal deux fois plus important que le *n*-propanol, par exemple. Les pics de composés qui auront l'aire la plus importante seront l'éthylbenzène, le toluène, l'hexane, le MiBK et l'acétate de butyle. Le composé le moins détectable sera le méthanol.

Tableau 30. Réponses théoriques des COV avec le FID

Composé	Réponse théorique
Acétate de butyle	$5 + 0 - 0,25 = 4,75$
Acétone	$2 + 0 = 2$
1,2-Dichloroéthane	$2 + 0,10 = 2,1$
Ethanol	$2 - 0,6 = 1,4$
Ethylbenzène	8
<i>n</i> -Hexane	6
Méthanol	$1 - 0,6 = 0,4$
4-Méthylpentan-2-one	$5 + 0 = 5$
<i>n</i> -Propanol	$3 - 0,6 = 2,4$
Toluène	7
Trichloroéthylène	$1,9 - 0,12 + 0,05 = 1,83$

Dans notre montage, le chromatographe est couplé à un thermo-désorbeur donc la quantité d'analyte détectée dépendra du volume d'échantillon préconcentré sur la cartouche d'adsorbant, ce qui est un paramètre variable. La concentration de l'échantillon s'obtient :

$$\text{Masse d'analyte prélevée} = \text{concentration de l'échantillon} \times \text{volume de prélèvement}$$

Les débits de split de sortie du thermo-désorbeur et de colonne du GC permettent de calculer la part d'analyte désorbée de la cartouche qui est réellement envoyée sur la colonne du GC.

$$\text{part d'analyte envoyée au GC} = \frac{\text{débit colonne}}{\text{débit colonne} + \text{débit split sortie}}$$

$$\text{Soit } \frac{2,5}{10 + 2,5} 100 = 20 \%$$

Ainsi, 20 % des composés qui auront été fixés sur l'adsorbant seront séparés par la colonne puis détectés.

V. Facteurs d'erreur et précisions des appareils

L'objectif de cette partie n'est nullement de s'inscrire dans une démarche de calculs d'incertitudes de mesure type GUM XP-X 07-020 ou NF ISO 5725. Il s'agit seulement de tenir compte des incertitudes de mesure des appareils utilisés pour obtenir une mesure, ceci afin de déterminer si l'écart entre deux résultats est significatif.

V.1. Fabrication du mélange

Environ 1,000 g \pm 1 % de chaque composé a été pesé sur une balance Mettler Toledo AG 204 de précision : 0,1 mg. Durant la pesée des différents composés du mélange, certains COV se volatilisent, cette erreur n'est pas aisément quantifiable et pourtant elle n'est pas négligeable. Les précautions prises pour réduire ces pertes ont été de commencer par peser les composés les moins volatils et de refermer le pilulier entre les pesées de chaque composé. Le temps de pesée pour l'ensemble des COV est de 10 min. La tension de vapeur moyenne est 7,6 kPa à 20 °C, le trichloroéthylène a une tension de vapeur de 8 kPa à 20 °C, dans le même pilulier que celui utilisé pour la fabrication et conservation du mélange, 1,016 g de produit a été pesé, il a perdu 0,0153 g (soit 1,5 %) en 7 min et 0,0205 g (soit 2 %) en 12 min à 26 °C. Pour un pilulier rempli à mi-hauteur, la masse perdue en 12 min devient 0,0645 g sur une masse totale de 11,1120 g soit une perte de 0,58 %. Pour le même pilulier, rempli complètement soit une masse totale de 21,586 g, la perte était de 0,0543 g en 12 min soit 0,25 %.

Ce calcul permet d'estimer que lors de la pesée, il est peu probable qu'un composé perde plus de 2 % du gramme pesé.

Par conséquent, l'incertitude sur la masse de chaque composé est estimée à $\pm 1 \%$.

Cette incertitude affecte la précision de la fraction massique de chaque composé dans le mélange. Le mélange est composé de onze COV, équimassiques, la fraction massique de chaque composé est donc de $1/11$ soit $0,0909$ à $\pm 1 \%$.

La détermination de la masse volumique de mélange est nécessaire afin d'ajuster la vitesse de pousse seringue. La masse volumique a été mesurée en pesant 5 mL du mélange dans une fiole jaugée dont l'incertitude est de $\pm 0,1$ mL soit $\pm 2 \%$. La masse volumique du mélange s'écrit :

$$\rho_{mel} = m_{mel}/V$$

L'incertitude sur la mesure de la masse volumique s'écrit : $\frac{d\rho_{mel}}{\rho_{mel}} = \frac{dm}{m} - \frac{dV}{V}$

$$\text{Soit } \frac{\Delta\rho_{mel}}{\rho_{mel}} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta V}{V}$$

Avec un volume de 5 mL et une masse de l'ordre de 4,4 g à $\pm 0,0001$ g, l'incertitude de la balance est donc négligeable devant l'incertitude sur la mesure du volume, ainsi l'incertitude devient :

$$\frac{\Delta\rho_{mel}}{\rho_{mel}} = \frac{0,1}{5} = 0,02$$

L'incertitude sur la masse volumique du mélange est de $\pm 2 \%$.

V.2. Banc de dilution

Les quatre débitmètres sont contrôlés par un boîtier de contrôle 0154 Brooks, ayant une incertitude de $0,1 \%$ du maximum de la gamme, cette erreur peut être négligée par rapport à celle des débitmètres eux-mêmes. L'incertitude de chacun de ces débitmètres massiques (D_1 à D_4) est de $\pm 1 \%$ de leur pleine échelle, tableau 31.

Tableau 31. Incertitude sur les débitmètres du banc de dilution

Débitmètres	Gamme de débits (L/min)	Réglage débitmètre (L/min)	Incrtitude (L/min)	Pourcentage erreur
D_1	0 à 20	10	$\pm 0,2$	$\pm 2 \%$
D_2	0 à 1	1	$\pm 0,01$	$\pm 1 \%$
D_3	0 à 30	0 ou 10	$\pm 0,3$	$\pm 3 \%$
D_4	0 à 20	0 ou 10	$\pm 0,2$	$\pm 2 \%$

La précision du pousse seringue Harvard PHD 2000 est de $\pm 1 \%$.

L'incertitude sur la concentration en sortie du banc de dilution s'écrit tel que :

$$C_1 = \frac{v_{ps} \cdot \rho_{mel}}{D_1} 1000$$

Avec v_{ps} : vitesse du pousse seringue en $\mu\text{L}/\text{min}$

ρ_{mel} : masse volumique du mélange en g/L

D_1 : débit d'air du débitmètre massique D_1 en L/min

L'erreur sur la concentration C_1 s'écrit :

$$\frac{dC_1}{C_1} = \frac{dv_{ps}}{v_{ps}} + \frac{d\rho_{mel}}{\rho_{mel}} - \frac{dD_1}{D_1}$$

$$\frac{\Delta C_1}{C_1} = \frac{\Delta v_{ps}}{v_{ps}} + \frac{\Delta \rho_{mel}}{\rho_{mel}} + \frac{\Delta D_1}{D_1}$$

L'incertitude sur ρ_{mel} est négligée pour ne s'intéresser qu'à la précision du banc :

$$\frac{\Delta C_1}{C_1} = 0,01 + 0,02 = 0,03$$

C_2 , la concentration finale en sortie du banc s'écrit : $C_2 = \frac{C_1 \times D_3}{D_2 + D_3 + D_4}$

L'incertitude sur C_2 s'écrit alors : $\frac{dC_2}{C_2} = \frac{dC_1}{C_1} + \frac{dD_3}{D_3} - \frac{dD_2 + dD_3 + dD_4}{D_2 + D_3 + D_4}$

$$\frac{\Delta C_2}{C_2} = \frac{\Delta C_1}{C_1} + \frac{\Delta D_3}{D_3} + \frac{\Delta D_2 + \Delta D_3 + \Delta D_4}{D_2 + D_3 + D_4}$$

$$\frac{\Delta C_2}{C_2} = 0,03 + 0,01 + \frac{0,510}{21} = 0,0643$$

L'incertitude maximale sur la précision du banc est $\pm 6,4 \%$.

Ainsi deux prélèvements effectués sur le banc (issu du même mélange liquide de COV) ayant une variation inférieure à $6,4 \%$ pourront être considérés comme fiables.

L'incertitude maximale sur la concentration de chaque composé sera plus importante car en plus de la précision du banc, il faut tenir compte de l'incertitude sur la masse volumique du mélange qui était de $\pm 2 \%$ qui s'ajoutent aux $\pm 6,4 \%$, ainsi l'incertitude sur la concentration des composés générés par le banc est de $\pm 8,4 \%$.

V.3. Prélèvement et analyse

L'étape du prélèvement nécessitait un chronomètre précis à la seconde, un débitmètre massique (massbrook 5850) dont la précision était de $\pm 1\%$ de sa pleine échelle, qui était de 500 mL/min, donc son incertitude est $\pm 5\%$ à 100 mL/min.

Le volume de prélèvement s'écrit : $V_{\text{prel}} = D_{\text{prel}} \cdot t_{\text{prel}}$

L'incertitude est surtout due au temps mis pour retirer la cartouche du montage et non pas à la précision du chronomètre. Ce temps ne dépasse pas 6 sec (=0,10 min).

$$\frac{dV_{\text{prel}}}{V_{\text{prel}}} = \frac{dD_{\text{prel}}}{D_{\text{prel}}} + \frac{dt_{\text{prel}}}{t_{\text{prel}}}$$

$$\frac{\Delta V_{\text{prel}}}{V_{\text{prel}}} = \frac{\Delta D_{\text{prel}}}{D_{\text{prel}}} + \frac{\Delta t_{\text{prel}}}{t_{\text{prel}}}$$

$$\frac{\Delta V_{\text{prel}}}{V_{\text{prel}}} = 0,05 + \frac{0,10}{60} = 0,05167$$

L'incertitude sur le volume de prélèvement est de $\pm 5,2\%$.

Ainsi, deux analyses d'un même échantillon peuvent diverger de 5,2 % sans remettre en question la fiabilité de l'analyse.

L'incertitude sur la masse d'analyte envoyée à travers le thermo-désorbeur puis vers le GC-FID est de :

$$\frac{\Delta m_{\text{anal}}}{m_{\text{anal}}} = \frac{\Delta C_2}{C_2} + \frac{\Delta V_{\text{prel}}}{V_{\text{prel}}}$$

$$\frac{\Delta m_{\text{anal}}}{m_{\text{anal}}} = 0,084 + 0,052 = 0,136$$

L'incertitude sur la masse d'analyte détectée est de $\pm 13,6\%$.

Les résultats de l'analyse de deux prélèvements effectués sur le banc de génération d'air (avec le même mélange liquide de COV) ne devront pas diverger de plus de 11,6 % pour être considérés comme répétables.

Il n'y a pas de données concernant la précision sur le thermo-désorbeur ATD 400 et le chromatographe à détection de flamme HP5890. Cette information est d'autant plus importante que les aires des pics chromatographiques sont intégrées automatiquement par le logiciel HPCHEM.

Il s'agit d'un calcul d'erreur avec une prise en compte non exhaustive de tous les facteurs, mais ce calcul donne une information sur une incertitude moyenne.

*Chapitre III. Etude de la diffusion de
l'humidité à travers les sacs
d'échantillonnage*

Chapitre III. Etude de la diffusion de l'humidité à travers les sacs d'échantillonnage

Introduction

Dans le chapitre I paragraphe II.1.3, l'utilisation courante des sacs en film polymère notamment des sacs en Tedlar pour les prélèvements de composés gazeux a été démontrée. Des auteurs ont mis en évidence la perméabilité des sacs en Tedlar à certains composés dont la vapeur d'eau (Groves & Zellers, 1996). Dans leur étude, Groves et Zellers cherchaient à évaluer les pertes de composés dans la vapeur d'eau condensée dans les sacs Tedlar servant à prélever les échantillons d'air expiré. Leur problématique était la condensation de la vapeur d'eau expirée sur les parois du sac qui pouvait fausser les analyses. Leur étude a démontré la perméabilité de leurs sacs en Tedlar à la vapeur d'eau. Pour leur application, la perméation de la vapeur d'eau diminuait la probabilité de pertes significatives de vapeur de solvant sous certaines conditions.

Cette propriété de perméabilité de la vapeur d'eau à travers les sacs en Tedlar a été étudiée. Des sacs composés d'autres films polymères ont également été testés.

L'objectif étant d'utiliser ces sacs pour éliminer l'humidité qui pourrait être contenue dans les échantillons prélevés par ces mêmes sacs, comme à travers une membrane.

Pour que cette méthode soit intéressante, l'élimination de l'humidité doit se faire en quelques heures afin de limiter les pertes des composés gazeux à analyser.

Les expériences qui sont présentées dans ce chapitre ont pour but de :

- vérifier que les pertes de composés (dont l'eau) sont dues au phénomène de diffusion,
- découvrir quel est le film polymère qui possède les meilleures propriétés de diffusion de l'humidité,
- optimiser les conditions qui accélèrent la diffusion de l'humidité à travers les films polymères.

Il n'y a pas une humidité relative au-dessous de laquelle il peut être affirmé qu'elle n'aura pas d'incidence sur la qualité de l'analyse. Les dégradations que l'eau peut provoquer vont être fonction de la quantité d'eau (mg) donc du volume de prélèvement nécessaire pour l'analyse de l'échantillon et de la sensibilité des composants des appareils (colonne, détecteur) à la vapeur d'eau. C'est la raison pour laquelle, il est préférable d'exprimer l'humidité résiduelle après élimination de l'humidité dans les sacs en mg de vapeur d'eau par litre.

En effet, une concentration en vapeur d'eau de 3 mg/L (HR= 17 % à 20 °C) peut paraître dérisoire, pourtant un prélèvement de 10 L d'échantillon sur une cartouche d'adsorbant correspond à 30 mg d'eau qui peuvent potentiellement se fixer sur l'adsorbant.

I. Matériels et méthodes

I.1. Description du caisson

Un système a été conçu afin de créer une chambre dont l'humidité pouvait être régulée. Il s'agit d'un caisson permettant d'isoler les sacs d'échantillonnage de l'air ambiant. Dans la plupart de nos expériences, le caisson a été utilisé pour générer une atmosphère sèche autour des sacs remplis d'air humide. Pour cela, le caisson était balayé par de l'air comprimé sec à un débit de 5 L/min (si un autre débit est utilisé, il est précisé) afin de maintenir une atmosphère sèche, HR < 5 %, à température et pression ambiantes.

Pour une expérience, le caisson a été balayé par de l'air humide généré par le banc de dilution à un débit de 10 L/min et les sacs commerciaux remplis d'air sec y ont été placés.

Le caisson est une boîte en Plexiglas dont les dimensions sont indiquées sur la figure 14. Le caisson est percé de cinq trous de diamètres variables suivant les fonctions : entrée d'air sec, sortie d'air, mesure de l'humidité à l'intérieur du caisson, etc... Le volume interne du caisson est d'environ 150 L. Cela permet de mettre des sacs de grands volumes ou plusieurs sacs de petits volumes.

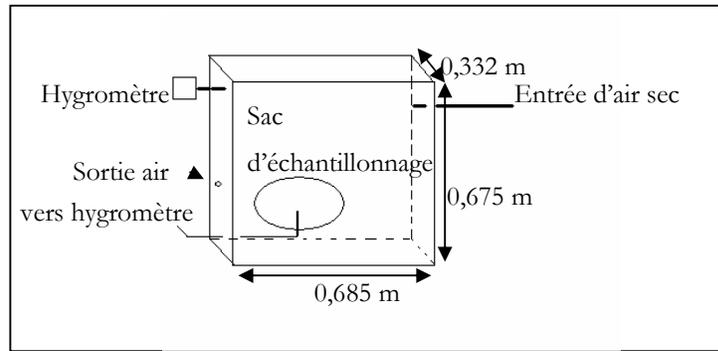


Figure 14. Schéma du caisson balayé par de l'air sec

I.2. Méthode de prélèvement d'échantillon avec le caisson

Il était impératif de mesurer l'humidité contenue à l'intérieur des sacs sans les sortir du caisson, car l'ouverture de la porte du caisson entraînerait une entrée d'air ambiant plus humide dans le caisson contenant de l'air sec. Chaque ouverture nécessiterait un nouveau temps d'attente pour obtenir une atmosphère sèche. En conséquence, les valves des sacs ont été connectées à des tuyaux en téflon de diamètre 1/8 de pouce, de 50 cm de long (cette longueur était la plus courte permettant le raccordement pour les prélèvements), bouchés à l'extérieur du caisson, comme le montre la photographie de la figure 15.



Figure 15. Photographie du caisson contenant deux sacs en Nalophan de 10 L

Pour le prélèvement d'échantillon contenu dans le sac, de l'air était pompé pendant 45 secondes par une pompe N86 KN. 18 (KNF Laboport, Fontenay sous bois, France) dont le débit était de 250 mL/min, contrôlé par un débitmètre massique (5850 Brooks, Serv'instruments, Irigny) et son boîtier de contrôle (Brooks instrument). L'échantillon était pompé dans ce tuyau en Teflon vers un T en verre où l'air traversait la cellule de l'hygromètre HD 100 (Kimo, Serv'instrument, France), voir figure 15. Le volume de prélèvement était d'environ 190 mL. Il correspondait au volume minimum nécessaire pour obtenir une lecture stable de l'humidité relative par l'hygromètre. Ce volume de prélèvement était aussi fonction du volume « mort » du montage permettant le prélèvement, ce volume a été réduit autant que faire se peut.

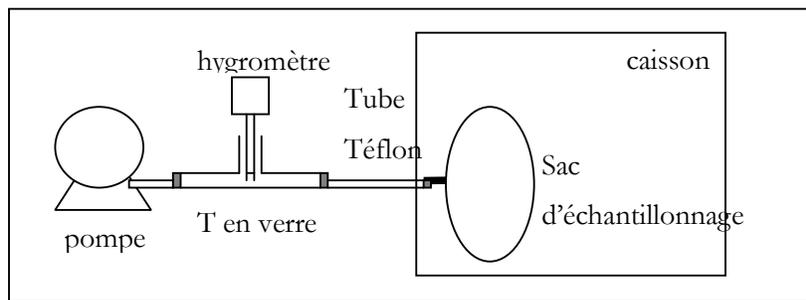


Figure 16. Schéma de prélèvement d'un échantillon contenu dans un sac

Lorsque plusieurs sacs étaient placés simultanément dans le caisson (3 maximum), tous les sacs possédaient la même longueur de tuyau en Teflon, les mêmes bouchons, les mêmes raccords.

I.3. Caractéristiques des sacs étudiés

Les sacs commerciaux en Tedlar, Teflon et Flexfoil ont été achetés chez le même fournisseur SKC (Arelco, Fontenay/bois, France), ils sont présentés sur la figure 17.



Figure 17. Photographie de sac d'échantillonnage de 3 L en Tedlar, Flexfoil et Teflon (SKC)

Les sacs en Tedlar non commerciaux sont décrits dans le paragraphe suivant I.5.1.

Les sacs en Nalophan n'étaient pas commercialisés chez SKC, c'est la raison pour laquelle ils ne possédaient pas les mêmes caractéristiques (volume maximum, valve, bouchon). Leur fabrication paraissait « artisanale » car le PET n'est pas thermosoudable, de ce fait, le sac était ficelé à ses extrémités, sur lui-même et autour de tube en Teflon qui assure la fonction de valve bouchée par un bouchon en liège, voir figure 18.



Figure 18. Photographie d'un sac en Nalophan de 10 L

Avant chaque test et ce, quelle que soit leur provenance, les sacs subissent une procédure permettant de s'assurer de leur qualité en terme d'étanchéité et de non-contamination.

Cette procédure est la suivante :

- les sacs sont remplis d'air comprimé et laissés à température ambiante pendant au moins une demi-journée afin de s'assurer qu'ils n'avaient aucune fuite,
- les sacs sont rincés : remplis d'air sec puis vidés à l'aide d'une pompe, ce cycle était répété cinq fois.

Ensuite les sacs étaient remplis d'air humide généré à l'aide du banc de dilution.

Les caractéristiques des sacs sont présentées dans le tableau 32.

Tableau 32. Caractéristiques des sacs étudiés

	Tedlar			Teflon	Flexfoil	Nalophan
Volume maximum (L)	3	10	variable	3	3	10
Surface (cm ²)	1295	2732	variable	1229	1245	3560
Rapport surface/volume (cm ² /L)	432	273	variable	410	415	356
Epaisseur de film (µm)	50			50	75	20
Valve	Inox	Inox (valve bicyclette)		Inox	Inox	Teflon + liège
Fournisseur	SKC (Arelco, France)		Film MICEL thermosoudé au laboratoire	SKC (Arelco, France)	SKC (Arelco, France)	Olfatec (Allemagne)

Pour les expériences avec les sacs de 3 L, des sacs dits « témoins » ont été utilisés pour vérifier si le volume d'échantillon prélevé avait eu un impact sur l'évolution de l'humidité dans les sacs. L'humidité des échantillons contenus dans les sacs témoins était mesurée en début (point initial), en fin d'expérience (point final) ainsi qu'au terme de la première journée de l'expérience.

I.4. Remplissage des sacs

Pour les expériences, les sacs ont été remplis soit d'air sec provenant du réseau d'air comprimé du laboratoire, soit d'air humide généré par le banc de dilution. Contrairement à la concentration des composés délivrés par le banc de dilution, l'humidité de l'air n'est pas strictement constante, car le principe d'humidification de l'air généré consiste à faire passer de l'air sec dans un ballon rempli à mi-hauteur d'eau. Le ballon est plus ou moins chauffé en fonction du taux d'humidité désiré. Néanmoins, le chauffage du ballon ne peut être strictement constant, donc l'humidité non plus.

Ainsi dans ce chapitre, l'humidité initiale des sacs remplis d'air humide correspond toujours à l'humidité qui a été mesurée dans le sac.

I.5. Etude de l'influence de la surface et du volume des sacs

I.5.1. Sacs en Tedlar

Plusieurs sacs en Tedlar, variant en volumes, ont été remplis d'air humide (issu du banc de génération) pour les laisser à l'air ambiant (plus sec) afin de mesurer la diminution de leur humidité interne. Le jour de cette expérience l'humidité relative de l'air ambiant du laboratoire était d'environ 20 % à 22 °C.

Des sacs fabriqués dans notre laboratoire ont été utilisés pour cette expérience. Ils ont été confectionnés à partir d'un film Tedlar vendu en rouleau (MICEL, Cachan, France) d'une épaisseur de 50 μm . Ce film a été soudé à l'aide d'une thermosoudeuse (M.I.C. type PHM 600, Lisieux, France) par nos soins. Les valves en inox qui ont été fixées sur ces sacs étaient de même type que celles utilisées pour les chambres à air de bicyclette (Schrader, Pontarlier, France).

Les tests de fuites sur ces sacs et les cycles de rinçage ont été réalisés selon la procédure décrite dans le paragraphe I.3.

Lors de cette expérience, un des sacs de 30 L a été placé dans le caisson balayé par de l'air sec à 5 L/min.

Les volumes des sacs employés lors de cette expérience sont donnés dans le tableau 33.

Tableau 33. Surface et volume des sacs en Tedlar étudiés

Sac n°	Volume (L)	Surface (cm ²)	surface/volume (cm ² /L)
1	30	6070	202
2	30	6231	208
3	16,5	4180	253
4	16,5	4462	270
5	13	3648	281
6	13	3420	263
9	74	10622	143
10	68	10044	148
11	60	9944	166

I.5.2. Sacs en Nalophan

Trois sacs Nalophan ont été remplis d'air humide et placés dans le caisson balayé par de l'air sec. Un sac a été rempli avec 8 L exactement d'air humide (10 L/min pendant 48 sec), un sac a été rempli de 4 L exactement d'air humide (10 L/min pendant 24 sec), le troisième sac a été pincé en son milieu, afin d'obtenir un sac de 4 L, il a été rempli de 4 L exactement (10 L/min pendant 24 sec).

Cette expérience a été répétée une fois.

Les tests de fuites sur ces sacs et les cycles de rinçage ont été réalisés selon la procédure décrite dans le paragraphe I.3.

II. Comparaison des propriétés de diffusion de l'humidité des films

II.1. Propriétés de diffusion de la vapeur d'eau des films

II.1.1. Diffusion au travers des sacs placés en milieu sec

Deux sacs de chaque film, Tedlar, Teflon et Flexfoil, d'un volume de 3 L, remplis d'air humide (HR ~70 % à 20 °C), ont été placés simultanément dans le caisson balayé par de l'air sec. Un sac

de chaque film était connecté à l'extérieur du caisson, leurs humidités relatives internes ont été mesurées régulièrement jusqu'à ce qu'elles soient inférieures à 5 % (limite de détection de l'hygromètre utilisé). Le second sac était un sac « témoin ».

Ultérieurement, deux sacs en Nalophan de 10 L ont subi la même expérience, ils ont été remplis d'air humide (HR~75 % à 20 °C). Les deux sacs étaient connectés et ont été prélevés simultanément. Les résultats de ces expériences sont superposés sur un même graphique, figure 19, l'humidité est exprimée en mg/L pour tenir compte des variations de température pendant la durée des expériences. Le calcul de conversion de l'humidité relative en concentration de vapeur d'eau en mg/L est décrit dans l'annexe 5.

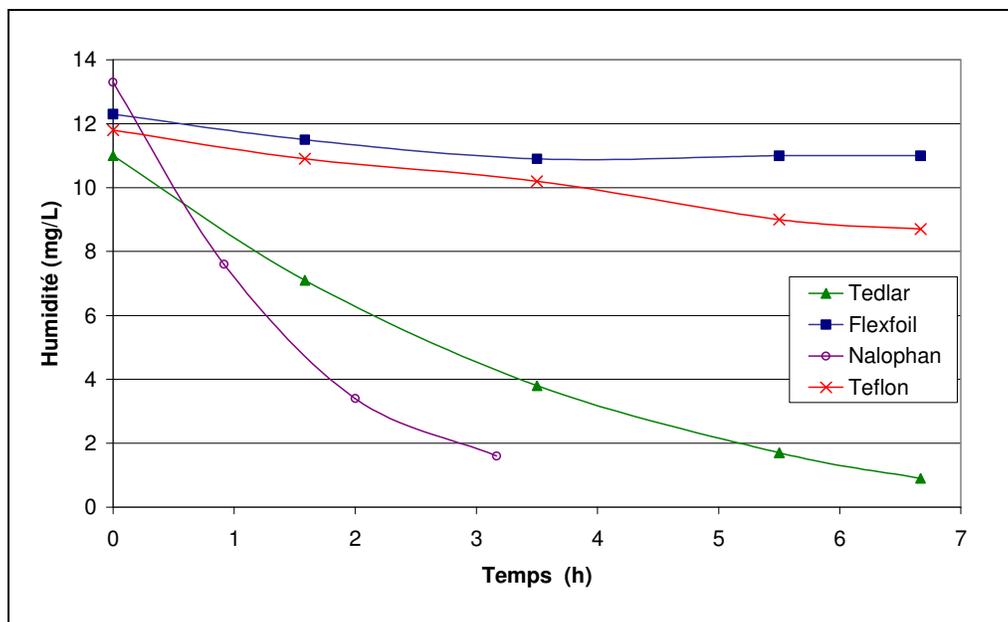


Figure 19. Evolution de l'humidité contenue à l'intérieur des sacs placés dans le caisson lors du premier jour de l'expérience

Flexfoil

L'échantillon d'air contenu dans le sac en Flexfoil n'a pas montré de variation significative d'humidité ni sur la première journée ni après 9 jours d'expérience. L'expérience a été arrêtée après treize prélèvements de 190 mL (et 9 j), car le volume restant alors dans le sac n'était plus que d'environ 500 mL, ce qui n'était plus représentatif de l'échantillon initial. Le sac témoin en Flexfoil a confirmé que les légères variations d'humidité relative de l'échantillon contenu à l'intérieur du sac étaient dues à l'impact des prélèvements (manipulation de débouchage-rebouchage lors de chaque prélèvement).

Teflon

La perte d'humidité dans le sac Teflon lors de la première journée n'est pas évidente sur le graphique de la figure 19, pourtant après 58 h dans le caisson l'échantillon d'air contenu dans le sac en Teflon avait atteint une humidité de 1,6 mg/L soit une humidité relative de 9,3 % à 20 °C. L'évolution de l'humidité relative dans le sac en Teflon a elle aussi été perturbée par les sept prélèvements effectués puisqu'au terme de la première journée, l'humidité relative était de 44,1 % dans le sac prélevé et de plus de 50 % dans le sac témoin. Après 5 jours, dans les deux sacs, l'humidité relative était inférieure à 5 %.

Tedlar

L'échantillon du sac en Tedlar s'est asséché en moins de 7 h. Le sac témoin en Tedlar a validé ces résultats à quelques dixièmes de mg près, donc l'évolution de l'humidité de l'échantillon d'air contenu dans le sac en Tedlar n'a pas été affecté par les prélèvements ce qui peut s'expliquer par la rapidité de la vitesse de diffusion de la vapeur d'eau à travers le film Tedlar.

Nalophan

L'échantillon du sac en Nalophan s'est asséché en moins de 3 h30.

La comparaison entre le film Nalophan et les autres films n'est pas évidente du fait des nombreuses divergences entre les sacs, il est difficile de n'attribuer qu'au film un écart de vitesse de diffusion. De plus, les épaisseurs des films ne sont pas similaires, le film Nalophan ne mesure que 20 µm.

Comparaison des sacs

Seule la diffusion à travers la globalité du sac Nalophan est comparable avec les autres sacs.

Le sac Tedlar a perdu plus de 8 mg de vapeur d'eau par litre d'échantillon en 7 h, en négligeant les pertes d'eau dues au prélèvement et le sac Nalophan a perdu 12 mg de vapeur d'eau par litre en plus de 3 h.

Les performances du sac en Tedlar et du sac en Teflon peuvent être directement comparées, car il s'agit de sacs qui ne différaient que par la nature de leur film. Il peut être affirmé que le film Tedlar est beaucoup plus perméable à l'humidité que le film Teflon, à épaisseur égale.

Le fait que le sac en Flexfoil n'ait montré aucune perte d'humidité prouve que les pertes d'humidité constatées dans les sacs en Tedlar et en Teflon n'étaient pas dues à des fuites du

montage ou une adsorption sur la valve du même type. En revanche, cela n'exclut pas la possibilité d'adsorption de l'humidité sur les parois des sacs.

II.1.2. Diffusion au travers des sacs placés en milieu humide

L'expérience inverse à la précédente a été réalisée. Un sac de chaque film, Tedlar, Teflon et Flexfoil a été rempli d'air sec ($HR < 5\%$) et placé dans le caisson balayé d'air humide (10 L/min) à environ 90 % d'humidité relative à 20 °C, soit environ 15,6 mg de vapeur d'eau/L d'air. L'humidité relative des échantillons d'air contenus dans les sacs a été mesurée régulièrement et convertie en mg de vapeur d'eau par litre d'air. Cette expérience a été répétée une fois, donnant les mêmes résultats. Les mesures d'humidité relative converties en mg/L d'une des deux expériences sont présentées sur la figure 20.

Ultérieurement, la même expérience a été reproduite avec deux sacs Nalophan remplis d'air sec ($HR < 5\%$) et placés dans le caisson balayé d'air humide à 90 % à 20 °C.

L'évolution de l'humidité de l'échantillon contenu dans les deux sacs en Nalophan était identique et est présenté sur la figure 20.

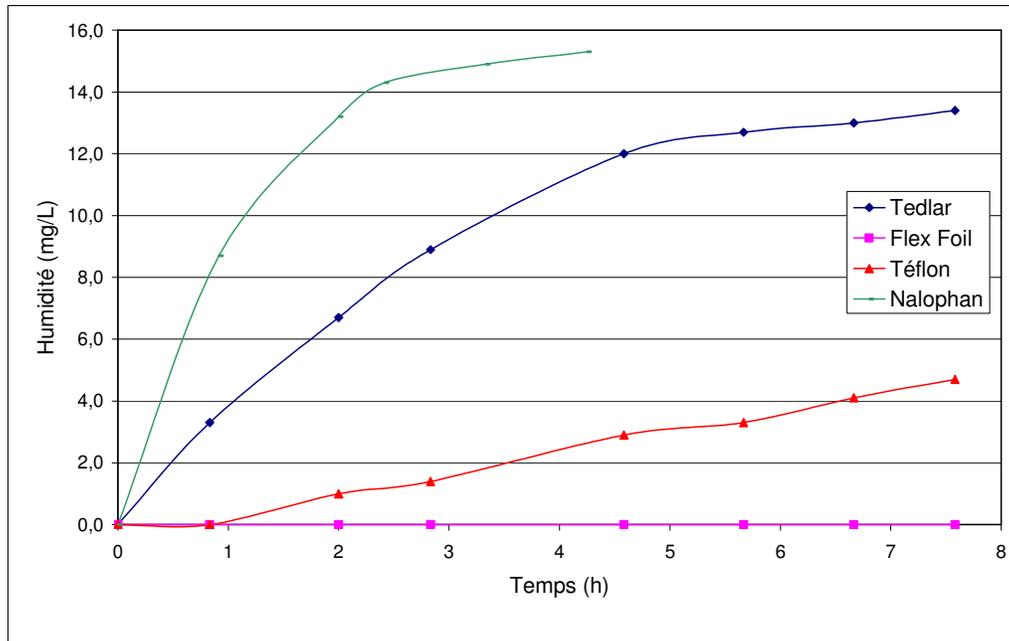


Figure 20. Evolution des humidités internes des sacs placés dans le caisson balayé par de l'air humide

Les résultats confirment ceux observés précédemment, le sac en Flexfoil n'a permis aucune diffusion d'humidité à travers ses parois. Le sac en Tedlar a atteint l'humidité qui l'entourait en 7 h. Le sac en Teflon a laissé diffuser l'humidité moins rapidement que le Tedlar mais tendait lentement vers l'humidité du caisson. L'échantillon d'air contenu dans le sac Nalophan a été le plus rapide à atteindre l'humidité du caisson.

Les courbes représentant l'évolution de l'humidité à l'intérieur du sac en Tedlar et du sac en Nalophan, présentent des pentes plus importantes en début d'expérience, ce qui induirait que la vitesse de diffusion dépendrait du gradient d'humidité entre l'intérieur et l'extérieur du sac. Cela correspond à la première loi de Fick. En effet, la courbe croît fortement dans un premier temps puis la pente décline pour tendre vers l'humidité du caisson. Ce phénomène a été constaté quel que soit le sens de diffusion de l'humidité.

Pour le sac en Teflon, la diffusion paraît plus linéaire, mais aussi les vitesses de diffusion étant beaucoup plus lentes, les variations ne sont pas aussi visibles sur ce graphique.

Le sac en Flexfoil étant imperméable à l'humidité, il ne présente pas d'intérêt pour la suite de notre étude.

Cette expérience a établi de façon certaine que les phénomènes de pertes d'humidité constatée dans le paragraphe II.1.1 n'étaient pas dues à de l'adsorption sur les parois mais bien à de la diffusion de l'humidité à travers les films des sacs.

II.1.3. Diffusion à travers des sacs plongés dans l'eau

Un sac en Tedlar et un sac en Teflon de 3 L ont été remplis d'air sec puis plongés dans un conteneur rempli d'eau, comme le schématise la figure 21.

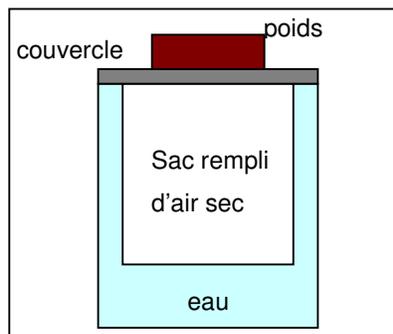


Figure 21. Schéma du sac plongé dans un conteneur rempli d'eau

L'humidité relative des échantillons d'air contenus dans les sacs a été mesurée. L'évolution de l'humidité dans les sacs a été comparée à l'évolution de l'humidité dans les sacs mesurés lorsque ceux-ci avaient été placés dans le caisson humide. Les évolutions de l'humidité sont représentées sur la figure 22.

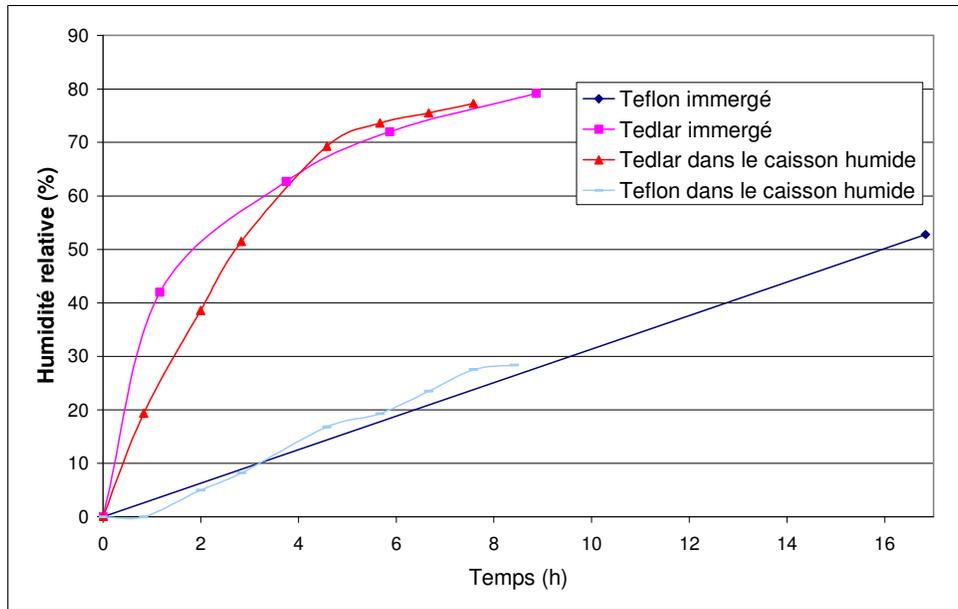


Figure 22. Evolution de l'humidité interne des sacs plongés dans l'eau

Pour le sac en Teflon, que le sac soit placé dans le caisson humide ou plongé dans l'eau les pentes des courbes de la figure 22 qui sont proportionnelles à la vitesse de diffusion de l'humidité à travers le film, présentent la même allure. L'expérience a été arrêtée après 17 h d'immersion du sac dans l'eau.

Aucune goutte d'eau n'a été observée à l'intérieur du sac, c'est de l'eau à l'état de vapeur qui a traversé le film Teflon. Il en est de même avec le sac en Tedlar, pas de goutte d'eau visible à l'intérieur du sac, pourtant il y a bien eu diffusion d'humidité.

En revanche, la comparaison entre l'évolution de l'humidité à l'intérieur d'un sac en Tedlar placé dans l'eau et dans le caisson humide permet de constater que la vitesse de diffusion de l'humidité a été beaucoup plus rapide pour le sac plongé dans l'eau, pendant la première heure, le sac s'est enrichi de 42 % contre 20 % d'humidité relative pour le sac placé en milieu humide. Cette différence s'est réduite au fur et à mesure que l'expérience progressait, après 6 h, les deux sacs

avaient une humidité relative interne similaire autour de 70 %, qui a évolué enfin à la même allure.

Cette expérience ne permet pas d'expliquer le mécanisme de pénétration de la vapeur d'eau dans le sac. Comme l'illustre le dessin figure 21, le sac n'était pas entièrement plongé dans l'eau, une partie était plaquée contre le couvercle et malgré toutes les précautions qui ont été prises, il est probable qu'un espace contenant de l'air saturé en humidité ait subsisté à ce niveau, entraînant la diffusion de la vapeur d'eau comme auparavant.

Une équipe (Wang et al., 1996) avait procédé à ce test de plonger dans l'eau pendant 15 minutes un sac Tedlar rempli d'azote. Les auteurs avaient conclu que l'eau n'avait pas pénétré. Cependant, il précisait que la plus petite quantité d'eau qui pouvait être précisément détecté par leur GC était de 3 μ L, sachant qu'ils avaient injecté un échantillon de 2 mL. Ceci correspond à une humidité de 1,5 mg/L soit environ 9 % d'humidité relative à 20 °C, or d'après la figure 22, en 15 min l'humidité relative à l'intérieur du sac avait atteint environ 10 %. Les auteurs ne pouvaient pas détecter la diffusion de l'humidité dans leur sac à cause de la limite de détection de leur appareil avec un temps d'immersion aussi bref.

II.1.4. Comparaison des vitesses de diffusion de la vapeur d'eau à travers les films

A partir des résultats des trois expériences précédentes, les vitesses de diffusion de l'humidité à travers les films ont été calculées, exclusion faite du sac en Flexfoil.

Les flux de diffusion de l'humidité dits « initiaux », moyennes des flux de diffusion pendant la première heure et demie de l'expérience ainsi que les flux moyens de diffusion sur toute la durée de l'expérience ont été calculées, il faut noter que toutes les expériences n'ont pas la même durée. Par exemple, le sac en Nalophan de 10 L s'assèche totalement en moins de 4 h, le sac en Tedlar de 3 L s'assèche en 6 h. De plus, pour le calcul des flux moyens, l'impact des prélèvements successifs sur le volume de l'échantillon contenu dans les sacs a été pris en compte.

Les vitesses ont été calculées telles que : $\text{flux de diffusion} = \frac{(C_1 - C_0)V_{\text{sac}}}{(t_1 - t_0) S_{\text{sac}}}$

Avec C_1 et C_0 : concentration en vapeur en mg/L

V_{sac} : volume du sac en L

S_{sac} : surface du sac en m^2

t_1 et t_0 : temps en heure

flux de diffusion : $\text{mg}/\text{m}^2/\text{h}$

Ces flux sont exprimés en mg de vapeur d'eau par m^2 de surface de film par h et sont présentées par sac et par expérience sur la figure 23.

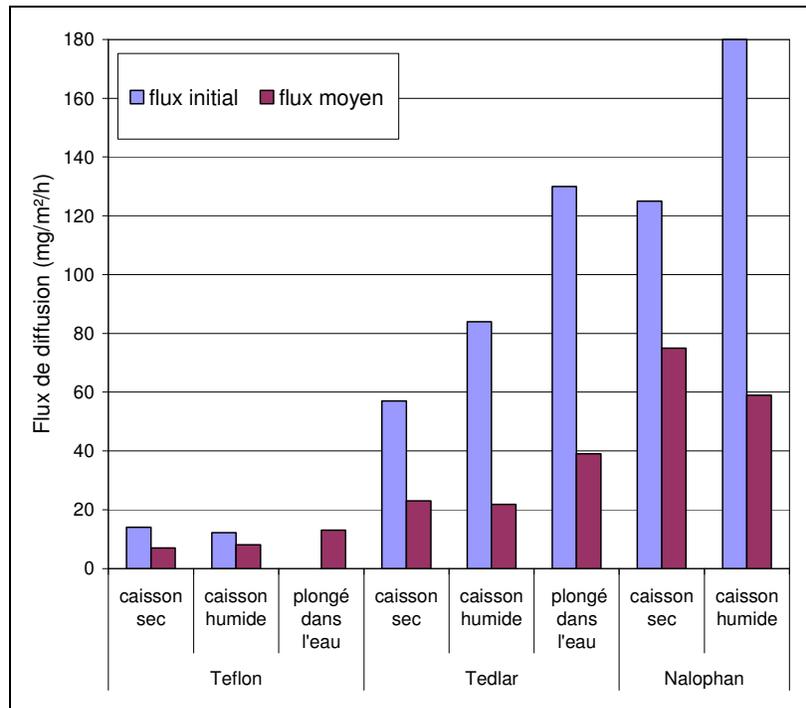


Figure 23. Comparaison des flux de diffusion de l'humidité à travers les films

L'histogramme de la figure 23 permet d'émettre plusieurs hypothèses.

- Les flux de diffusion initiaux étant très supérieurs aux flux de diffusion moyens, cela accrédite la théorie de l'importance du gradient d'humidité entre l'intérieur et l'extérieur comme paramètre prépondérant influençant le flux de diffusion (loi de Fick).
- Les flux de diffusion de l'humidité sont plus importants dans le sens de l'humidification de l'échantillon contenu dans le sac que dans le sens de l'assèchement de l'échantillon.

Une hypothèse pourrait être que le balayage d'air humide dans le caisson induit un transfert d'humidité à l'intérieur du sac de type convectif (due à une force extérieure) car le balayage amoindrit la couche limite gazeuse. Alors que lorsque le sac contient un échantillon humide, l'air à l'intérieur est statique, le transfert de l'humidité y est diffusif (dû à l'agitation thermique et à l'existence d'un gradient de concentration), donc plus lent.

- Le flux de diffusion initial de l'humidité à travers le film Tedlar le plus rapide se produit lorsque le sac est plongé dans l'eau, il est vraisemblable que dans ce cas, la couche limite gazeuse devient infime, le sac est exposé constamment à 100 % d'humidité, voir schéma figure 24.

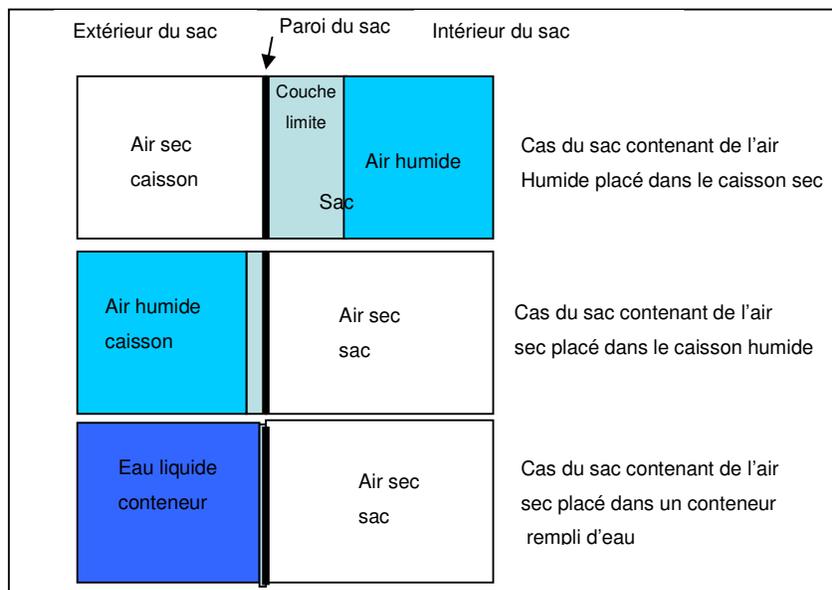


Figure 24. Schéma des hypothèses concernant les couches limites de diffusion

Lorsque le sac en Teflon était placé dans le caisson humide où le flux initial était légèrement supérieur au flux moyen, le flux de diffusion diminuait peu les premières heures contrairement aux autres sacs. L'hypothèse est que le flux de diffusion de l'humidité à travers le film en Teflon est très lent, de plus, les prélèvements successifs ont engendré une diminution du volume d'air dans le sac, un rapport surface/volume qui a augmenté et qui a compensé la légère réduction du gradient d'humidité entre l'intérieur et l'extérieur du sac.

En outre, le flux moyen a été calculé sur les sept heures qu'a duré l'expérience. Or après sept heures, l'échantillon contenu dans le sac en Teflon était encore peu humide, (HR sac < 30 %), alors que le caisson était à 85 % donc les flux de diffusion étaient encore rapides. Lorsque

L'humidité contenu dans les sacs approchaient l'humidité extérieure, les flux de diffusion étaient plus lents ce qui engendraient des flux moyens plus réduits.

Le flux de diffusion initial de l'humidité du sac en Tedlar placé dans le caisson humide était de plus 80 mg/m²/h, après sept heures dans le caisson, le flux de diffusion n'était plus que de 10 mg/m²/h, le flux moyen calculé est de 22 mg/m²/h.

La comparaison des flux de diffusion de l'humidité à travers les films Nalophan et Tedlar n'est pas évidente étant donnée leur différence de volume. Le sac en Tedlar de 3 L contient toujours 2,6 fois moins de masse d'eau que le sac en Nalophan de 10 L. Vu l'importance du gradient d'humidité entre l'intérieur et l'extérieur du sac, le sac diffuse plus de vapeur d'eau par unité de surface.

L'expérience suivante consistant à étudier l'influence de la surface et du volume sur les flux, permettra de comprendre si la différence de flux de diffusion à travers ces deux films est seulement due à leur différence de volumes.

Au vu des résultats des manipulations précédentes, il apparaît que le flux de diffusion à travers le film Teflon est trop lent pour convenir à l'application souhaitée : l'élimination de l'humidité par diffusion en un temps « raisonnable ». En outre, le film Teflon est fragile son coût est très supérieur à celui du sac en Tedlar (32 \$US contre 14,5 \$US pour le sac en Tedlar du même volume de 3 L).

III. Influence du volume et de la surface des sacs sur la vitesse de diffusion de l'humidité

III.1. Sacs en Tedlar

III.1.1. Sacs ayant un volume de remplissage identique, variant en surface

Des travaux menés au laboratoire préalablement ont consisté à remplir de 10 L d'air sec des sacs en Tedlar (fabriqués au laboratoire) de surface de 0,3 ; 0,5 ; 1,1 et 1,2 m² et à laisser à l'air ambiant en mesurant régulièrement l'humidité à l'intérieur des sacs jusqu'à ce qu'elle atteigne l'humidité ambiante, figure 25.

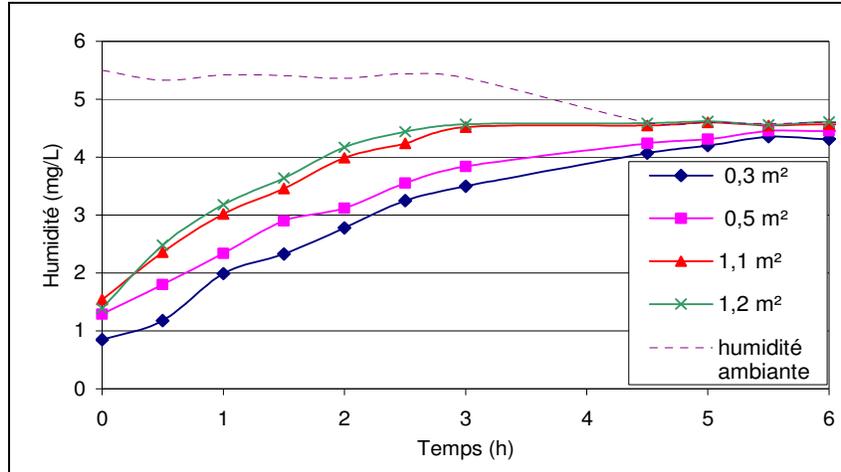


Figure 25. Evolution de l'humidité interne des sacs en Tedlar de même volume

La conclusion de cette étude était que les sacs ayant une plus grande surface d'échange avec l'extérieur voyaient leur humidité relative interne évoluer plus rapidement et inversement pour les sacs de faibles surfaces d'échange (Potin, 2005). Ces résultats sont présentés dans une publication sur les sacs Tedlar double-parois (Cariou & Guillot, 2006).

Les flux de diffusion initiaux ainsi que les vitesses auxquelles les échantillons des sacs s'humidifient (mg/L/h), sur la première heure et demi de l'expérience ont été calculées et sont présentées dans le tableau 34.

La vitesse à laquelle les échantillons des sacs s'humidifient (ou s'assèchent) a été calculée tel que :

$$vitesse\ d'humidification = \left| \frac{C_0 - C_{1,5}}{t_0 - t_{1,5}} \right|$$

Avec C la concentration d'humidité en mg/L et t le temps.

Tableau 34. Flux et vitesses initiaux sur 1,5 h, en fonction de la surface des sacs

Surface des sacs	0,3 m²	0,5 m²	1,1 m²	1,2 m²
Surface/volume (cm²/L)	300	500	1100	1200
Flux diffusion (mg/m²/h)	31,3	21,4	11,6	12,5
Vitesse d'humidification (mg/L/h)	0,94	1,07	1,28	1,5

Pour l'application souhaitée, la vitesse « d'humidification » est la dimension la plus explicite. Les valeurs du tableau 34 permettent d'affirmer qu'en multipliant par quatre la surface d'échange la vitesse d'humidification n'a été accélérée que d'un facteur 1,6.

III.1.2. Sacs ayant une surface constante, variant en volume de remplissage

D'autres travaux menés au laboratoire antérieurement consistaient à effectuer l'expérience avec des sacs en Tedlar de surface constante de 1,2 m² (contenance maximum d'environ 100 L), en faisant varier le volume de remplissage des sacs en Tedlar de 25, 50, 75 et 100 L d'air sec, et laissés à l'air ambiant simultanément. Les mesures d'humidité relative interne des sacs ont été portées sur la figure 26.

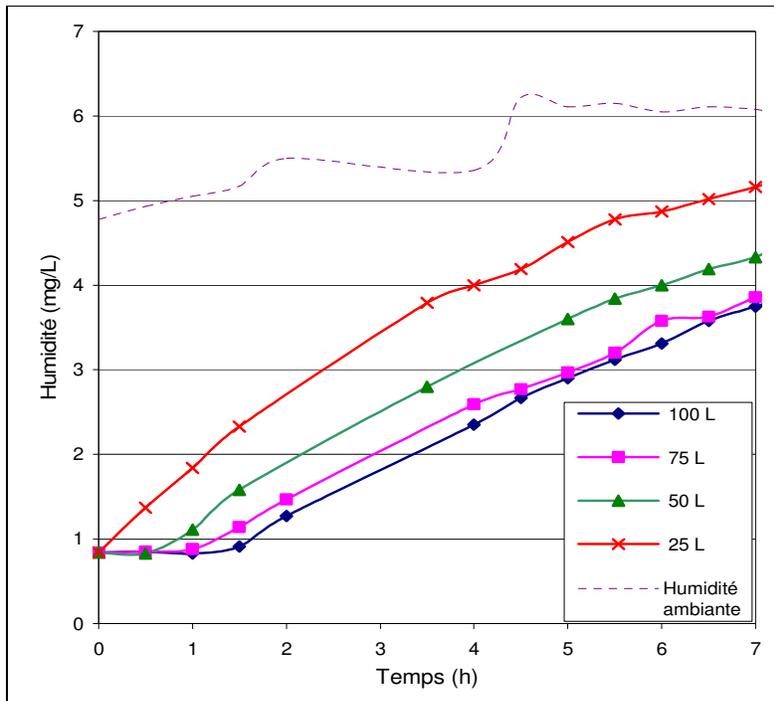


Figure 26. Evolution de l'humidité interne des sacs en Tedlar de même surface

Ces mesures permettaient d'affirmer que moins le volume était important à surface d'échange égale, plus l'humidité relative contenue dans le sac tend rapidement vers l'humidité extérieure (Potin, 2005). Ces résultats font partie d'une publication sur les sacs Tedlar à double-paroi contenant un agent desséchant (Cariou & Guillot, 2006).

Les flux de diffusion initiaux, durant la première heure et demie et les vitesses « d'humidification » initiales ont été calculées, tableau 35.

Tableau 35. Vitesses de diffusion initiales sur 1,5 h, en fonction du volume des sacs

Volume des sacs	25 L	50 L	75 L	100 L
Surface/volume (cm ² /L)	480	240	160	120
Flux de diffusion (mg/m ² /h)	32,3	43,7	47,5	50,8
Vitesse d'humidification (mg/L/h)	1,55	1,05	0,76	0,61

Dans ce cas, en divisant le volume par quatre à surface constante, la vitesse d'humidification augmente d'un facteur 2,5 entre les sacs de 25 L et 100 L.

A surface constante, l'échantillon du sac contenant 25 L devient humide le plus rapidement, mais en masse d'eau, le sac rempli avec 100 L diffuse le plus de vapeur d'eau par unité de surface.

Pour notre application, la vitesse d'humidification ou d'assèchement est la donnée qui nous intéresse le plus.

Le tableau 36 reprend pour les deux expériences précédentes l'influence du rapport surface/volume sur la vitesse d'assèchement de l'échantillon contenu dans le sac. Ce qui signifie par exemple, qu'en multipliant par trois le rapport surface/volume de le cas de l'expérience à surface constante, la vitesse d'humidification a été multipliée par deux.

Tableau 36. Corrélation entre l'augmentation du rapport surface/volume et l'accélération de la vitesse d'humidification

Expérience	Volume constant					Surface constante				
Facteur multiplicatif S/V*	1,1	1,7	2,2	2,4	4	1,5	2	2	3	4
Facteur multiplicatif de la vitesse	1,17	1,14	1,2	1,4	1,6	1,4	1,5	1,7	2	2,5

*Rapport des rapports surface/volume

Ces deux expériences prouvent qu'il n'y a pas de stricte proportion entre l'augmentation de la surface d'échange et la vitesse d'humidification de l'échantillon contenu dans le sac. D'une expérience à l'autre les facteurs d'accélération de la vitesse d'humidification varient, rendant toute mise en équation laborieuse.

Ces deux expériences démontrent également que multiplier par deux ou trois la surface d'échange est peu intéressant pour accélérer la diffusion de l'humidité.

III.1.3. Sacs variant en surface et en volume

Des sacs de volume de 16,5 ; 13, 30, 74, 68, 60 L (voir tableau 33 paragraphe I.5) ont été remplis d'air humide au maximum de leur capacité et ont été laissés à l'air ambiant dans une même pièce. Un deuxième sac de 30 L a été rempli d'air humide et placé dans le caisson balayé par de l'air sec. Les mesures de l'évolution de l'humidité contenue dans les sacs de 13, 74, 60, 30 L laissés à l'air ambiant et dans le sac de 30 L placé dans le caisson sont représentées sur la figure 27.

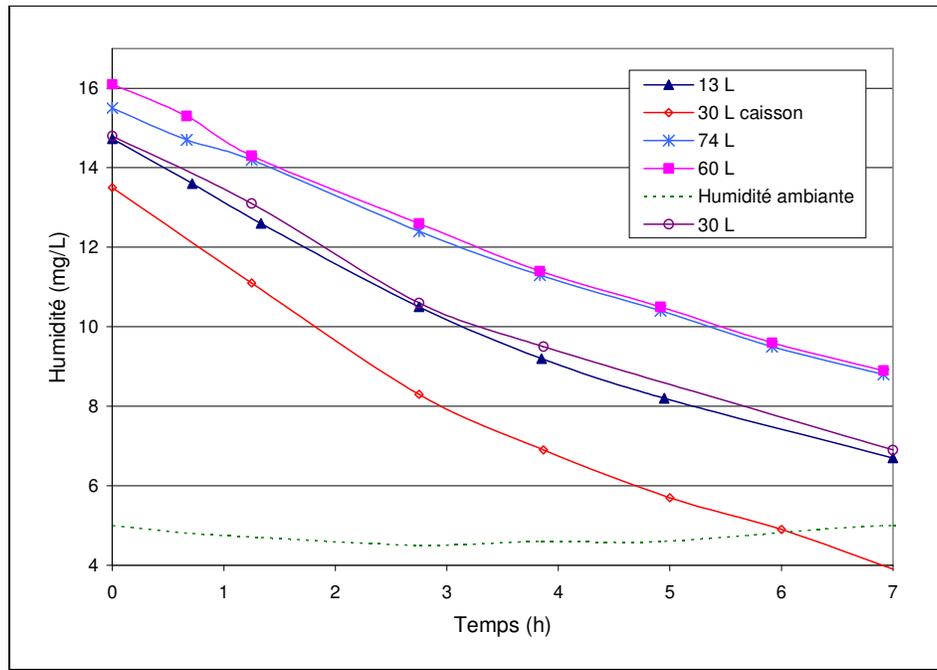


Figure 27. Comparaison de l'évolution de l'humidité à l'intérieur de sacs de volumes variables

Malgré le remplissage presque simultané de tous les sacs pour cette expérience, l'humidité contenue initialement dans les sacs différait car d'une part, l'humidité générée par le banc n'est pas strictement constante ($\pm 3\%$). D'autre part, il y a quelques minutes de mise en place pendant lesquelles la diffusion commence, entre le remplissage de tous les sacs et la première mesure de l'humidité initiale contenue dans chaque sac qui est le $t=0$.

Les courbes représentant l'évolution de l'humidité des échantillons des sacs de 60 et 74 L sont quasiment superposables, ce qui signifie que leur concentration en humidité évoluait de façon analogue. Sachant qu'ils n'avaient pas les mêmes volumes, ils ne contenaient pas les mêmes

quantités de vapeur d'eau, par conséquent ils n'avaient pas les mêmes flux de diffusion. Une observation similaire peut être faite pour les sacs de 13 et 30 L.

La courbe représentant l'évolution de l'humidité de l'air contenu dans le sac de 30 L placé dans le caisson se démarque particulièrement des autres. Exception faite de ce cas, l'humidité contenue dans les autres sacs semblait évoluer similairement.

Les flux de diffusion initiaux, durant la première heure de l'expérience et moyenne (sur 7 h) ont été calculés afin de mettre en évidence les différences de comportements entre les sacs, voir figure 28.

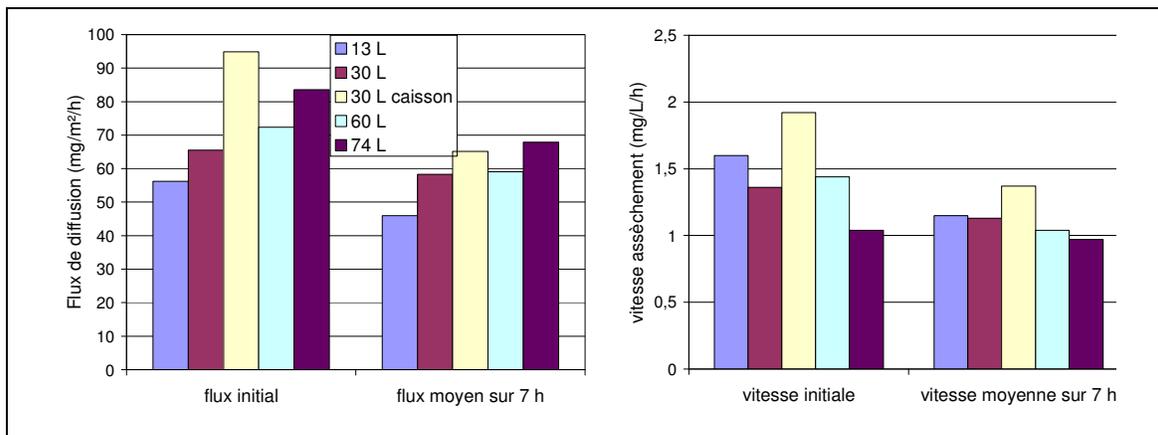


Figure 28. Vitesse de diffusion de l'humidité à travers les sacs

Les observations que ces histogrammes ont suscitées sont :

- les vitesses initiales sont toujours plus importantes que les vitesses moyennes,
- les vitesses initiales de diffusion sont d'autant plus grandes que le volume du sac l'est aussi, sauf pour le cas où le sac est placé dans le caisson. Ce qui signifie que le film Tedlar, d'une surface égale, exposé au même gradient de concentration ne laissait pas passer la même quantité d'humidité, cependant il n'y avait pas de stricte proportionnalité dans les vitesses de diffusion : dans le sac de 13 L il y a cinq fois moins de vapeur d'eau que dans le sac de 74 L, pourtant leurs vitesses initiales ne divergeaient que d'un facteur 1,5.
- Le paramètre du gradient de concentration a plus d'incidence sur la vitesse de diffusion que la quantité de vapeur d'eau : le sac de 30 L placé dans le caisson diffuse 1,5 fois plus vite initialement que le sac placé en dehors du caisson. Le gradient d'humidité pour le sac placé dans le caisson était d'environ 12,5 mg/L, contre 10 mg/L pour le sac laissé à l'air ambiant, en considérant que le sac dans le caisson était soumis à une humidité inférieure à 1 mg/L, soit un gradient 1,25 fois plus important pour le sac dans le caisson. Au-delà du

gradient, il semble que le balayage joue aussi un rôle dans la vitesse de diffusion de l'humidité, en diminuant l'épaisseur de la couche limite.

- Les vitesses moyennes de diffusion de l'humidité, et les vitesses d'assèchement ne sont pas représentatives car elles ont été calculées sur 7 h, or l'expérience n'était pas terminée après 7 h, l'humidité intérieure n'avait pas encore atteint l'humidité ambiante, sauf pour le sac dans le caisson, ce qui explique sa vitesse moyenne relativement faible.
- Les vitesses d'assèchement sont plus rapides pour un sac de moindre volume,
- le sac placé dans le caisson possède la vitesse d'assèchement la plus rapide alors qu'il a un volume double de celui de 13 L. Le caisson est bien la meilleure des techniques pour favoriser l'accélération de l'abaissement de l'humidité contenue dans un sac en Tedlar.

III.2. Sac en Nalophan

Afin d'étudier l'influence de la surface et du volume sur la diffusion à travers les sacs Nalophan, un sac (A) a été rempli 8 L d'air humide, un sac (B) a été rempli de 4 L d'air humide et un troisième sac (C) de 4 L a été fabriqué et rempli de 4 L. Les sacs A, B et C diffèrent soit en volume soit en rapport surface/volume, voir tableau 37.

Tableau 37. Surface et volume des sacs en Nalophan

Sacs	A	B	C
Volume (L)	8	4	4
Surface (cm ²)	3560	3560	1780
Surface/volume (cm ² /L)	445	890	445

Ces trois sacs ont été placés simultanément dans le caisson balayé d'air sec, l'évolution de l'humidité des échantillons contenus dans ces sacs est présentée dans la figure 29.

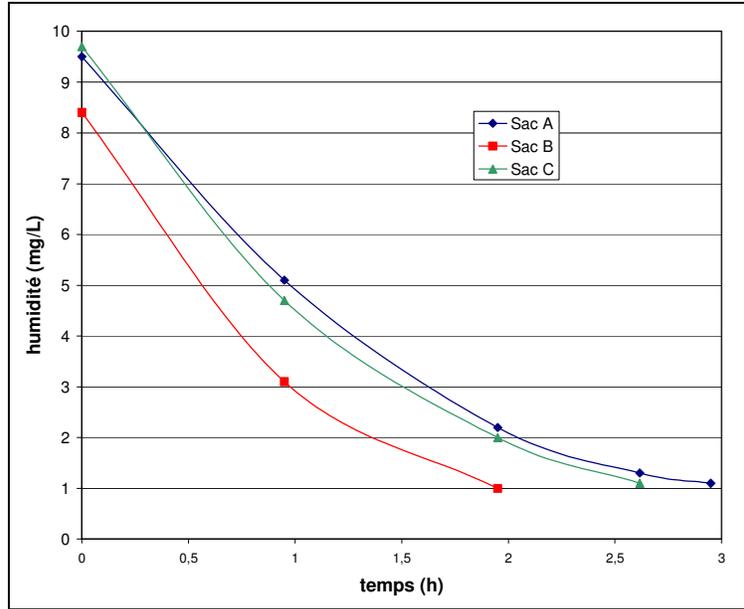


Figure 29. Evolution de l'humidité à l'intérieur de sac en Nalophan de différents volumes

Les courbes d'évolution de l'humidité à l'intérieur des sacs montrent que les sacs A et C, qui avaient le même rapport surface/volume, avaient leur concentration en vapeur d'eau qui évoluaient similairement. Ce qui signifie qu'ayant le même rapport surface/volume, ils avaient des vitesses de diffusion très proches. Les flux de diffusion de l'humidité à travers les sacs et les vitesses d'assèchement durant la première heure ont été calculés et sont présentés dans le tableau 38.

Tableau 38. Tableau des vitesses initiales de diffusion à travers les sacs en Nalophan

Sacs	A	B	C
Surface/volume (cm ² /L)	445	890	445
Flux de diffusion (mg/m ² /h)	109	66	124
Vitesse d'assèchement (mg/L/h)	4,6	5,6	5,3

Les sacs B et C avaient un volume identique et contenaient la même quantité d'humidité, mais le sac C avait deux fois moins de surface, le flux de diffusion y était donc deux fois plus élevée par contre, la vitesse d'assèchement a été plus rapide dans le sac B. Les sacs A et B avaient une surface de film identique mais le volume était divisé par deux dans le sac B, la concentration en humidité semblait diminuer plus rapidement dans le sac B d'après la figure 29. Cette observation est confirmée par les données du tableau 38, cependant, le flux de diffusion y est presque deux fois moindre.

Les sacs A et C avaient le même rapport surface/volume pourtant les flux de diffusion différaient d'un facteur 1,14, qui n'est peut-être pas significatif mais qui a été retrouvé lorsque l'expérience a été reproduite.

Finalement, en remplissant un sac à la moitié de sa capacité maximale (rapport surface/volume multiplié par deux), la vitesse d'assèchement n'est augmentée que d'un facteur 1,15. Sur l'ensemble de l'expérience, le sac mettait environ 30 minutes de moins que les sacs A et C, pour atteindre une humidité relative inférieure à 10 %.

IV. Influence du débit de balayage du caisson sur la vitesse de diffusion de l'humidité

Cette étude a consisté à placer deux fois le même sac en Tedlar (volume de 15 L) rempli d'air humide (issu du banc de génération d'air) dans le caisson balayé la première fois à 5 L/min et une autre fois à 30 L/min d'air sec. Cette expérience a été répétée une fois.

L'évolution de l'humidité de l'air contenu dans le sac est représentée sur la figure 30.

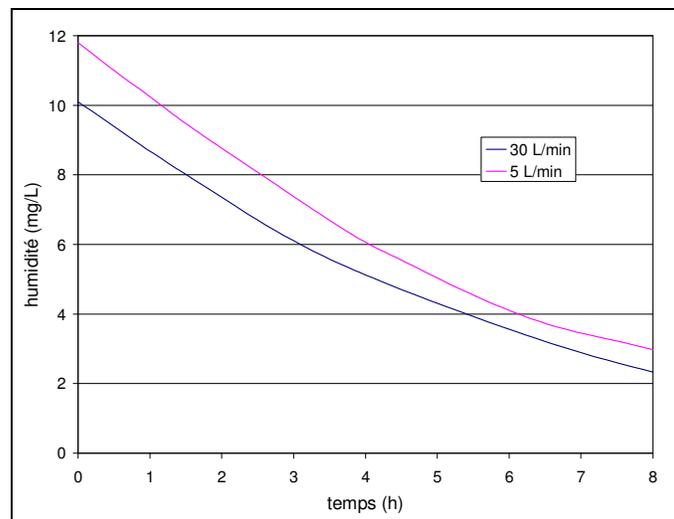


Figure 30. Influence du débit de balayage d'air sec sur la vitesse de diffusion

Il existe une grande similitude entre ces deux courbes, confirmée par le calcul des vitesses d'assèchement, tableau 39. Ce qui permet d'affirmer que la variation du débit d'air sec qui balaye le caisson, entre 5 et 30 L/min, n'a pas d'influence significative sur la vitesse de diffusion de l'humidité à travers le film.

Tableau 39. Vitesse d'assèchement (mg/L/h) avec différents débits de balayage d'air sec

Débits	5 L/min	30 L/min
Vitesse initiale d'assèchement	1,55	1,39
Vitesse d'assèchement sur 6,5 h	1,24	1,05

La légère supériorité de la vitesse initiale d'assèchement à 5 L/min est probablement due à la différence de gradient de près de 2 mg/L entre les expériences.

Avec ce montage, un débit supérieur 30 L/min, pourrait engendrer une surpression empêchant la fermeture correcte du caisson, c'est pourquoi des débits supérieurs n'ont pas été envisagés.

V. Influence de la température sur la vitesse de diffusion de l'humidité

Afin d'observer si l'augmentation de la température avait un effet sur la vitesse de diffusion de l'humidité, le caisson a été installé dans une étuve (WTB, Binder) dont la température de consigne était de 40 °C. Le caisson était balayé par de l'air sec (5 L/min).

Deux sacs en Tedlar de 3 L ont été remplis d'air humide à 20 °C puis placés dans le caisson à 40 °C. Un sac était connecté pour effectuer les prélèvements en conservant le montage habituel, l'autre sac était placé comme sac témoin.

Les sacs n'ont pas été remplis au maximum de leur capacité pour éviter qu'ils n'explosent à cause d'une dilatation de l'air.

L'évolution de l'humidité contenue dans le sac en Tedlar placé dans l'étuve est représentée sur la figure 31 et a été comparée à l'évolution d'un sac en Tedlar de 3 L placé dans le caisson à 20 °C.

Le volume introduit dans les sacs placés à 40 °C n'étant pas connu, il est impossible de comparer les flux de diffusion à travers le film. Par contre, les vitesses d'assèchement sur les deux premières heures sont calculables et sont de 4,9 mg/L/h pour le sac placé à 40 °C et de 2,5 mg/L/h pour celui placé à 20 °C. Il apparaît donc que l'élévation de température a presque multiplié par deux la vitesse initiale d'assèchement.

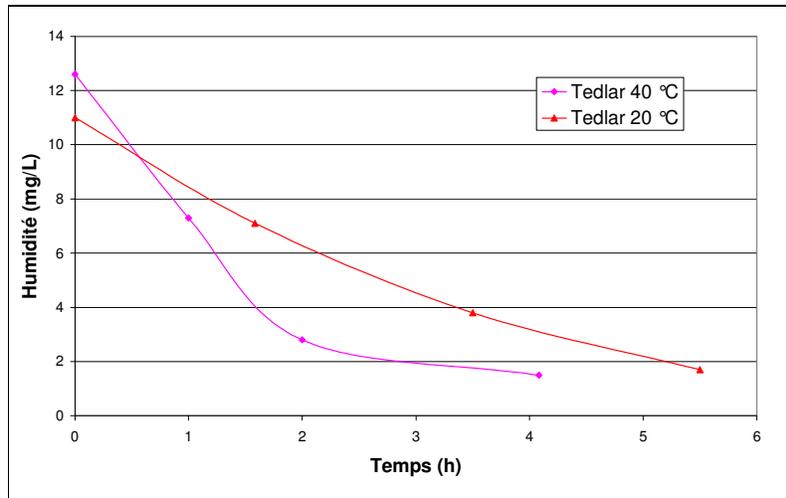


Figure 31. Evolution de l'humidité dans un sac en Tedlar à 40 °C

Il est probable que l'élévation de température n'ait pas été la seule responsable de cette accélération car comme montré précédemment paragraphe III, un sac de même surface rempli avec un moindre volume s'assèche plus rapidement qu'un sac rempli normalement.

Il est par conséquent, difficile de chiffrer l'accélération de l'assèchement due à l'augmentation de la température.

VI. Conclusion

Cette étude a démontré que le phénomène de diminution de l'humidité dans les sacs en Tedlar était principalement dû à la diffusion de l'humidité et non à l'adsorption de la vapeur d'eau sur les parois ou sur la valve. Aussi, l'étude a mise en avant les films les plus adéquats pour l'application de la méthode d'élimination de l'humidité contenue par des échantillons gazeux, qui sont les films Tedlar et Nalophan.

Les paramètres accélérant la vitesse de diffusion de l'humidité à travers les parois des sacs en film polymère sont :

- un gradient élevé entre l'humidité contenue dans le sac et l'humidité ambiante,
- une augmentation de température, en prenant garde lors du prélèvement à ne pas remplir entièrement le sac afin de ne pas risquer l'explosion du sac ou sa dégradation et de penser

aux possibles réactions entre les composés que l'augmentation de température pourrait favoriser,

- un rapport surface/volume le plus important possible.

Néanmoins, il faut garder à l'esprit que cette méthode à pour objectif d'être appliquée lors des prélèvements sur site. L'augmentation du rapport surface/volume implique : un échantillonnage réduit, un encombrement plus important et une fragilité accrue des sacs (plus le sac est grand, plus le risque de fuite est élevé). Des risques qui sont à prendre en considération, au vu de l'augmentation limitée de la vitesse d'assèchement qu'ils induisent.

De plus, tout ce qui favorise la diffusion de l'humidité à travers le film tendra à accélérer la diffusion d'autres composés à travers les films (de l'intérieur vers l'extérieur et réciproquement).

Ce chapitre a établi indirectement, qu'un échantillon sec prélevé sur un site, pouvait être contaminé par l'humidité ambiante lors du transport et/ou du stockage avant son analyse puisque quelques heures suffisent à l'humidité pour pénétrer les parois d'un sac en Tedlar ou en Nalophan. Ainsi pour limiter la contamination des échantillons secs par l'humidité ambiante, il faudra appliquer l'inverse des précautions citées accélérant la diffusion de l'humidité : un rapport surface/volume moindre et une température de stockage basse.

A présent, il est important de vérifier si cette méthode d'élimination de l'humidité, baptisée SWR (Sample Water Removal), n'entraîne pas la perte de composés avec la diffusion de la vapeur d'eau, les composés polaires et/ou très volatils en particulier.

*Chapitre IV. Application de la méthode
d'élimination de l'humidité à des
échantillons contenant des COV*

Chapitre IV. Application de la méthode d'élimination de l'humidité à des échantillons contenant des COV

Introduction

Le chapitre III a mis en évidence l'efficacité de la méthode SWR. Cette méthode utilise les propriétés de diffusion de la vapeur d'eau à travers certains films polymères constituant les sacs d'échantillonnage de COV. Les films Tedlar et Nalophan ont montré les meilleures capacités de diffusion de l'humidité. En moins de quatre heures, dans le caisson balayé d'air sec à température ambiante, un échantillon humide (HR ~75% à 20 °C) de 10 L contenu dans un sac en Nalophan peut être séché puis analysé sans être perturbé par les effets néfastes de l'humidité initiale sur les instruments d'analyse.

C'est dans des conditions standards (température ambiante, remplissage des sacs au maximum de leur capacité) que la méthode SWR a été appliquée à des échantillons de COV.

Comme présenté dans le chapitre I paragraphe V de nombreuses méthodes ont déjà permis d'éliminer avec succès l'humidité contenue dans des échantillons. Cependant, chacune de ces techniques pouvait entraîner des pertes plus ou moins importantes de composés. L'utilisation de membranes échangeuses d'ions ou d'agents desséchants, par exemple, impliquent la perte de certains composés polaires. Les méthodes d'élimination de l'eau de type piège chaud et purge par un gaz sec des cartouches d'adsorbants peut conduire à la perte des composés les plus volatils, etc... La dilution d'un échantillon humide par de l'air diminue les limites de détection et peut engendrer une contamination par le gaz de dilution.

Ainsi afin de vérifier si la méthode d'élimination de l'humidité, SWR, présentée au chapitre III engendre des pertes de composés, il faut procéder à des tests sur des échantillons d'air humide

contenant des COV de familles diverses, solubles dans l'eau ou pas, en faisant varier la concentration. L'organigramme de la figure 32 présente les manipulations effectuées dans cette partie ;

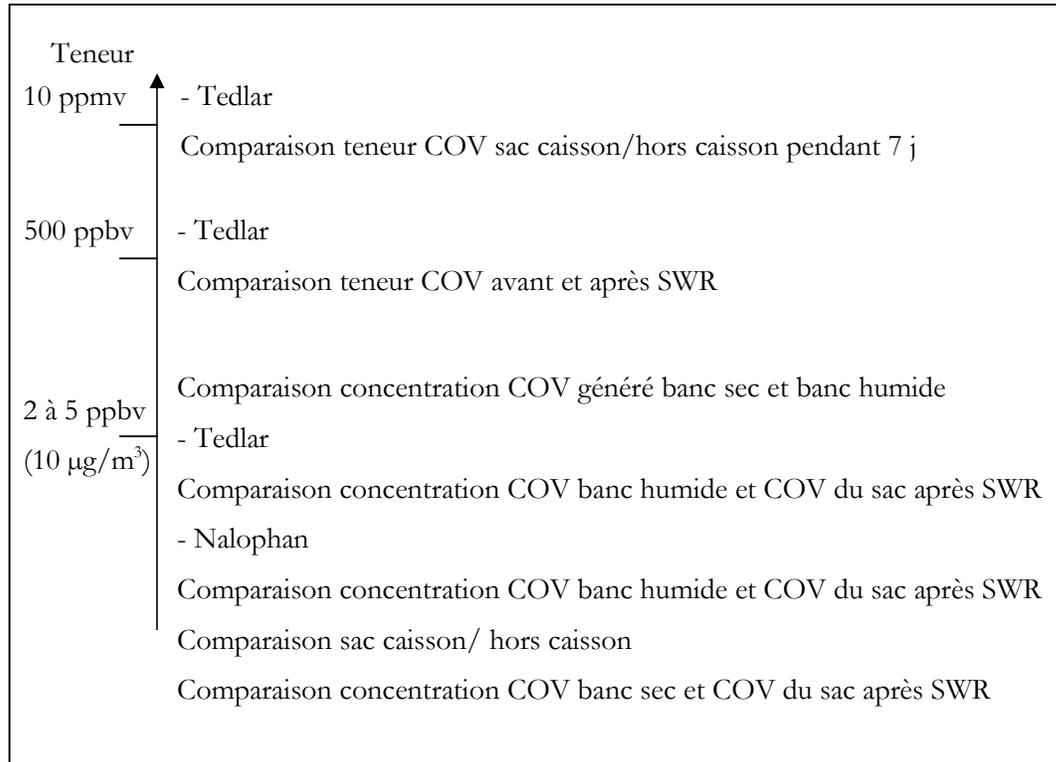


Figure 32. Organigramme des expériences décrites dans ce chapitre

I. Matériels et méthodes

I.1. Application de la méthode SWR avec un sac en Tedlar contenant huit COV à 10 ppmv

Deux sacs en Tedlar de 15 L fabriqués au laboratoire ont été remplis d'un air humide (HR > 60 %) contenant du : méthanol, acétone, *n*-hexane, trichloroéthylène, toluène, acétate de butyle, 4-méthylpentan-2-one (MiBK) et éthylbenzène. Chaque COV avait une teneur de 10 ppmv, le mélange a été généré à l'aide du banc de dilution. Les concentrations de chaque COV en mg/m³ équivalentes à 10 ppmv sont données dans le tableau 40, en tenant compte de l'incertitude sur les concentrations générées par le banc calculée dans le chapitre II paragraphe V.2 ($\pm 7,4 \%$).

Le calcul permettant la conversion de la teneur en ppmv à la concentration en mg/m³ à une pression d'une atmosphère, s'écrit :

$$[\]_{\text{mg/m}^3} = \frac{[\]_{\text{ppmv}} \times M_{\text{COV}}}{R T}$$

Avec [] : concentration ou teneur

M_{COV} : masse molaire du composé en g/mol

R : constante des gaz parfaits = 0,082 atm.L/mol/K

T : température en K

Tableau 40. Concentration des COV en mg/m³ correspondante à 10 ppmv à 20 °C.

Composés	Concentration (mg/m ³)
Méthanol	13,32 (± 0,99)
Ethanol	19,14 (± 1,42)
<i>n</i> -Hexane	35,22 (± 2,6)
Trichloroéthylène	54,62 (± 4,04)
MiBK	41,64 (± 3,08)
Toluène	38,3 (± 2,83)
Acétate de butyle	48,28 (± 3,57)
Ethylbenzène	44,17 (± 3,27)

(±) Incertitude sur les concentrations générées par le banc de dilution (mg/m³)

Un sac a été placé dans le caisson balayé par de l'air sec et l'autre sac a été placé près du caisson à l'air ambiant, l'expérience a duré 5 jours. Durant ces 5 jours, l'analyse de l'air contenu dans les sacs a été effectuée régulièrement, trois fois par jour, par GC-FID via une vanne à gaz. Aucune pré-concentration n'était pas nécessaire en raison des fortes teneurs en COV. Le volume de la boucle de la vanne à gaz était de 250 µL.

I.2. Application de la méthode SWR avec des sacs en Tedlar contenant dix COV à 500 ppbv

Un sac commercial en Tedlar (SKC), de volume de 10 L, a été rempli d'air humide (73 % < HR < 84 %) contenant dix COV : méthanol, l'éthanol, *n*-propanol, acétone, *n*-hexane, 1,2-dichloroéthane, trichloroéthylène, toluène, acétate de butyle et 4-méthylpentan-2-one. La teneur de chacun des COV était de 500 ppbv, les correspondances en µg/m³ sont données dans le

tableau 41, en tenant compte de l'incertitude sur les concentrations générées par le banc calculée dans le chapitre II paragraphe V.2 ($\pm 7,4 \%$).

L'échantillon contenu dans le sac a été analysé par chromatographie en phase gazeuse précédée d'une thermo-désorption des cartouches d'adsorbant, avant et après que le sac a été placé 16 h dans le caisson balayé par de l'air sec. L'analyse a été réalisée avec deux cartouches d'adsorbant décrites dans le chapitre II paragraphe IV.1., une cartouche contenant 300 mg de Tenax TA (A8802), l'autre contenant 200 mg de Tenax TA et 100 mg de Carbosieve S-III (A7604). Les prélèvements étaient de 300 mL (100 mL/min pendant 3 min) de l'échantillon contenu dans le sac avant et après le placement dans le caisson (le sac était placé dans le caisson sans connexion à l'extérieur du caisson). Les conditions de désorption et les réglages des instruments du couplage TD-GC-FID sont données dans le chapitre II paragraphe IV.2.

Cette expérience a été reproduite à six reprises, avec des sacs identiques.

Tableau 41. Concentration des COV en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ correspondante à 500 ppbv à 20 °C

Composés	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Méthanol	666 (± 49)
Ethanol	957 (± 71)
Acétone	1207 (± 89)
<i>n</i> -Propanol	1249 (± 92)
<i>n</i> -Hexane	1761 (± 130)
Dichloroéthane	2042 (± 151)
Trichloroéthylène	2731 (± 202)
MiBK	2082 (± 154)
Toluène	1915 (± 142)
Acétate de butyle	2414 (± 179)

(\pm) Incertitude sur les concentrations générées par le banc de dilution ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

I.3. Application de la méthode SWR avec des sacs en Tedlar et des sacs en Nalophan contenant onze COV à $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Un sac commercial en Nalophan (10 L) et un sac commercial en Tedlar (10 L) ont été remplis d'un mélange d'air humide contenant onze COV à une concentration de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ chacun ($\pm 7,4 \%$, en tenant compte de l'incertitude sur les concentrations générés par le banc). L'humidité relative du mélange de COV oscillait entre 50 et 75 % à 20 °C (soit entre 8,6 et 13 mg/L) suivant

L'expérience qui a été reproduite à cinq reprises. Le mélange était généré par le banc de dilution. Les sacs étaient placés dans le caisson balayé d'air sec juste après remplissage sur le banc.

Les concentrations étant très faibles, 6 L de prélèvement (60 min à 100 ml/min) sur la cartouche d'adsorbant sont nécessaires à la quantification correcte des composés par le GC-FID. Les sacs en Nalophan ne contiennent que 10 L, un seul prélèvement est donc possible. Par conséquent, une seule cartouche peut être utilisée, contrairement à ce qui a été fait à 500 ppbv. La cartouche en Tenax TA (A8802) qui est peu affectée par la présence d'humidité sera accompagnée d'une cartouche de garde Tenax TA + Carbosieve S-III (A7604).

L'analyse de la concentration initiale en COV qui est injectée dans le sac doit être faite en analysant les COV en sortie du banc. Ainsi, les cartouches A8802 et A7604 prélevaient pendant 1 h (6 L) le mélange produit en continu par le banc après que celui-ci a atteint sa stabilité. Cette analyse renseignait sur la concentration initiale en COV injectée dans les sacs avant leurs placements dans le caisson.

Les sacs en Tedlar et en Nalophan restaient dans le caisson pendant le prélèvement (60 min) pour ne pas reprendre l'humidité ambiante par diffusion durant le temps prélèvement. Les sacs étaient donc connectés à l'extérieur par les raccords en Teflon explicité dans le chapitre III paragraphe I.2.

Rapidement après le prélèvement, les deux cartouches étaient désorbées et analysées consécutivement par TD-GC-FID avec les instruments réglés comme décrits dans le chapitre II paragraphe IV.2.

I.4. Comparaison de la conservation des COV dans les sacs Nalophan avec ou sans SWR et quantification des COV polaires à 10 µg/m³ après SWR dans les sacs Nalophan

Le banc de génération d'air est censé délivrer les mêmes concentrations en atmosphère humide qu'en atmosphère sèche. Lorsqu'un mélange de COV en air sec était produit, 10 L/min d'air sec régulé par le débitmètre D₂ (voir figure 7 chapitre II paragraphe II.1) diluait le mélange provenant

de D₃. Pour obtenir un mélange de COV en air humide il suffisait de fermer D₂ et d'ouvrir D₄ qui régulait l'air humide au même débit, 10 L/min.

Les étapes nécessaires pour la quantification des composés polaires et légers dans l'ordre chronologique sont :

1. le démarrage du banc de génération du mélange de COV en air sec suivi d'une stabilisation de deux heures (D₂ ouvert, D₄ fermé),
2. le prélèvement sur le banc avec la cartouche multi-lits A7604 pendant une heure,
3. l'ouverture du débitmètre D₄ et fermeture de D₂, analyse de la cartouche A7604
4. le prélèvement du mélange humide de COV sur la cartouche A8802 avec la cartouche de garde A7604,
5. le remplissage des quatre sacs Nalophan sur le banc, puis placement dans le caisson ou à l'air ambiant
6. l'analyse des sacs le lendemain matin.

Deux sacs étaient connectés dans le caisson, deux sacs étaient laissés à l'air ambiant.

Les sacs étaient remplis en fin de journée et étaient analysés après être restés toute la nuit, à l'air ambiant ou dans le caisson balayé d'air sec. Les sacs étaient analysés avec un prélèvement d'une heure sur la cartouche A8802 avec la cartouche A7604 en garde. Cette expérience a été répétée une dizaine de fois avec des humidités relatives comprises entre 70 % et 87 % à 25 °C (16 à 20 mg de vapeur d'eau par litre d'air) donc très humide.

Les résultats de la comparaison entre la concentration des COV en milieu très humide et en milieu sec ont été calculés en prenant comme référence les concentrations obtenus lors de l'analyse avant traitement avec la cartouche de Tenax TA, A8802 :

$$\text{Recouvrement} = \frac{\text{aire du pic cartouche A7604 banc sec}}{\text{aire du pic cartouche A 8802 banc humide}} \times 100$$

Le tableau 42 présente les moyennes des recouvrements obtenus pour chaque composé et l'écart-type relatif à la moyenne sur ces sept mêmes expériences.

L'écart-type relatif a été calculé tel que :

$$\frac{\sigma}{\bar{x}} = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \times 100$$

Avec n le nombre de valeur et \bar{x} la moyenne arithmétique des valeurs x_i .

La raison pour laquelle sept résultats sont exploitables sur dix expériences est que lors de trois manipulations, l'humidité initiale était tellement importante que le prélèvement sur la cartouche de Tenax TA sur le banc n'était pas représentative des concentrations attendues (pics du chromatogramme déformés, faibles surfaces). En effet, l'humidité ayant atteint 20 mg/L, 6 L de prélèvement expose l'adsorbant à 120 mg de vapeur d'eau.

Tableau 42. Recouvrement (%) des COV avec la cartouche multi-lits A7604 en milieu sec

Composés	Recouvrement (%)
Méthanol	667 (83)
Ethanol	1343 (215)
Acétone	310 (93)
<i>n</i> -Propanol	206 (38)
<i>n</i> -Hexane	118 (8)
Dichloroéthane	114 (10)
Trichloroéthylène	113 (13)
MiBK	109 (9)
Toluène	105 (8)
Acétate de butyle	109 (14)
Ethylbenzène	102 (7)

() Ecart-type relatif (%) à la moyenne calculée sur sept expériences

Les recouvrements sont tous supérieurs à 100 %, ce qui signifie que la cartouche multi-lits prélevant le mélange de COV en milieu sec permettait une meilleure quantification que la cartouche de Tenax TA sur le même mélange en milieu très humide. Ce résultat n'est pas surprenant pour les composés méthanol, éthanol, acétone, propanol qui percent avec la cartouche Tenax TA ainsi que l'hexane dans une moindre mesure. Les écart-types relatifs sont élevés pour ces composés, car d'une expérience à l'autre la température variait donc le volume de percée des composés variait lui-aussi.

Pour les composés MIBK, toluène, éthylbenzène et acétate de butyle, les recouvrements et les écart-types sont acceptables en considérant que l'incertitude sur l'analyse est de 11,6 % (chapitre II paragraphe V.3).

Pour les composés chlorés, ils semblent être mieux quantifiés lorsqu'ils sont prélevés en milieu sec qu'en milieu humide. Ces deux composés sont polaires mais peu solubles dans l'eau, il est donc peu vraisemblable qu'ils aient été entraînés par la vapeur d'eau. En revanche, la condensation capillaire due à la forte humidité a peut-être empêché les composés de s'adsorber

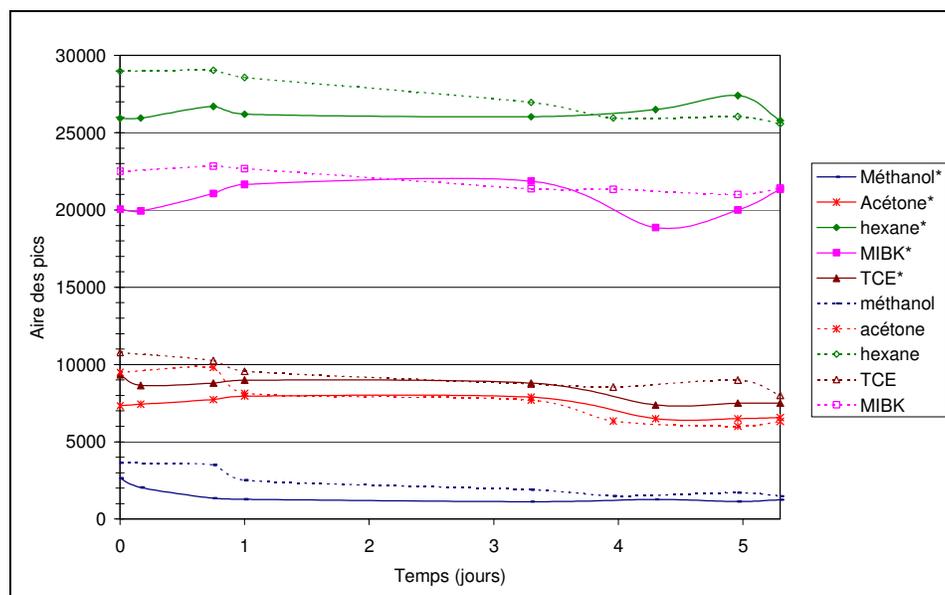
sur le Tenax TA, ce qui expliquerait les taux de recouvrement des composés en milieu sec supérieurs à 100 %. Comme les pics du trichloroéthylène et du dichloroéthane sont ceux qui possèdent les coefficients de réponse les plus faibles, les recouvrements de ces composés en a été d'autant plus affectés.

II. Résultats de l'application de la méthode SWR avec un sac en Tedlar contenant huit COV à 10 ppmv

Une manipulation préliminaire été effectuée afin de vérifier si la méthode entraînait des pertes de COV à des teneurs importantes dans les sacs en Tedlar.

L'évolution des teneurs en COV de deux sacs de même volume et surface, rempli de huit COV à la même teneur, 10 ppmv a été comparée. Ces sacs ont été placés, l'un dans le caisson balayé par de l'air sec, l'autre à l'air ambiant. L'évolution de la concentration de cinq des huit COV sur les cinq jours de l'expérience est représentée sur la figure 33.

L'humidité relative de la pièce pendant l'expérience oscillait entre 53 et 38 % durant les cinq jours. Aucune corrélation n'a été établie entre l'évolution de la température ou de l'humidité relative et l'évolution de la teneur des COV dans les sacs.



* sac placé dans le caisson

Figure 33. Comparaison entre le sac dans le caisson et le sac laissé à l'air ambiant

Les courbes en pointillés représentent l'évolution des concentrations des composés pour le sac laissé à l'air ambiant, les courbes en traits pleins représentent l'évolution des concentrations des composés contenus dans le sac placé dans le caisson.

Ce graphique indique qu'à cette teneur, 10 ppmv par COV, il n'a pas été constaté de perte significative de COV due à la méthode d'élimination de l'eau malgré une période longue. Certes, les courbes fluctuent mais sans tendance attribuable à une perte significative de COV (Beghi & Guillot, 2006^a). L'évolution des concentrations de toluène, éthylbenzène et d'acétate de butyle dans les deux sacs n'a pas été représentée sur cette figure afin de ne pas la surcharger, mais l'évolution des concentrations de ces composés présentait les mêmes profils que les courbes des autres COV.

Ce premier test était encourageant et permettait d'envisager des tests à des teneurs plus faibles. Car, si aucune perte n'apparaît à une teneur de 10 ppmv, pour le cas de l'hexane par exemple, 10 ppmv correspond à environ 26000 unités d'aire. Une variation du signal de 260 unités d'aires (soit 1%) est quasiment imperceptible sur le chromatographe mais correspond à une teneur de 100 ppbv. Il est donc indispensable de diminuer les concentrations des COV afin d'observer dans ces conditions si des pertes se produisent à des teneurs de 500 ppbv. Cette teneur est représentative d'air pollué prélevé dans certains lieux de travail (Edwards et al., 2005), dans le secteur des semiconducteurs par exemple (Wu et al., 2003; Wu et al., 2004), ou les décharges d'ordures ménagères (Chiriac, 2004).

De plus, cette expérience s'est déroulée sur cinq jours, or il n'est pas nécessaire de placer le sac en Tedlar dans le caisson sur une période aussi longue, quelques heures suffisent à assécher le contenu du sac.

III. Résultats de l'application de la méthode SWR avec des sacs en Tedlar contenant dix COV à 500 ppbv

Un sac commercial en Tedlar de 10 L rempli d'air humide contenant dix COV à 500 ppbv chacun, a été placé dans le caisson pendant 16 h. Des analyses de l'échantillon contenu dans le sac, avant et après le placement dans le caisson ont été effectuées de manière à évaluer l'impact de la méthode SWR sur la conservation des COV.

Les analyses effectuées avec la cartouche A8802 de Tenax TA, qui n'est pas sensible à l'humidité, permettaient de vérifier si l'élimination de l'humidité contenue dans les échantillons entraînait la perte de composés. Les aires de chaque composé obtenues lors des analyses réalisées avec cette cartouche avant traitement ont servi de référence en procédant au calcul suivant dont les résultats sont exposés dans le tableau 43 :

$$\text{Recouvrement du composé} = \frac{\text{aire du pic du composé après SWR (A8802 ou A7604)}}{\text{aire du pic composé humide avant SWR(A8802)}} \times 100$$

Tableau 43. Recouvrement (%) des COV avant et après élimination de l'humidité

Composés	N° pic	Tenax TA (A8802) après SWR	Multi-lit (A7604) avant SWR	Multi-lit (A7604) après SWR
Méthanol	1	101 (10)	270 (11)	377 (13)
Ethanol	2	100 (3)	73 (19)	105 (3)
Acétone	3	102 (2)	78 (17)	100 (2)
<i>n</i> -Propanol	4	102 (4)	71 (18)	100 (2)
<i>n</i> -Hexane	5	106 (6)	66 (15)	101 (2)
Dichloroéthane	6	99 (4)	75 (16)	101 (3)
Trichloroéthylène	7	103 (4)	65 (17)	104 (6)
MiBK	8	103 (4)	76 (13)	102 (3)
Toluène	9	100 (2)	86 (15)	100 (4)
Acétate de butyle	10	99 (2)	92 (12)	101 (5)

() Ecart-type relatif à la moyenne sur six expériences

Résultats obtenu avec la cartouche Tenax TA A8802 après SWR

Les résultats exprimés dans le tableau 43 avec la cartouche de Tenax TA A8802 après SWR montrent que la méthode SWR n'a entraîné aucune perte de neuf des dix composés (exception faite du méthanol). Ces résultats sont confirmés avec l'analyse qualitative des aires de chaque pic de composé présenté par les chromatogrammes exposés dans la figure 34 montrent qu'il n'y a eu ni variation de concentration ni de déformation des pics après SWR.

Il faut noter que le méthanol perce avec la cartouche de Tenax TA à cette concentration et pour ce volume de prélèvement. Par conséquent, aucune affirmation ne peut être faite pour ce composé quant à la conservation de ce composé. Les neuf autres composés ont été analysés de façon quantitative et les mêmes concentrations de COV ont été retrouvées avant et après l'application de la méthode SWR.

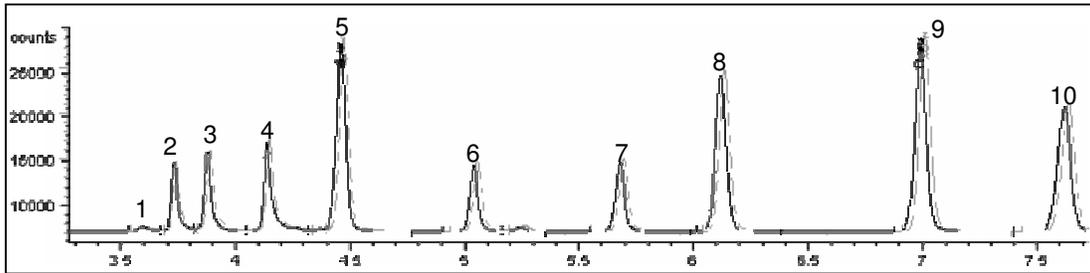


Figure 34. Superposition de chromatogrammes obtenus avec la cartouche de Tenax TA avant et après (en pointillés) SWR

Résultats obtenus avec la cartouche multi-lits A7604 avant et après SWR

La cartouche multi-lits contenait du Tenax Ta et du Carbosieve S-III qui est un adsorbant très sensible à l'humidité. De ce fait, les analyses réalisées avec cette cartouche avant SWR, en atmosphère humide n'étaient pas quantitatives, comme le montre les taux de recouvrement de seulement 60 à 90 % suivant les composés par rapport à la cartouche Tenax TA, tableau 43. Exception faite du méthanol pour lequel un taux de recouvrement de 270 % a été mesuré, ce qui signifie que même en milieu humide le Carbosieve S-III est plus efficace que le Tenax TA pour piéger le méthanol.

Les écarts-types relatifs sont importants car l'humidité relative des échantillons avant traitement n'était pas identique (entre 70 et 84 % d'humidité relative) ainsi la quantité de vapeur d'eau adsorbée par l'adsorbant variait d'une expérience à l'autre. Dans un volume d'air humide de 300 mL à plus de 70 % d'humidité relative, il y a plus de 4,5 mg de vapeur d'eau susceptible de s'adsorber à la surface du Carbosieve S-III.

Les recouvrements obtenus après élimination de la vapeur d'eau étaient quant à eux moins variables et centrés autour de 100 %. L'incertitude sur le prélèvement et l'analyse étant $\pm 5,3$ %, les recouvrements obtenus par analyse de la cartouche multi-lits après SWR sont jugés satisfaisants.

La figure 35 qui représente les chromatogrammes de la cartouche multi-lits avant et après élimination de l'humidité, montre que l'amélioration de la détection des composés n'est pas que quantitative mais aussi qualitative d'un point de vue chromatographique. En effet, avant l'élimination de l'humidité certains pics sont déformés, dédoublés, etc...

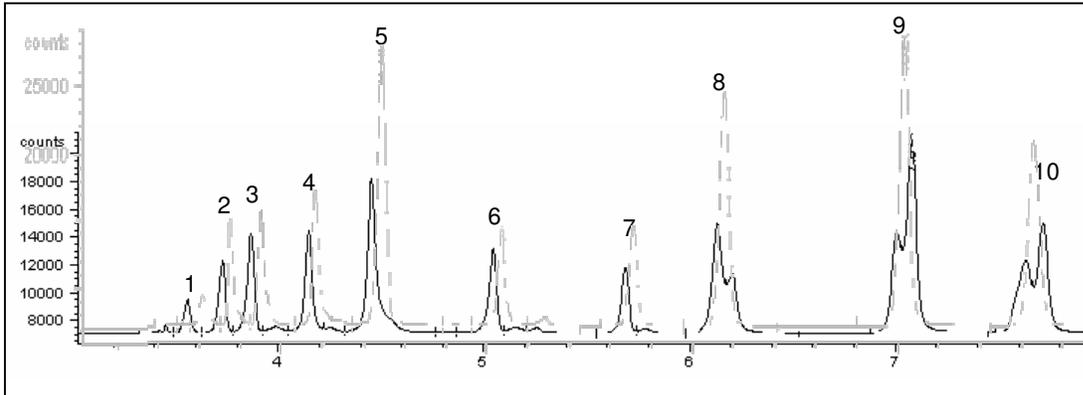


Figure 35. Chromatogrammes obtenus avec la cartouche de Tenax TA + Carbosieve S-III avant et après (en pointillés) SWR

Le cas du méthanol est singulier car s'il peut être affirmé qu'aucune perte significative des neuf autres COV n'a été constatée, pour le méthanol, comme il n'y pas eu de quantification initiale fiable possible, rien ne peut être affirmé avec certitude.

La cartouche multi-lit souligne l'intérêt de cette méthode d'élimination de l'eau pour la quantification de composés mal piégés (comme le méthanol) par les adsorbants hydrophobes comme le Tenax TA.

Cette répétition d'expériences menées à 500 ppbv a démontré qu'il n'y avait pas de perte significative des COV testés, engendrée par l'élimination d'environ 170 à 200 mg de vapeur d'eau par sac, par diffusion à travers le film en Tedlar (Beghi & Guillot, 2006).

A présent qu'a été démontrée l'efficacité de cette méthode d'élimination de l'eau pour des COV à des teneurs de 500 ppbv, il est nécessaire de l'évaluer pour des concentrations représentatives de ce qui peut être mesuré dans l'air ambiant (chapitre II paragraphe I.1), quelques $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

IV. Résultats de l'application de la méthode SWR avec des sacs en Nalophan et des sacs en Tedlar contenant onze COV à 10 µg/m³

IV.1. Comparaison entre les sacs en Tedlar et les sacs en Nalophan contenant onze COV à 10 µg/m³

L'assèchement de l'échantillon contenu dans le sac en Nalophan n'a pas permis d'obtenir exactement les mêmes recouvrements que l'assèchement du même échantillon dans le sac en Tedlar.

Pour chaque expérience, la référence à partir de laquelle les taux de recouvrement ont été calculés est l'analyse effectuée par la cartouche de Tenax TA avant élimination de la vapeur d'eau en effectuant le calcul suivant :

$$\text{Recouvrement du composé} = \frac{\text{aire du pic du composé après SWR (A8802)}}{\text{aire du pic du composé banc humide(A8802)}} \times 100$$

Les résultats sont exprimés dans le tableau 44. Seuls six des onze COV étaient quantifiables, car les composés : méthanol, éthanol, acétone et *n*-propanol perçaient, comme démontré dans le chapitre II paragraphe IV.1.2. L'hexane perçait aussi mais restait quantifiable grâce à la cartouche de garde.

Tableau 44. Recouvrement (%) des COV dans les sacs après élimination de l'humidité

Composés	Nalophan*	Tedlar ⁺
<i>n</i> -Hexane	102 (2) [8]	103 (6) [10]
1,2-Dichloroéthane	95 (3)	100 (4)
Trichloroéthylène	95 (2)	101 (4)
MiBK	97 (3)	97 (5)
Toluène	98 (4)	104 (5)
Acétate de butyle	96 (5)	96 (5)
Ethylbenzène	93 (2)	181 (6)

() Ecart-type relatif à la moyenne

[] Recouvrement sur la cartouche de garde

* Moyenne de 5 expériences

+ Moyenne de 4 expériences

La figure 36 montre les chromatogrammes obtenus par l'analyse du mélange en sortie du banc de dilution et des échantillons contenus dans les sacs lors d'une expérience.

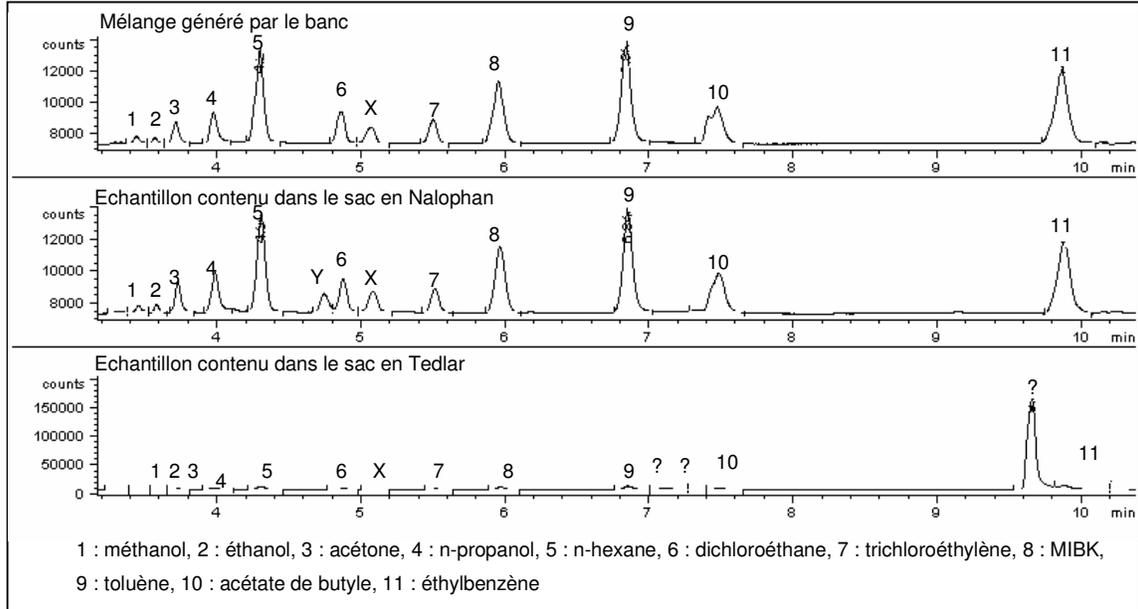


Figure 36. Chromatogrammes des onze COV à $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Tedlar

A la vue des chromatogrammes, il apparaît des pics de composés n'appartenant pas au mélange, probablement des sous-produits relargués par le film en Tedlar.

Le chromatogramme de l'analyse du mélange issu du sac en Tedlar n'est pas à la même échelle que les deux autres chromatogrammes, cela est dû à un pic important à 9,7 min. Ce pic est si important et proche de l'éthylbenzène qu'il empêche sa quantification (recouvrement largement supérieur à 100 %). D'autres pics importants éluant à plus de 10 min sont apparus mais n'ont pas été enregistrés sur le chromatogramme.

Dans les 10 minutes, laps de temps où les composés du mélange étaient élués, trois pics n'appartenant pas au mélange apparaissaient sur le chromatogramme, dont deux entraînant une quantification incertaine de composés voisins appartenant au mélange. Tel que le toluène, dont le recouvrement est de 104 % possédait un temps de rétention très proche de celui d'un de ces pics inconnus.

Le recouvrement de l'hexane était de 113 % (en incluant les recouvrements de la cartouche de garde) dans le sac en Tedlar. Lors de l'analyse de référence avec la cartouche Tenax TA A8802 sur le mélange humide issu du banc, l'hexane percevait de 4 %. La différence entre la concentration

avant et après élimination de la vapeur d'eau n'est que de 9 %, ce qui peut être attribué à l'incertitude sur l'analyse du banc de dilution.

Pour les composés dichloroéthane, trichloroéthylène, MiBK et acétate de butyle, les recouvrements et leurs écarts-types relatifs étaient satisfaisants et signifient qu'il n'y a pas eu de pertes de ces composés.

Dans le chapitre II paragraphe V.3, l'incertitude sur la concentration de composé mesurée a été calculée, elle est de à 11,6 %, donc les recouvrements mesurés étant compris pour le sac en Tedlar entre 96 et 113 % confirment qu'il n'y a pas de perte significative de ces six composés.

Tous les chromatogrammes présentent un pic X à 5 min, il s'agit d'une pollution dans le thermo-désorbeur, ce pic apparaît à chaque désorption (y compris dans les blancs).

A la suite des difficultés rencontrées lors de la quantification des COV (à $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) contenus dans le sac en Tedlar, des blancs des sacs ont été effectués et ont confirmés que les composés n'appartenant au mélange provenaient de la pollution de fond du sac. Cette pollution est restée importante malgré de nombreux cycles de rinçage. C'est la raison pour laquelle pour l'approfondissement de cette étude, les sacs en Tedlar ont été écartés.

Nalophan

Les recouvrements des COV après élimination de l'humidité étaient très satisfaisants. Aucune perte significative n'était apparente. L'éthylbenzène présentait le taux de recouvrement le plus faible 93 % avec un écart-type de 2 %. Il y a probablement eu une légère perte de ce composé mais étant données les incertitudes de mesures (11,6 %, voir chapitre II paragraphe V), rien ne peut être affirmé avec certitude. Une perte de 7 % d'éthylbenzène à $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ correspond à une perte de 7 ng dans un sac de 10 L.

L'analyse de l'échantillon contenu dans le sac en Nalophan fait apparaître un pic Y à 4,7 min, il est particulier au sac en Nalophan. Après avoir réalisé des blancs du sac, ce pic provient du sac lui-même. Cependant, son intensité est assez faible pour ne pas perturber la quantification du dichloroéthane voisin.

Le recouvrement de l'hexane était de 110 % dans le sac Nalophan, en tenant le même raisonnement que pour le sac en Tedlar, la différence réelle en prenant compte de la percée lors de l'analyse de référence n'était plus que de 6 % (Beghi & Guillot, 2007).

Bien que ces résultats fussent encourageants, la crainte la plus importante quant à l'application de cette méthode aux échantillons contenant des COV, résidait dans la perte éventuelle de composés polaires et/ou très volatils. Or, avec la méthode précédemment utilisée, il a été impossible de quantifier ces composés.

Par ailleurs, pour justifier que les pertes sont bien dues à l'élimination de l'humidité, il faut pouvoir s'assurer que les sacs ne perdent pas ces composés par diffusion sans élimination de l'eau.

IV.2. Comparaison entre les échantillons contenus dans les sacs en Nalophan avec ou sans SWR

IV.2.1. Comparaison entre les échantillons des sacs sans SWR et l'analyse du mélange humide en sortie de banc

A l'heure actuelle, il existe peu de données sur le prélèvement de COV par les sacs en Nalophan. C'est la raison pour laquelle il était important de comparer les échantillons contenus dans des sacs en Nalophan étant restés à l'air ambiant avec l'échantillon initial.

L'humidité relative du mélange généré par le banc de dilution puis prélevé par les sacs était comprise entre 40 et 90 % à 25 °C (16 à 20 mg/L) suivant les expériences.

La quantification des composés méthanol, éthanol, acétone et propanol qui ne s'obtient que par l'analyse de la cartouche A7604 en milieu sec n'était pas réalisable. L'humidité contenue dans les sacs laissés à l'air ambiant était celle de la pièce où ils étaient placés. Elle n'était pas constante et souvent trop importante pour ne pas perturber le prélèvement des alcools et de l'acétone.

Les recouvrements des COV des échantillons contenus dans les sacs laissés à l'air ambiant ont été calculés en prenant comme référence l'analyse du mélange avant élimination de l'humidité avec la cartouche A8802 et sa garde A7604. Les moyennes de dix-huit recouvrements sont présentées dans le tableau 45 et ont été obtenus en effectuant le calcul suivant :

$$\text{Recouvrement du composé} = \frac{\text{aire du pic du composé sac air ambiant (A8802 + A7604)}}{\text{aire du pic du composé banc humide (A8802 + A7604)}} \times 100$$

Il est important de souligner que lors de 50 % des expériences, le mélange généré par le banc de dilution était tellement humide que lors de l'analyse de la cartouche A7604 contenant 100 mg de Carbosieve S-III et 200 mg de Tenax TA, la flamme du FID s'éteignait.

Par conséquent, la percée de l'hexane n'a pu être réellement quantifiée pour toutes les expériences, rendant sa quantification approximative à 10 % près.

Tableau 45. Recouvrement (%) des COV contenus dans les sacs restés hors du caisson

Composés	Recouvrement sac air ambiant (%)
<i>n</i> -Hexane	138 (78)
Dichloroéthane	117 (36)
Trichloroéthylène	129 (42)
MiBK	103 (14)
Toluène	101 (12)
Acétate de butyle	101 (14)
Ethylbenzène	97 (12)

() Ecart-type relatif sur dix-huit sacs

Les composés éthylbenzène, acétate de butyle, toluène et MiBK connaissent des recouvrements satisfaisants.

Le composé *n*-hexane présente un recouvrement très supérieur à 100 % dû à trois phénomènes : une quantification moindre (10 %) due à la percée du composé, une moindre adsorption des COV en général lorsque le Tenax TA est exposé à une quantité d'eau importante et un composé issu de la dégradation du film Nalophan qui co-élue avec l'hexane (confirmé par les blancs du sac Nalophan, présentant un pic au temps de rétention de l'hexane). L'écart-type relatif à la moyenne est très important lui aussi car d'une expérience ou d'un sac à l'autre, ces trois phénomènes ne se reproduisent pas de manière constante.

Les recouvrements des composés dichloroéthane et trichloroéthylène sont supérieurs à 100 % car le pic X qui apparaît sur tous les chromatogrammes de la figure 36, se déformait et recouvrait légèrement les pics des composés chlorés qui étaient voisins en augmentant leurs aires.

IV.2.2. Comparaison entre les échantillons des sacs sans SWR et les échantillons après SWR dans les sacs Nalophan

La comparaison entre les échantillons contenus dans les sacs en Nalophan ayant servi pour éliminer la vapeur d'eau et les sacs restés à l'air ambiant est nécessaire afin de discerner les pertes dues à la diffusion « normale » des COV à travers les parois du sac et les pertes dues à l'application de la méthode d'élimination de la vapeur d'eau avec ces sacs.

Le tableau 46 montre les moyennes des recouvrements calculées de la façon suivante :

$$\text{Recouvrement du composé} = \frac{\text{aire du pic du composé après SWR}(A8802 + A7604)}{\text{aire du pic du composé sac air ambiant}(A8802 + A7604)} \times 100$$

Les moyennes et les écarts-types relatifs ont été calculés sur dix-sept sacs.

Tableau 46. Recouvrement (%) des COV contenu dans les sacs placés dans le caisson par rapport aux sacs laissés à l'air ambiant

Composés	Recouvrement (%)
<i>n</i> -Hexane	105 (14)
Dichloroéthane	89 (17)
Trichloroéthylène	89 (8)
MiBK	101 (8)
Toluène	96 (9)
Acétate de butyle	95 (8)
Ethylbenzène	96 (8)

() Ecart-type relatif à la moyenne sur 17 sacs

Pour l'ensemble des recouvrements calculés, il apparaît que la méthode d'élimination de l'eau par diffusion à travers les sacs n'entraîne pas de perte significative pour les composés éthylbenzène, acétate de butyle, toluène, MiBK, et *n*-hexane. Pour le trichloroéthylène et 1,2-dichloroéthane, le balayage par l'air sec atténue l'importance du pic X situé entre les deux composés chlorés, qui ne sont plus affectés par son aire.

En conclusion, les sacs en Nalophan placés dans le caisson sont moins affectés par la déformation du pic X qui entraîne une quantification faussée des composés chlorés. Les autres composés ne semblent pas être affectés par l'élimination de l'humidité par la méthode.

A présent, il est nécessaire de s'assurer du comportement des composés polaires et légers lors de l'élimination de l'humidité.

IV.3. Quantification des COV polaires à 10 µg/m³ après SWR dans les sacs Nalophan

La quantification des composés légers et polaires demande plusieurs étapes, elle ne peut se faire directement car ces composés sont peu adsorbés sur le Tenax TA et l'humidité empêche l'adsorption de ces composés sur l'adsorbant Carbosieve S-III. Par conséquent, il faut procéder à une analyse du même mélange de COV mais en milieu sec puis le comparer aux analyses du mélange humide après assèchement.

Les recouvrements des composés des échantillons contenus dans les sacs après SWR ont été calculés en faisant la somme des aires obtenus par les cartouches A8802 et A7604 et en prenant comme référence les analyses faites à partir des prélèvements sur la cartouche A7604 lorsque le banc générant le mélange sec tel que :

$$\text{Recouvrement} = \frac{\text{aire du pic du composé après SWR (A8802 + A7604)}}{\text{aire du pic du composé banc sec (A7604)}} \times 100$$

Les moyennes des recouvrements calculées sur quinze sacs sont présentées dans le tableau 47.

Tableau 47. Recouvrement (%) des COV contenu dans les sacs placés dans le caisson

Composés	Recouvrement (%)
Méthanol	106 (8)
Ethanol	122 (65)
Acétone	136 (20)
n-Propanol	110 (11)

() Ecart-type relatif à la moyenne sur quinze sacs

Dans le paragraphe I.4, il avait été observé que les aires des pics obtenus lors de l'analyse de la cartouche multi-lit A7604 étaient légèrement plus importantes que celles obtenues lors de l'analyse de la cartouche A8802 de Tenax TA.

Le méthanol et le propanol montrent de bons recouvrements avec des écarts-types satisfaisants, indiquant qu'il n'y a pas eu de pertes significatives de ces composés.

L'éthanol et l'acétone sont des COV qui apparaissent sur les blancs des sacs Nalophan et qui peuvent être présents dans l'atmosphère ambiante de nos laboratoires. La cartouche A7604 y est particulièrement sensible et peut être contaminée par ceux-ci durant les quelques minutes (rarement plus d'une heure) où elle reste sur le carrousel du thermo-désorbeur avant son analyse. Etant donné les écarts-types et les recouvrements, aucune quantification exacte de ces deux composés ne peut être effectuée.

Toutefois, le méthanol et l'éthanol possédant des caractères similaires de polarité et de solubilité dans l'eau, il est possible d'émettre l'hypothèse d'un comportement semblable, à savoir, si les concentrations de méthanol et de propanol n'ont pas été diminuées par le procédé d'élimination de l'humidité, l'éthanol ne devrait pas être affecté par la méthode SWR.

V. Conservation des COV à 10 µg/m³ dans les sacs en Nalophan

Douze sacs en Nalophan ont été remplis du mélange de onze COV en atmosphère sèche dont les concentrations étaient de 10 µg/m³ pour chaque COV. Ce mélange avait été généré par le banc de dilution. Six sacs ont été analysés après 24 h et les six autres après 48 h laissés à l'air ambiant du laboratoire.

Les recouvrements des composés ont été calculés tel que :

$$\text{Recouvrement COV} = \frac{\text{aire du pic du composé après 24 ou 48 h (A8802 + A7604)}}{\text{aire du pic du composé banc (A8802 + A7604)}} \times 100$$

Les résultats sont présentés dans le tableau 48.

Tableau 48. Recouvrement (%) des COV dans le sac en Nalophan après 48 h de stockage

Composés	24 h	48 h
<i>n</i> -Hexane	95 (4)	95 (2)
Dichloroéthane	93 (3)	93 (4)
Trichloroéthylène	NQ	NQ
MiBK	94 (2)	93 (2)
Acétate de butyle	96 (2)	92 (2)
Toluène	94 (1)	94 (2)
Ethylbenzène	92 (2)	90 (2)

() Ecart-type relatif à la moyennes sur les six recouvrements
 NQ Non quantifiable

Quatre COV perçaient et par conséquent ne sont pas présentés dans le tableau 48. Le trichloroéthylène n'est pas quantifiable car la présence du pic X l'empêchait pour les mêmes raisons que celles citées dans le paragraphe IV.2.1.

L'hexane n'a pas percé et présente des recouvrements satisfaisants même après 48 h de stockage. Sur l'ensemble des composés quantifiables, la diminution des taux de recouvrements attendue entre 24 et 48 h n'est pas significative.

En tenant compte de l'incertitude sur les analyses de 11,6 %, il est possible d'affirmer qu'il n'y a pas de perte significative parmi les composés testés au cours d'une période de stockage de 48 h. Sachant que les sacs en film polymère n'ont pas la vocation à être un système de stockage de longue durée pour les échantillons gazeux, les résultats observés sont acceptables.

VI. Conclusion

L'objectif des expériences menées dont les résultats sont exposés dans ce chapitre était de déterminer si la méthode d'élimination de l'humidité par diffusion de la vapeur d'eau à travers les parois des films polymères engendrait des pertes de COV.

Les conclusions diffèrent suivant les concentrations de COV et les sacs utilisés :

- pour des teneurs en COV de 10 ppmv, l'élimination de l'humidité à travers les parois des sacs en Tedlar n'a engendré aucune perte parmi les dix COV testés,
- pour des teneurs en COV de 500 ppbv, l'application de la méthode SWR avec des sacs en Tedlar n'a engendré aucune perte parmi neuf des dix COV testés, le cas particulier étant le méthanol pour qui la quantification n'a pu être effectuée,
- pour des concentrations de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{COV}$, le sac en Tedlar ne permet pas une quantification correcte des composés, à cause de la présence de composés issus de la dégradation de son film qui peuvent être élués les composés à analyser. Pour ces raisons, le sac en Tedlar est à proscrire même pour un simple prélèvement sans élimination de l'humidité à ces concentrations.

- Pour des concentrations de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{COV}$, avec le sac en Nalophan, les prélèvements d'échantillon peuvent être réalisés et être gardés jusqu'à 48 h avec ou sans élimination de l'humidité. L'application de la méthode SWR n'a pas engendré de perte significative de composé non polaire. Pour le cas particulier des composés polaires et/ou solubles dans l'eau, aucune perte significative des alcools n'a été notée. Toutefois, quelques incertitudes demeurent sur l'acétone.

La méthode (SWR) d'élimination de l'eau par diffusion à travers les films, sous réserve de concentrations supérieures à $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans un sac en Tedlar et jusqu'à $10 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{COV}$ dans un sac en Nalophan, permet la quantification fiable des COV non-polaires et de certains COV polaires et très volatils testés dans ces travaux.

*Chapitre V. Approche alternative : Etude
des performances d'un nouvel adsorbant
hydrophobe*

Chapitre V. Approche alternative : étude des performances d'un nouvel adsorbant hydrophobe

Introduction

Une des voies envisagées pour contourner les difficultés que posent l'humidité lors de l'analyse, consistait en la mise au point d'un adsorbant totalement hydrophobe, ce qui actuellement n'existe pas commercialement. En effet, un adsorbant plus hydrophobe que le Tenax TA, aussi efficace et capable de piéger une plus large gamme de COV de C₂-C₁₀, apporterait une solution intéressante. En « éliminant l'eau », ou plutôt en ne la fixant pas lors du prélèvement, le piège du thermo-désorbeur, la colonne chromatographique et le détecteur seront épargnés des complications dues à la présence d'eau et les résultats obtenus seront identiques à ceux obtenus en atmosphère sèche. Des travaux ont été réalisés au laboratoire pour fabriquer des adsorbants hydrophobes à partir de nanostructure de carbone.

I. Caractéristiques des adsorbants composites à base de nanostructures de carbone (NSC)

I.1. Description des adsorbants NSC

Il s'agit d'adsorbants composés de nanostructures de carbone (NSC), qui ont été élaborés et caractérisés dans notre laboratoire dans le cadre du projet ACI (ACI, 2005) qui a été à l'origine de la thèse de Laetitia Majoli (Majoli, 2005) dont le sujet était la mise au point de nouveaux adsorbants.

Ces nouveaux adsorbants devaient posséder les propriétés les suivantes :

- surface spécifique importante,
- caractère hydrophobe,
- structure cristalline parfaite,
- haute résistance mécanique et thermique,
- facilité de régénération.

Une surface spécifique élevée et un caractère hydrophobe confèrent de hautes capacités d'adsorption pour des COV hydrophobes, une cristallinité parfaite des agrégats de carbone nano- et micrométriques réduit le nombre de sites polaires de surface, ce qui empêche l'adsorption d'eau et favorise une régénération thermique (Majoli *et al.*, 2006).

Toutefois, il existe une limite physique en matière de non-rétention d'eau : la condensation capillaire, qu'il est toujours possible d'obtenir dans certaines conditions.

I.2. Elaboration des adsorbants NSC

Les NSC ont été synthétisés par la méthode de pyrolyse catalytique (Chemical Vapor Deposition – Catalytic Pyrolysis) sur de l'alumine activée sur laquelle des métaux de transition (fer, nickel, cobalt seul ou en combinaison) ont été fixés.

L'alumine activée γ -Al₂O₃ est imprégnée d'une solution de sel de nitrate de nickel ou de fer, d'une solution de sels d'acétate de cobalt ou un mélange avec une solution de sels d'acétate de nickel et de fer ou de cobalt et de fer. Après cette étape d'imprégnation, suivent les étapes de séchage et de calcination. Il s'ensuit l'étape de croissance des NSC entre 550 et 850 °C pendant 15 à 90 minutes. La réaction se produit dans un mélange de gaz N₂, H₂ et C₂H₂ dont la présence d'hydrogène réduit in situ les précurseurs catalytiques d'oxydes métalliques, en métaux. Les NSC croissent à partir des sites créés par les espèces métalliques imprégnées sur le support.

Des images de NSC obtenues au microscope à balayage électronique (MEB) sont présentées figure 37.

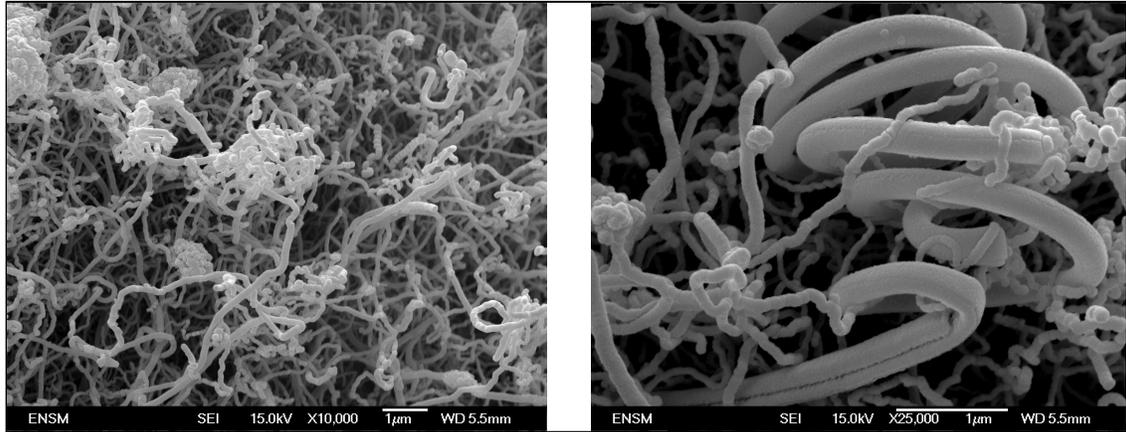


Figure 37. Image de la NSC $Fe_aO_b-Ni_cO_d$ au MEB grossissement x 10000 (à gauche), x 25000 (à droite)

I.3. Caractérisation des adsorbants NSC

I.3.1. Caractérisation par diverses techniques

La stabilité thermique des adsorbants composés de NSC a été étudiée par analyse thermique différentielle (DTA) en air ambiant, il n'y a pas eu de dégradation thermique constatée pour des oxydes bimétalliques jusqu'à 300 °C.

Le développement de structures graphite a été vérifié par diffraction des rayons X (XRD).

La structure interne des NSC a été observée par microscopie électronique à transmission (TEM) et a montré que les filaments de carbone possédaient un canal interne et des parois externes construites par superposition de plans de graphite.

Tous les résultats de ces analyses ont été publiés (Majoli et al., 2006).

I.3.2. Propriété hydrophobe des adsorbants NSC

L'affinité des NSC pour l'eau a été évaluée grâce à un test dit « méthode des pertes au feu ».

Cette méthode consiste à comparer la masse de l'échantillon saturé d'eau, M_s , avec la masse de cet échantillon après séchage 3 heures à 120°C, M_d . La différence de masse, exprimée en pourcentage correspond à l'affinité pour l'eau de cet échantillon, CH , tel que :

$$CH = \frac{M_s - M_d}{M_d} \times 100$$

Ces tests ont montré que les échantillons possédaient un caractère hydrophobe supérieur à 99,9 %.

II. Matériels et Méthodes

II.1. Première série de tests A et B

II.1.1. Composition des cartouches

Dans un premier temps, sept adsorbants NSC différant soit en nature, soit en méthode de fabrication (variations de température ou durée d'une étape de fabrication), ont été étudiés.

Dans des cartouches en verre (afin de pouvoir apprécier des variations éventuelles de leurs aspects) de marque Perkin-Elmer, environ 200 mg de chaque NSC ont été pesés, l'adsorbant était maintenu en place dans la cartouche par de la laine de verre.

Deux cartouches de chaque NSC ont été conçues. La composition des cartouches est donnée dans le tableau 49.

Tableau 49. Composition des cartouches en verre

N° tube	Masse (mg)	Nature de l'adsorbant	granulométrie
Y9405	200,9	NSC	0,5-0,8 mm 20/35 Mesh
X11973	200	$Ni_cO_fCo_gO_h/Al_2O_3$	
X 11858	200,4	NSC	
Y 08342	200,8	$Fe_kO_l-Co_mO_n/Al_2O_3$	
Y 09430	200,4	NSC	
X 06793	199,7	Fe_xO_y/Al_2O_3	
Y 08244	199,7	NSC	
X 03518	200	$Fe_aO_b-Ni_cO_d/Al_2O_3$	
X 11860	200,1	NSC	
X 03750	200,2	$Fe_aO_b-Ni_cO_d'/Al_2O_3$	
X 11854	200	NSC	
X11978	200,3	$Fe_kO_l-Co_mO_n'/Al_2O_3$	
X 17899	199,5	NSC	
X 11728	200	Ni_pO_q/Al_2O_3	
Y 9550	200	Tenax TA	0,178-0,251 mm
Y 4591	200		60/80 Mesh

II.1.2. Description des tests A et B

Ces cartouches ont subi quelques tests au préalable, notamment pour établir la meilleure température, durée de désorption et de régénération. La température de régénération variait entre 230 et 300 °C, la température de désorption entre 225 et 280 °C pendant 5 à 10 min.

Avant les premiers tests quantitatifs, chaque cartouche de NSC avait subi environ une dizaine de cycles adsorption/désorption.

Test A

Les paramètres de ces deux premiers tests quantitatifs sont donnés dans le tableau 50. Le banc de dilution génère une atmosphère humide contenant huit COV : méthanol, acétone, hexane, trichloroéthylène, méthyl isobuthyl cétone, toluène, acétate de butyle, éthylbenzène à 100 ppbv pour chaque COV. Cette expérience a été reproduite deux fois. Lors de la deuxième expérience, test A2, les cartouches ont été désorbées deux fois et certaines d'entre elles avaient des cartouches de garde.

Tableau 50. Paramètres des tests A

Caractéristiques du mélange adsorbé	
Mélange adsorbé	8 COV à 100 ppbv par COV
Volume de prélèvement	300 mL (3 min à 100 mL/min)
Humidité relative du mélange	~60 %
Paramètres de désorption	
Température de désorption	230 °C
Durée de désorption	5 min

Test B

Après sélection des meilleures cartouches de NSC, deux autres tests quantitatifs ont été effectués, avec les huit mêmes COV mais à 500 ppbv pour chaque COV. Cette expérience a été menée deux fois. Les cartouches ont été désorbées deux fois et chacune des cartouches avait une cartouche de garde. Les paramètres de ces expériences sont donnés dans le tableau 51.

Tableau 51. Paramètres des tests B

Caractéristiques de l'air adsorbé	
Air adsorbé contenant	8 COV à 500 ppbv par COV
Volume de prélèvement	300 mL (3 min à 100 mL/min)
Humidité relative de l'air du mélange	~60 %
Paramètres de désorption	
Température de désorption	280 °C
Durée de désorption	10 min

II.2. Deuxième série de tests

II.2.1. Composition des cartouches

Pour la suite des études sur les NSC, les cartouches utilisées sont listées dans le tableau 52. Les cartouches sont en inox, l'adsorbant est maintenu par des tamis en inox en un ressort, comme expliqué dans le chapitre II paragraphe IV.1.1. Les conditions de désorption ont été fixées à 280 °C pendant 10 min et pour la régénération à 300 °C pendant 30 min pour tous les adsorbants (les conditions d'analyse sont décrites dans le tableau 28).

Tableau 52. Composition des cartouches en inox de la deuxième série de tests

N° tube	Masse mg	Nature de l'adsorbant	granulométrie
A 7296	299,5	Fe _x O _y / Al ₂ O ₃	0,25-0,5 mm 35/60 Mesh
A 7451	300,1		
A 7299	300,3		
A 8864	300,1	Fe _a O _b -Ni _c O _d / Al ₂ O ₃	0,39-0,85 mm 20/45 Mesh
A 8082	299,4	Carboxen 569	0,178-0,251 mm 60/80 Mesh
A 7450	302,4	Carbosieve S-III	0,422-0,85 mm 20/40 Mesh
A 7360	299,1		
A 8802	299,8	Tenax TA	0,422-0,85 mm 20/40 Mesh
A 7515	299,4		
A 8385	300,5	Carbotrap C	0,422-0,85 mm 20/40 Mesh
A 8781	300,7		
A 7940	300,4		
A 7568	300,1	Carbotrap	

II.2.2. Description de la deuxième série de tests

Une matrice simplifiée de deux COV, acétone et *n*-hexane, a été générée par le banc de dilution, à une teneur de 500 ppbv chaque COV et différentes humidités relatives. Le volume de prélèvement était de 300 mL. Deux prélèvements avec chaque cartouche ont été effectués, pour trois humidités relatives, HR < 5 %, HR ~65 %, HR > 90 %, à une température de 19 °C. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec les deux cartouches de Tenax TA citées dans le tableau 52.

III. Résultats et discussion

III.1. Etudes préliminaires, détermination des volumes de percée

Dans ses travaux de thèse, Aurélie Rouvière (Rouvière, 2006) a effectué quelques tests sur ces adsorbants NSC, dont la détermination des volumes de percée pour certains composés. Dans ces travaux, les volumes de percée ont été comparés aux volumes de percée de ces mêmes composés avec le Tenax TA. Les résultats obtenus par Aurélie Rouvière sont présentés dans le tableau 53.

Les tests ont été réalisés à des teneurs de l'ordre de la ppm pour chaque composé.

Les NSC sont nommées par les oxydes métalliques qui les constituent.

Dans l'ensemble, les adsorbants NSC ont des volumes de percée plus importants que le Tenax TA.

Tableau 53. Volumes de percée des adsorbants NSC en L/g d'adsorbant (Rouvière, 2006)

Composés	Tenax TA	Fe _x O _y	Fe _k O _l - Co _m O _n	Fe _k O _l - Co _m O _n '	Ni _c O _f . Co _g O _h	Fe _a O _b - Ni _c O _d	Fe _a O _b - Ni _c O _d '	Ni _p O _q
Toluène	4,25	56,0	14,0	10,5	<3,5	<50	<3,5	14,0
Ethylbenzène	5,0	56,0	21,0	7,0	<3,5	<50	3,5	21,0
Hexane	1,5	24,5	<3,5	<3,5	-	3,5	-	3,5
Trichloroéthylène	2,5	23,0	<3,5	10,5	3,5	49,0	3,5	<3,5
Tétrachloroéthylène	3,0	35	12,5	10,5	3,5	49,0	3,5	14,0
Xylène	6,0	55	24,5	-	<3,5	<50	<10	21,0
Octane	2,5	52,5	26,0	14,0	3,5	-	3,5	24,5
α-pinène	4,0	54,5	10,5	10,5	3,5	59,5	3,5	14,0
Limonène	>100	>85	31,5	24,5	3,5	70	3,5	14,0
Octène	2,5	53,0	31,5	14,0	3,5	-	3,5	24,5

Les composés toluène, éthylbenzène, hexane et trichloroéthylène pour lesquels les volumes de percée ont été déterminés avec les adsorbants NSC, font partie de notre étude.

D'après les volumes de percée mesurés par Aurélie Rouvière et étant données les concentrations auxquelles nous travaillons (entre 100 et 500 ppbv), les volumes de percées des adsorbants NSC ne devraient pas être atteints pour ces composés.

III.2. Résultats des Tests des adsorbants NSC avec huit COV

III.2.1. Test A1

Dans les conditions décrites dans le paragraphe II.1.2., les performances de quatorze cartouches de NSC ont été comparées à trois cartouches de Tenax TA. La moyenne des aires obtenues pour chaque composé par ces deux cartouches de Tenax TA, a servi de référence pour quantifier le recouvrement des composés avec les cartouches de NSC, le calcul suivant a été effectué :

$$\text{Recouvrement COV} = 2 \frac{\text{Aire du pic cartouche NSC}}{\text{Aire du pic cartouches tenax (Y9550 + Y4591)}} \times 100$$

Les tableaux 54 et 55 exposent les recouvrements obtenus. Il faut noter que le méthanol perçait avec les cartouches Tenax TA, donc la quantification n'était pas possible. Les recouvrements de méthanol présentés dans les tableaux informent sur les capacités des NSC à retenir plus ou moins de méthanol que le Tenax TA, sans plus de précision.

Tableau 54. Recouvrement (%) des huit COV avec les cartouches d'adsorbant NSC, test A1

NSC Composés/ n° tube	Ni _c O _f -Co _g O _h		Fe _k O _l -Co _m O _n		Fe _k O _l -Co _m O _n '	
	9405	11973	11978	11854	11858	8342
Méthanol	337	147	216	136	201	0
Acétone	52	68	54	39	51	20
n-Hexane	55	53	70	54	41	28
TCE	73	49	64	38	32	21
MiBK	39	30	60	48	46	37
Toluène	50	37	101	94	86	68
Acétate de Butyle	24	19	20	33	50	39
Ethylbenzène	44	31	103	94	95	80

Tableau 55. Recouvrement (%) des huit COV avec les cartouches de NSC, test A1

NSC Composés/ cartouche	Fe _x O _y		Fe _a O _b -Ni _c O _d		Fe _a O _b -Ni _c O _d '		Ni _p O _q	
	9430	6793	8244	3518	11860	3750	11728	17899
Méthanol	212	51	257	397	352	226	++	369
Acétone	44	7	85	75	+	60	78	101
<i>n</i> -Hexane	104	22	86	90	53	72	72	42
TCE	104	19	88	109	52	72	81	41
MiBK	93	28	62	92	45	56	70	95
Toluène	+	+	80	103	47	87	91	66
Acétate de Butyle	53	26	29	56	31	19	33	43
Ethylbenzène	109	71	68	83	46	86	95	69

+ Quantification supérieure à 100 %, impliquant qu'un autre composé éluait avec le composé recherché.

++ Composé non quantifiable

Cette première expérience montrait que deux cartouches remplies du même adsorbant ne possédaient pas toujours les mêmes propriétés de fixation des COV, seules les cartouches de Fe_kO_l-Co_mO_n et Ni_cO_f-Co_gO_h semblaient montrer des résultats répétables d'une cartouche à l'autre. Il est probable que la différence entre les deux cartouches était due à une différence de tassement de l'adsorbant dans la cartouche. Pour l'analyse quantitative de chaque composé, le méthanol perçant avec le Tenax TA, des recouvrements supérieurs à 100 % ont été observés pour beaucoup de NSC. L'acétate de butyle, le MiBK et l'acétone, c'est-à-dire, les composés comportant un groupe carbonyles, n'ont été que peu restitués par les NSC. Quant au TCE, ses résultats étaient très disparates. La NSC Ni_cO_f-Co_gO_h présentait les plus faibles taux de recouvrements pour l'ensemble des composés.

D'une manière générale, les chromatogrammes obtenus par l'analyse des cartouches NSC n'étaient pas aussi « nets » que ceux obtenus avec l'adsorbant Tenax TA : pics mal formés, pics de composés n'appartenant pas au mélange. La figure 38, présente deux chromatogrammes obtenus par le même mélange mais avec deux adsorbants différents : Tenax TA et la NSC Fe_kO_l-Co_mO_n. Avec la cartouche Tenax TA, le méthanol est presque invisible, mais les autres pics sont mieux définis.

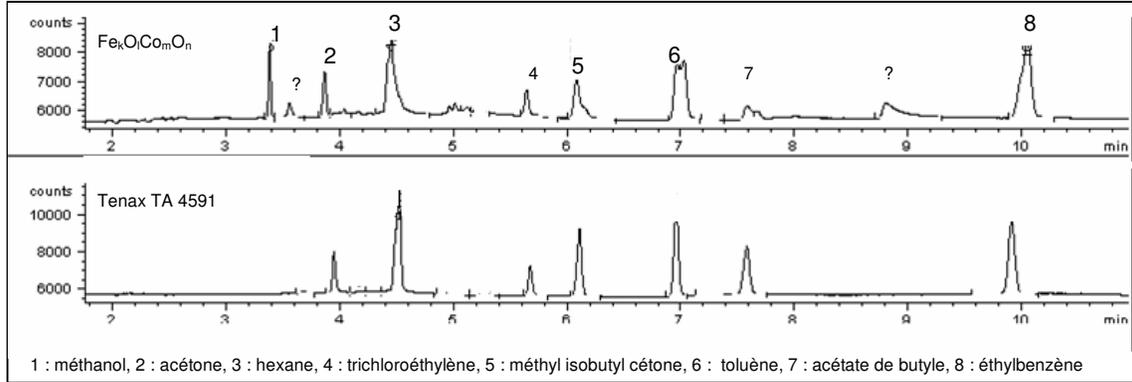


Figure 38. Chromatogrammes obtenus par une cartouche de NSC et une cartouche Tenax TA

Afin de s'assurer que les cartouches de NSC présentant les résultats les plus faibles, $Ni_cO_f-Co_gO_h$, Fe_xO_y (6793) ne perçaient pas, une cartouche de garde en Tenax TA leur a été ajoutée. De plus, pour s'assurer que tous les composés ont bien été désorbés une seconde désorption a été effectuée.

III.2.2. Test A2

Les résultats de cette seconde expérience incluent une seconde désorption de la cartouche principale, la cartouche de garde et la somme de ces recouvrements. Les taux de recouvrements pour chaque composé ont été calculés comme suit et sont présentés dans les tableaux 56, 57 et 58 :

$$\text{Recouvrement COV} = 2 \frac{\text{Aire du pic cartouche NSC}}{\text{Aire du pic cartouches tenax (Y9550 + Y4591)}} \times 100$$

Les recouvrements sont toujours exprimés par rapport à la moyenne des aires obtenues avec les cartouches de Tenax TA pour chaque COV.

Tableau 56. Recouvrement (%) des huit COV, test A2

NSC	Ni _e O _f -Co _g O _h						Fe _k O _l -Co _m O _n					
	9405*			11973*			11978			11854		
Composés	1 ^{ère}	2 ^e	total	1 ^{ère}	2 ^e	total	1 ^{ère}	2 ^e	total	1 ^{ère}	2 ^e	total
Méthanol	209	88	297	55 [28]	34	117	87	37	124	141	46	187
Acétone	+	10	+	40 [10]	7	57	73	0	73	97	7	114
<i>n</i> -Hexane	105 [13]	0	118	47 [11]	0	58	72	0	72	71	17	88
TCE	102	0	102	34	0	34	68	0	68	78	0	78
MiBK	98	0	98	47	0	47	56	0	56	54	0	54
Toluène	+	10	+	94 [5]	6	105	83	5	88	67	34	101
Acétate de Butyle	58	0	58	39	0	39	13	0	13	54	0	54
Ethylbenzène	96	10	106	90	12	102	66	7	73	59	39	98

*Cartouche dotée d'une cartouche de garde, les recouvrements sont exprimés entre crochets
 + Quantification supérieure à 100 %, qui implique qu'un autre composé éluait avec le composé
 La colonne « total » fait la somme des recouvrements obtenus en première, seconde désorption et cartouche de garde.

Tableau 57. Recouvrement (%) des huit COV, test A2

NSC	Fe _k O _l -Co _m O _n '						Fe _x O _y					
	11858			8342			9430			6793*		
Composés	1 ^{ère}	2 ^e	total	1 ^{ère}	2 ^e	total	1 ^{ère}	2 ^e	total	1 ^{ère}	2 ^e	total
Méthanol	49	33	82	34	0	34	248	76	324	55 [+]	32	+
Acétone	46	0	46	42	0	42	105	0	105	0 [100]	0	100
<i>n</i> -Hexane	71	0	71	60	0	60	108	0	108	0 [104]	0	104
TCE	77	0	77	43	0	43	108	0	108	0 [102]	0	102
MiBK	67	0	67	61	0	61	104	0	104	0 [85]	0	85
Toluène	97	0	97	95	0	95	+	10	+	33 [95]	10	+
Acétate de Butyle	64	0	64	64	0	64	65	0	65	0 [52]	0	52
Ethylbenzène	95	15	110	104	9	113	93	14	107	17 [77]	0	94

*Cartouche dotée d'une cartouche de garde, les recouvrements sont exprimés entre crochets
 + Quantification supérieure à 100 %, qui implique qu'un autre composé éluait avec le composé

Tableau 58. Recouvrement (%) des huit COV, test A2

NSC	Fe _a O _b -Ni _c O _d						Fe _a O _b -Ni _c O _d '						Ni _p O _q					
	8244			3518			11860			3750			11728			17899		
Désorption	1 ^{re}	2 ^e	tot.	1 ^{re}	2 ^e	tot.	1 ^{re}	2 ^e	tot.	1 ^{re}	2 ^e	tot.	1 ^{re}	2 ^e	tot.	1 ^{re}	2 ^e	tot.
Méthanol	151	57	208	235	50	285	197	52	249	110	58	168	575	441	+	136	59	195
Acétone	84	9	93	82	7	89	110	67	117	75	0	75	74	100	174	54	19	73
n-Hexane	96	0	96	87	5	93	45	25	70	71	5	76	40	55	95	39	23	62
TCE	102	0	102	101	0	101	69	19	88	84	0	84	57	30	87	34	0	34
MiBK	91	0	91	75	0	75	32	9	41	46	0	46	34	0	34	32	0	32
Toluène	89	16	105	100	13	113	25	50	75	59	0	59	36	66	102	37	36	73
Acét. Butyle	38	0	38	55	0	55	23	0	23	40	0	40	31	0	31	27	0	27
Ethylbenz.	77	22	99	88	21	109	19	59	78	46	0	46	33	64	97	31	38	69

+ Quantification supérieure à 100 %, qui implique qu'un autre composé éluait avec le composé

Premièrement, les résultats obtenus lors de cette série n'étaient pas similaires à ceux obtenus précédemment. Mis à part pour la NSC Fe_kO_l-Co_mO_n', qui connaissait des résultats cohérents d'une cartouche à l'autre et répétables d'une expérience à l'autre. Ainsi, les faibles recouvrements acquis par certaines cartouches, qui nous avaient fait opter pour l'addition d'une cartouche de garde n'était plus justifié au regard de ces nouveaux résultats, comme pour la cartouche 9405.

Deuxièmement, la seconde désorption effectuée a montré que les mauvais recouvrements de l'acétate de butyle et des autres composés carbonyles n'étaient pas dus à un problème de désorption ou de percée. Une hypothèse pourrait être que des sites actifs métalliques NSC pourraient engendrer une oxydation catalytique des carbonyles et en particulier de l'acétate de butyle. Cependant, les analyses ayant été effectuées avec un GC-FID, il n'a pas été possible de confirmer cette hypothèse. La seconde désorption laisse apparaître aussi des difficultés pour l'ensemble des NSC à désorber en une fois le toluène et l'éthylbenzène, cela peut être dû à une température et/ou un temps de désorption trop faibles.

Comme précédemment, le méthanol perçant avec la cartouche de Tenax TA de référence, il était difficile de quantifier celui-ci. En fait, rien ne pouvait être conclu si le taux de recouvrement pour les adsorbants NSC était supérieur à 100 %, par contre s'il était inférieur, la quantification était très mauvaise. Toutefois, lors de la seconde désorption, d'importants taux de recouvrement « méthanol » étaient toujours observés, il s'agissait clairement d'un composé n'appartenant pas au mélange mais à l'adsorbant NSC.

Ni_kO_r-Co_zO_n

La cartouche 9405, dont la cartouche de garde était quasiment vierge hormis un pic à un temps de rétention correspondant à l'hexane, a fourni des résultats assez satisfaisants pour la majeure partie des composés. Par contre l'acétone coéluait avec un composé n'appartenant pas au mélange initial (résultats > 100 %). Cependant, étant donné l'anormalité du taux de recouvrement, très supérieur à 100 %, cela impliquerait qu'un autre composé co-éluait avec l'hexane et perçait la cartouche de NSC. Il s'est produit le même phénomène avec la cartouche 11973 de la même NSC. Par ailleurs, la cartouche 11973, connaissait des résultats peu satisfaisants comparés à la cartouche 9405. Or, la cartouche de garde ne contenait pas de quantités de composés suffisantes pour affirmer que la percée de certains composés était la seule explication. Le TCE et le MiBK ne perçaient pas et n'ont pas été retrouvés lors de la seconde désorption de la cartouche.

Fe_kO_r-Co_mO_n

Les résultats des deux cartouches sont assez proches et médiocre dans l'ensemble. Cependant, la cartouche 11 854 a rencontré plus de difficulté à la première désorption avec plus de 30 % de toluène et éthylbenzène à la seconde désorption et 17 % pour l'hexane. Cette même cartouche a présenté de meilleurs recouvrements pour le méthanol et l'acétone.

Fe_kO_r-Co_mO_n'

La NSC Fe_kO_r-Co_mO_n présentait les résultats les plus répétables d'une cartouche à l'autre et d'une manipulation sur l'autre, mais pas satisfaisants pour autant. Cette NSC a montré les mêmes problèmes que les autres NSC pour la désorption de l'acétate de butyle. Les recouvrements en dehors du toluène et de l'éthylbenzène sont faibles.

Fe_xO_y

Les analyses des deux échantillonnages effectués sur les cartouches contenant cette même NSC ont donné des résultats très différents. L'une (9430) présentant des recouvrements très satisfaisants et l'autre (6793) n'ayant quasiment rien retenu. Par contre, la cartouche de garde placée en aval de la cartouche 6793 a adsorbé tous les composés. La différence entre ces cartouches est soit due au tassement de l'adsorbant dans la cartouche soit à un manque d'homogénéité de l'adsorbant introduit dans les cartouches.

Fe_aO_b-Ni_cO_d

Les recouvrements étaient dans l'ensemble satisfaisants, légèrement meilleurs que lors du test précédent. Les deux cartouches n'ont pas montré le même comportement vis-à-vis des composés. La cartouche 3518 semblait montrer une meilleure efficacité sur les deux tests.

Fe_aO_b-Ni_cO_d'

Les deux cartouches de cette NSC ont montré des recouvrements encore plus médiocres lors de ce test. La cartouche 11860 a présenté de sérieux problèmes de désorption, avec encore de nombreux composés présents lors de la seconde désorption, y compris l'acétone dont la somme des recouvrements en première et seconde désorption donne 177 %. Ainsi, cette NSC relarguait un composé qui coéluait avec l'acétone, ce phénomène pouvait être constaté dans le tableau 58.

Ni_pO_q

La cartouche 11728 a connu des difficultés de recouvrement, lors de ce test, qu'elle n'avait pas rencontré lors du premier test dont les résultats étaient plus satisfaisants. Néanmoins, le méthanol n'était toujours pas quantifiable dû à un pic très intense ayant le même temps de rétention. Dans ce deuxième test, la somme des recouvrements obtenus en première et seconde désorption approchait les 100 %, pour quatre composés. Quant à la cartouche 17899, elle a montré des résultats encore plus faibles lors de cette expérience, en revanche, avec moins de quantités de composés présents en seconde désorption que pour la cartouche 11728.

Afin d'alléger les manipulations, les cartouches ayant présenté les meilleurs recouvrements de chaque NSC ont été utilisées pour d'autres études, Fe_aO_b-Ni_cO_d' mis à part, étant donné les médiocres résultats obtenus avec cet adsorbant. Les teneurs ont été augmentées de 100 à 500 ppbv par COV de façon à améliorer la qualité du signal et donc la quantification des composés.

III.2.3. Test B

La température et le temps de désorption ont été augmentés (voir paragraphe II.1.2). Les résultats exposés dans les tableaux 59 et 60 sont les moyennes des deux expériences et ont pour référence les recouvrements obtenus avec la cartouche Tenax TA, sachant que celle-ci a été désorbée deux fois et qu'elle possédait une cartouche de garde. Sans surprise, les COV n'ont pas percé sur la cartouche Tenax TA et sa cartouche de garde à l'exception du méthanol et ont été correctement désorbés lors de la première désorption.

Tableau 59. Recouvrement (%) des meilleures cartouches de NSC, Test B

NSC	Fe _x O _y			Fe _a O _b -Ni _c O _d					
	9430			8244			3518		
Désorption	1 ^{ère}	2 ^e	total	1 ^{ère}	2 ^e	total	1 ^{ère}	2 ^e	total
Méthanol	455	129	584	545	249	794	738	247	985
Acétone	101	6	107	95	15	110	102	13	115
<i>n</i> -Hexane	105	0	105	80	0	80	+	22	+
TCE	103	0	103	84	0	84	+	0	+
MiBK	107	0	107	64	0	65	89	0	89
Toluène	96	0	96	70	0	70	94	34	128
Acétate de Butyle	68	0	68	35	0	35	46	0	46
Ethylbenzène	75	0	75	72	14	86	72	36	108

+ Quantification supérieure à 100 %

Tableau 60. Recouvrement (%) des meilleures cartouches de NSC, Test B

NSC	Ni _p O _q			Fe _k O _l -Co _m O _n '			Ni _c O _f -Co _g O _h		
	11728			11858			9405		
Désorption	1 ^{ère}	2 ^e	total	1 ^{ère}	2 ^e	total	1 ^{ère}	2 ^e	total
Méthanol	700	253	953	195	237	342	527	144	671
Acétone	70	39	109	95	11	106	80	18	98
<i>n</i> -Hexane	34	62	96	78	+	+	40	72	112
TCE	75	7	82	90	14	104	54	7	61
MiBK	45	0	45	64	10	74	32	0	32
Toluène	40	65	105	45	59	104	23	79	102
Acétate de Butyle	28	16	44	51	0	51	22	0	22
Ethylbenzène	33	58	91	33	70	103	15	69	84

+ Quantification supérieure à 100 %

Dans cette expérience, toutes les cartouches avaient une cartouche de garde, pour chaque NSC, aucune ne présentait des chromatogrammes permettant de conclure à une percée des composés. Par conséquent, la faiblesse de certains taux ne peut être expliquée par la percée des composés. Le cas du méthanol est particulier, car il perçait avec la cartouche de référence Tenax TA, donc il n'était pas étonnant que des recouvrements supérieurs à 100 % aient été obtenus avec les NSC. Toutefois, les blancs de certains NSC présentaient des pics et autres formations montrant la présence de composés dans la zone correspondant au méthanol et acétone, donc il n'était pas évident de confirmer que les pics comptabilisés en méthanol en première et seconde désorption étaient uniquement issus du mélange.

Le $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{-Co}_m\text{O}_n$ qui présentait de bons résultats a été très médiocre durant cette expérience, notamment dû à d'importantes quantités de composés en seconde désorption.

L'augmentation de température à 280 °C n'a apparemment pas favorisé la désorption complète de l'éthylbenzène et du toluène dès la première désorption.

Faire une moyenne de deux expériences quand des résultats ont assez aussi peu réguliers et répétables est certes discutable, cependant, cela permet de mettre en avant les NSC les plus performants. Durant cette expérience, les NSC Fe_xO_y et $\text{Fe}_a\text{O}_b\text{-Ni}_c\text{O}_d$ se sont démarquées par leurs recouvrements relativement satisfaisants et surtout par leur faible quantité de composés en seconde désorption pour les cartouches 9430 et 8244.

Par contre, il est difficile d'expliquer ce que sont devenus les huit COV du mélange prélevés sur la cartouche de $\text{Ni}_c\text{O}_f\text{-Co}_g\text{O}_h$, par exemple. L'éthylbenzène, le toluène et l'hexane se retrouvaient en seconde désorption, alors que le MiBK, TCE, tout comme l'acétate de butyle ne se retrouvaient ni sur la cartouche garde ni sur la cartouche principale. S'agit-il d'une adsorption définitive, ou d'une réaction ?

Au vu de ces derniers résultats, les NSC Fe_xO_y et $\text{Fe}_a\text{O}_b\text{-Ni}_c\text{O}_d$ ont été choisis pour faire des études plus approfondies, avec un tamisage plus serré pour éviter les problèmes de tassement de l'adsorbant dans la cartouche. L'acétone et l'hexane ont été choisis pour concentrer l'étude de ces NSC sur les composés les plus volatils étant donné que les composés tels que le toluène et l'éthylbenzène semblaient présenter des difficultés de désorption et que l'intérêt des NSC est d'apporter un complément par rapport au Tenax TA.

III.3. Test sur Fe_xO_y et $\text{Fe}_a\text{O}_b\text{-Ni}_c\text{O}_d$ avec un mélange acétone/hexane

Dans un premier temps, même si la vocation première de ces NSC était l'application pour des prélèvements en milieu humide, il était important de vérifier leur capacité d'échantillonnage en milieu sec.

Une cartouche de Tenax TA a servi de référence pour les recouvrements exprimés dans le tableau 61.

Les taux de recouvrement de l'hexane obtenus avec les NSC sont remarquables puisqu'ils sont supérieurs à 100 %, alors que la cartouche de Tenax TA de référence ne perçait pas.

Tableau 61. Recouvrement (%) des adsorbants en fonction de l'humidité du mélange

Adsorbant Désorption	Fe _a O _b -Ni _c O _d			Fe _x O _y			Carbosieve S-III		
	1 ^{ère}	ET	2 ^c	1 ^{ère}	ET	2 ^c	1 ^{ère}	ET	2 ^c
HR < 5 %									
Acétone	97	7	2	103	9	6	84	13	4
<i>n</i> -Hexane	119	8	0	111	14	2	54	37	3
HR = 65 %									
Acétone	88	25	2	88	7	3	35	35	3
<i>n</i> -Hexane	84	12	0	75	23	1	14	41	6
HR > 90 %									
Acétone	30	23	2	41	30	4	6	12	4
<i>n</i> -Hexane	18	15	37	59	15	12	0	0	14

ET : écart-type relatif en % calculé sur deux tubes pour deux expériences, soit quatre données

Au vu de ces résultats, il apparaît que la modification de la granulométrie a permis un tassement plus régulier dans les cartouches et par conséquent, une meilleure répétabilité des deux cartouches contenant la même NSC et d'une expérience à l'autre, pour des humidités relatives jusqu'à 65 %. Ce phénomène est caractérisé par un écart-type satisfaisant pour les expériences réalisées à une humidité relative inférieure à 5 %. Les recouvrements obtenus avec les NSC à RH < 5 % sont très satisfaisants, supérieurs à ceux obtenus avec les cartouches de Carboxen 569 (les recouvrements ne sont pas présentés sur le tableau 61) et de Carbosieve S-III. Le Carbosieve S-III semble percer avec l'hexane.

A 90 % d'humidité relative, les adsorbants NSC ont très peu piégé les composés.

La raison envisagée pour expliquer que les adsorbants NSC supposés hydrophobes étaient finalement très affectés par l'humidité est que les tests déterminants le caractère hydrophobe des adsorbants NSC ont été effectués avant le broyage en vu du tamisage. Il est donc fort probable que l'étape du broyage puisse casser une partie des nanostructures, et qu'alors la surface alumine (hydrophile) puisse apparaître et faire perdre aux adsorbants leur caractère hydrophobe.

Il est remarquable qu'à une humidité relative de 65 %, équivalente aux expériences précédentes, les recouvrements obtenus avec les NSC sont nettement inférieurs à ceux obtenus précédemment. Il est possible que le changement de granulométrie ait affecté les propriétés des NSC et/ou favorisé le phénomène de condensation capillaire.

IV. Conclusion

D'une part, le changement de granulométrie a apporté la régularité attendue entre les cartouches de même composition et d'une expérience à l'autre, cependant cette étape a peut-être modifié les propriétés hydrophobes des NSC, en les rendant plus hydrophiles.

D'autre part, au vu de l'ensemble des résultats des expériences menées, il reste beaucoup de questions sans réponses. Lorsque les composés ne se retrouvaient ni sur la cartouche de NSC ni sur la cartouche de garde, où étaient-ils passés ? Quels sont ces composés qui coéluait avec les composés de notre mélange et qui engendraient des recouvrements supérieurs à 100 % ? Pour lever cette interrogation un thermo-désorbeur couplé à un chromatographe à spectromètre de masse (GC-MS) aurait été nécessaire.

L'hypothèse d'une oxydation catalysée, des composés carbonyles, par des dépôts métalliques semble se confirmer. En effet, comme le montre les photographies de la figure 39, prises au microscope à balayage électronique en électron rétrodiffusé, les agrégats métalliques sont détachés de la surface du support et constituent les embouts des filaments des NSC, offrant ainsi des sites actifs à fort pouvoir catalytique.

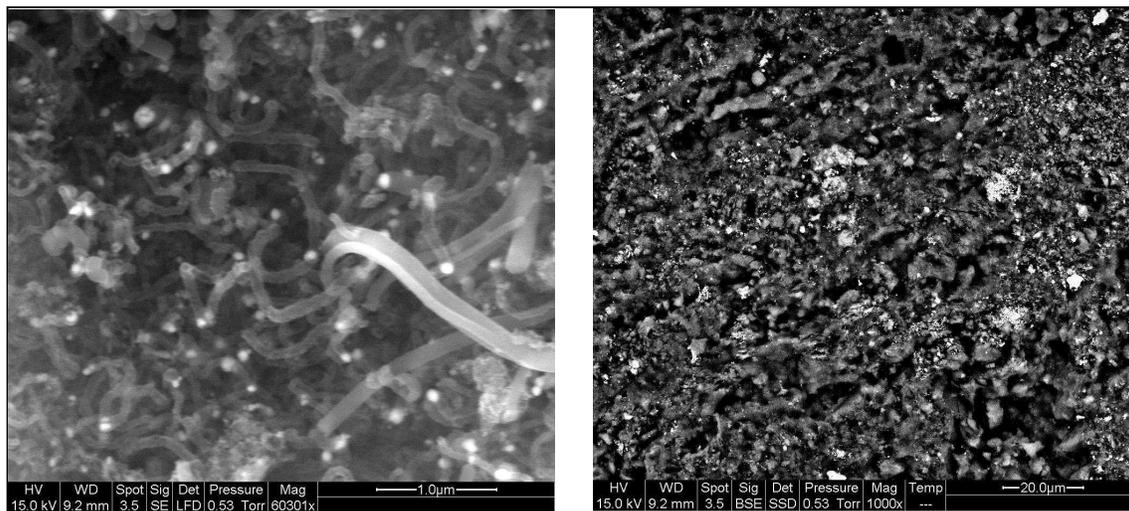


Figure 39. Image de NSC par MEB : NSC ayant pour précurseur le fer (à gauche), précurseur nickel (à droite).

V. Perspectives

Afin de conserver les propriétés hydrophobes des NSC, plusieurs modifications dans l'élaboration des adsorbants sont nécessaires :

- réviser la méthode actuelle d'élaboration des précurseurs catalytiques afin de diminuer l'effet de « décrochage » des agrégats métalliques de la surface,
- commencer par broyer le support d'alumine activée puis ensuite greffer les nanostructures.

Avec ces nouveaux adsorbants, il faudra recommencer des séries de test en milieu sec puis humide et idéalement avec un couplage TD-GC-MS pour identifier les pics inconnus et s'assurer de l'identification correcte des composés étudiés.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse était la mise au point d'une méthode de prélèvement des COV en milieu humide.

Les étapes pour atteindre cet objectif ont été :

- la mise en avant des propriétés de diffusion de l'humidité des films Tedlar et Nalophan qui composent les sacs d'échantillonnage,
- l'établissement des facteurs favorisant la diffusion de l'humidité à travers les parois de ces sacs : un gradient d'humidité important entre l'intérieur et l'extérieur du sac, une température ambiante et un rapport surface/volume du sac élevés,
- la vérification que cette méthode de diffusion de l'humidité n'engendre pas de perte de COV à différentes concentrations (de 50000 à 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

La méthode développée au cours de cette thèse et baptisée SWR (Sample Water Removal) consiste à assécher les échantillons de COV en faisant diffuser l'humidité à travers les parois du sac d'échantillonnage. La méthode SWR avec des sacs en film Tedlar a permis d'éliminer l'humidité des échantillons de COV de 10 ppmv à 500 ppbv sans perdre de composés. Pour des concentrations plus basses, les limites d'applications de cette méthode avec le sac en Tedlar sont celles de l'utilisation normale de ce sac, à savoir des problèmes de sous-produits issus de la dégradation du film Tedlar interfèrent avec une quantification correcte des COV pour des concentrations inférieures à 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

La méthode SWR avec les sacs en Nalophan a asséché des échantillons gazeux sans montrer de perte significative parmi les onze COV testés et ce, à la concentration de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ /COV.

L'intérêt de cette méthode réside dans le fait qu'elle ne requiert aucune installation onéreuse ou complexe et n'entraîne pas de perte de COV parmi ceux testés. Elle permet surtout de coupler la technique de prélèvement et de prétraitement avant l'analyse sans transférer l'échantillon.

Les sacs en Tedlar ou en Nalophan, habituellement employés pour le prélèvement d'échantillon gazeux, doivent être conservés dans un endroit sec (et propre) avant l'analyse. Si de l'air sec peut être balayé autour du sac, la diffusion de l'humidité à travers les parois du sac sera accélérée.

Les conditions de transport et/ou de stockage jouent un rôle considérable sur la qualité d'un échantillon prélevé avec un sac Tedlar ou Nalophan. L'humidité diffusant en quelques heures, l'échantillon prélevé en atmosphère sèche avec un de ces sacs sera indubitablement contaminé par l'humidité du véhicule qui le transporte. Quelques astuces permettent de réduire cette éventualité, comme de placer les sacs dans un conteneur étanche contenant un desséchant.

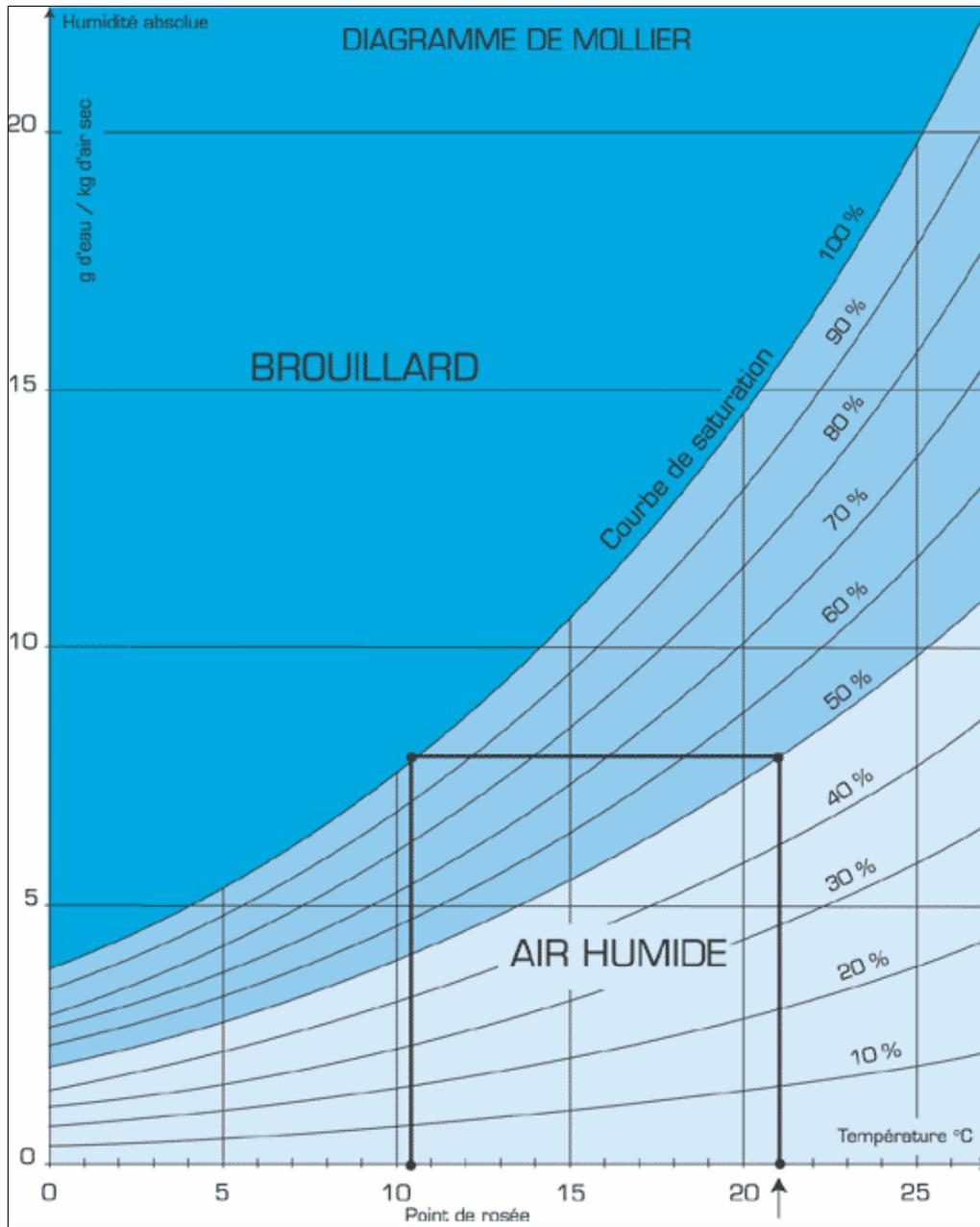
Ces travaux ont également souligné les inégalités entre les sacs en films polymères. Ils n'ont pas les mêmes pollutions de fond (en qualité et en concentration) et propriétés de diffusion l'eau.

Ce problème de pollutions de fond orientera le choix vers les sacs en Nalophan plutôt que vers les sacs en Tedlar en cas de prélèvement de COV de concentrations inférieures à $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et supérieures à $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Même si le film Tedlar possède l'avantage d'être thermosoudable, donc des sacs du volume souhaité peuvent être fabriqués à moindre coût.

Enfin, l'autre voie explorée pour éliminer l'humidité lors du prélèvement d'échantillon en milieu humide était l'utilisation de nouveaux adsorbants hydrophobes à base de nanostructures de carbone. Malgré les résultats contrastés des études menées au cours de cette thèse, l'emploi de nouveaux adsorbants hydrophobes capables de piéger les molécules volatiles que les adsorbants commerciaux actuels ne peuvent échantillonner, est probablement une alternative pour le prélèvement de COV à très basse teneur (pptv) en milieu humide. En gardant à l'esprit que même un adsorbant 100 % hydrophobe subira les effets de la condensation capillaire induite par de très forts taux d'humidité.

Annexes

Annexe 1. Diagramme de Mollier



Source http://www.piaf-archives.org/sections/formation/module_08/s3/chapitre_1/page_8/

Septembre 2007

Annexe 2. Toxicité des COV utilisés

Troubles qui sont induits par l'inhalation de ces COV, la liste des symptômes et des risques n'est pas exhaustive.

Composés	Risque et toxicité (par inhalation)	VME (mg/m ³)	VLE (mg/m ³)
Acétate de butyle	Inflammable Irritation des yeux et des voies respiratoires	710	940
Acétone	Inflammable Irritation des yeux et des voies respiratoires, symptômes neurologiques et digestifs	1800	
Ethylbenzène	Inflammable Irritation des yeux et des muqueuses	442	884
<i>n</i> -Hexane	Inflammable Dépresseur du système nerveux central, irritation des yeux et des voies respiratoires	170	
Méthanol	Inflammable Dépresseur du système nerveux central, symptômes digestifs	260	1300
Ethanol	Inflammable	1950	9500
<i>n</i> -Propanol	Inflammable	500	
1,2-Dichloroéthane	Cancérogène, symptômes digestifs et neuropsychiques	40	
4-Méthylpentan-2-one (MiBK)	Inflammable Irritation des yeux et des muqueuses	83	208
Trichloroéthylène	Cancérogène, mutagène Symptômes digestifs, neurologiques, cardiaques et respiratoires	405	1080
Toluène	Inflammable Nocif par inhalation	375	550

Source fiches toxicologiques INRS

VME : Valeurs limites indicatives de moyenne d'exposition pondérées (8 heures/jour ; 40h/semaine)

VLE : Valeurs limites indicatives d'exposition à court terme (15 minutes au maximum)

Annexe 3. Données nécessaires pour le calcul de la vitesse d'injection du pousse-seringue pour une teneur en COV de 500 ppbv

Composés	Acétate de butyle	Acétone	Dichloro éthane	Ethanol	<i>n</i> -Hexane	Méthanol	MiBK	<i>n</i> -Propanol	Trichloro éthylène	Toluène
Fraction massique composé	0,1256	0,0628	0,1062	0,0498	0,0932	0,0346	0,1083	0,0650	0,1421	0,0996
Température	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
masse volumique du mélange (µg/µL)	904	904	904	904	904	904	904	904	904	904
masse molaire composé (g/mol)	116,16	58,08	98,24	46,06	86,18	32,04	100,16	60,097	131,39	92,14
Vitesse pousse-seringue (µL/min)	2,3212	2,3212	2,3217	2,3214	2,3208	2,3242	2,3212	2,3206	2,3207	2,3219
D1 (L/min) génération	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
T1 (ppbv)	5510,020	5510,020	5510,020	5510,020	5510,020	5510,020	5510,020	5510,020	5510,020	5510,020
D2 (L/min) dilution	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
D3 (L/min) dilution	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998
D4 (L/min) dilution	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C2 (µg/m ³) sortie banc (indicative)	2391,669	1195,834	2022,706	948,349	1774,397	659,685	2062,238	1237,363	2705,246	1897,110
T2 (ppbv) teneur finale voulue	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500

Le calcul de la vitesse d'injection du pousse-seringue est exprimé chapitre II paragraphe II.2

Annexe 4. Données nécessaires pour le calcul de la vitesse d'injection du pousse-seringue pour une concentration en COV de 10µg/m³

Composés	Acétate de butyle	Acétone	Dichloro éthane	Ethanol	n-Hexane	Méthanol	MiBK	n-Propanol	Trichloro éthylène	Toluène	Ethylbenzène
Fraction massique composé	0,0909	0,0909	0,0909	0,0909	0,0909	0,0909	0,0909	0,0909	0,0909	0,0909	0,0909
Température (°C)	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
masse volumique du mélange (µg/µL)	870	870	870	870	870	870	870	870	870	870	870
masse molaire du composé (g/mol)	116,16	58,08	98,24	46,06	86,18	32,04	100,16	60,097	131,39	92,14	106,17
Vitesse pousse-seringue (µL/min)	0,0139	0,0139	0,0139	0,0139	0,0139	0,0139	0,0139	0,0139	0,0139	0,0139	0,0139
D1 (L/min) génération	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
C1 (µg/m ³)	110,20	110,20	110,20	110,20	110,20	110,20	110,20	110,20	110,20	110,20	110,20
D2 (L/min) dilution	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D3 (L/min) dilution	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998
D4 (L/min) dilution	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
C2 sortie banc voulue (µg/m ³)	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
T2 (ppbv) teneur finale (indicative)	2,076	4,153	2,455	5,237	2,799	7,528	2,408	4,014	1,836	2,618	2,272

Le calcul de la vitesse d'injection du pousse-seringue est exprimé chapitre II paragraphe II.2

Annexe 5. Calcul de conversion de l'humidité relative (%) en concentration massique (mg/L) en fonction de la température

L'humidité relative s'écrit :

$$HR = \frac{P_{ve}}{P_{se}} 100$$

Avec P_{se} : pression de vapeur saturante de l'eau en Pa

et P_{ve} : pression partielle de l'eau en Pa

La concentration massique de l'eau s'exprime g d'eau par m³ d'air et s'écrit :

$$C_{H_2O} = x_{H_2O} V_{Mair} M_{H_2O}$$

Avec x_{H_2O} : la fraction molaire (rapport de la pression partielle de l'eau sur la pression totale)

M_{H_2O} : masse molaire de l'eau, 18,01 g/mol

V_{Mair} : volume molaire de l'air en m³/mol

Sachant que $x_{H_2O} = \frac{P_{ve}}{P}$ et que $V_{Mair} = 10000 \frac{P}{R(T + 273,15)}$

Avec P : la pression totale en Pa

R : la constante des gaz parfaits, 8,3145 J/mol/K

T : la température en °C

La concentration C_{H_2O} devient : $C_{H_2O} = 10000 \frac{P_{ve}}{R(T + 273,15)} M_{H_2O}$

Comme $P_{ve} = HR P_{se} / 100$

Et que P_{se} peut se calculer en faisant l'approximation suivante :

$$P_{se} = a_0 + T[a_1 + T(a_2 + T(a_3 + T(a_4 + T(a_5 + a_6 T))))] \quad (\text{Lowe, 1976})$$

Pour des températures en degré Celsius comprises entre -50 et 50 °C avec :

$$a_0 = 6,107799961$$

$$a_4 = 3,031240396 \cdot 10^{-6}$$

$$a_1 = 0,4436518521$$

$$a_5 = 2,034080948 \cdot 10^{-8}$$

$$a_2 = 0,01428945805$$

$$a_6 = 6,136820929 \cdot 10^{-11}$$

$$a_3 = 2,650648471 \cdot 10^{-4}$$

Alors la concentration en vapeur d'eau s'écrit : $C_{H_2O} = 100 \frac{HR P_{se}}{R(T + 273,15)} M_{H_2O}$

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

ACI (2005). Projet ACI NPD-37, Nanostructures de carbone pour des applications environnementales: nouvelle génération d'adsorbants pour le piégeage de composés organiques volatils (NSC - Environnement), Ministère de la Recherche et des Nouvelles Technologies (MRNT): partie LGEI-ENSTIMA,13 p.

Badol, C., Borbon, A., Locoge, N., Léonardis, T & Galloo, J.-C. (2004), An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation, an data analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378, 1815-1824.

Batterman, S., Zhang, G. & Baumann, M., (1998), Analysis and stability of aldehydes and terpenes in electropolished canisters. *Atmospheric Environment*, 32, (10), 1647-1655.

Baya, M., Bakeas, E. & Siskos, P., (2004), Volatile Organic Compounds in the Air of 25 Greek Homes. *Indoor built environment*, 13, 53-61.

Beghi, S. & Guillot, J.-M. (2007). Prélèvement et prétraitement d'échantillons d'air ambiant, application aux composés organiques volatils en milieu humide. Journée Interdisciplinaire de la Qualité de l'Air, Villeneuve d'Ascq, 25 & 26 Janvier 2007.

Beghi, S. & Guillot, J. M., (2006), Sample water removal method in volatile organic compound analysis based on diffusion through poly(vinyl fluoride) film. *Journal of Chromatography A*, 1127, (1-2), 1-5.

Beghi, S. & Guillot, J. M. (2006^a). Humidity removal in VOC analysis: comparison of two approaches. 7th International Conference on Emission Monitoring, Paris La Défense, Manifestations et communications internationales, Boulogne, February 1st & 2nd 2007.

Betz, W. R., Maroldo, S. G., Wachob, G. D. & Firth, M. C., (1989), Characterisation of carbon molecular sieves and activated charcoal for use in airborne contaminant sampling. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 50, (4), 181-187.

Bouscaren, R. (1998). Les composés organiques volatils dans l'environnement, P. LeCloirec. France, Lavoisier TEC&DOC, chap. 3 p59.

Brocco, D., Fratarcangeli, R., Lepore, L., Petricca, M. & Ventrone, I., (1997), Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. *Atmospheric Environment*, 31, (4), 557-566.

Brymer, D., Ogle, L., Jones, C. & Lewis, D., (1996), Viability of using SUMMA polished canisters for the collection and storage of parts per billion by volume level volatile organics. *Environmental Science & Technology*, 30, (1), 188-195.

Cariou, S. & Guillot, J. M., (2006), Double-layer Tedlar bags: a means to limit humidity evolution of air samples and to dry humid air samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384, (2), 468-474.

Carter, W., Pierce, J., Luo, D. & Malkina, I., (1995), Environmental chamber study of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds. *Atmospheric Environment*, 29, (18), 2499-2511.

Carter, W. P. L., (1994), Development of ozone reactivity scals for volatile organic compounds. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 44, 881-899.

CEN (1999). Air quality-determination of odor concentration by Dynamic Olfactometry. Brussels, Comité Européen de Normalisation. EN 13725.

Chao, C. & Chan, G., (2001), Quantification of indoor VOCs in twenty mechanically ventilated buildings in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 35, (34), 5895-5913.

Cheskis, S., Atar, E. & Amirav, A., (1993), Pulsed-flame photometer: a novel gas chromatography detector. *Analytical Chemistry*, 65, 539-555.

Chiriac, R. E., (2004), Caractérisation des émissions de composés organiques volatils issus des centres de stockage de déchets ménagers et assimilés et de leur dispersion dans l'environnement. Thèse de l'université University Claude Bernard, Lyon, France.

Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Mabilia, R. & Cecinato, A., (1997), Simple laboratory-made system for the determination of C-2-C-7 hydrocarbons relevant to photochemical smog pollution. *Journal of Chromatography A*, 777, (2), 267-274.

Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M. & Liberti, A., (1992), *Journal of high resolution chromatography*, 15, (75-84).

Clarkson, T., Martin, R., Rudolph, J. & Graham, B., (1996), Benzene and toluene in New Zealand air. *Atmospheric Environment*, 30, (4), 569-577.

Clausen, P. & Wolkoff, P., (1997), Degradation products of Tenax TA formed during sampling and thermal desorption analysis: Indicators of reactive species indoors. *Atmospheric Environment*, 31, (5), 715-725.

Colon, M., Pleil, J., Hartlage, T., Guardani, M. & Martins, M., (2001), Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of Sao Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*, 35, (23), 4017-4031.

Cox, R. D. & Earp, R. F., (1982), Determination of trace level organics in ambient air by High-resolution gas chromatography with simultaneous photoionization and flame ionization detection. *Analytical Chemistry*, 54, 2265-2270.

De Gouw, J., Warneke, C., Karl, T., Eerdekens, G., van der Veen, C. & Fall, R., (2003), Sensitivity and specificity of atmospheric trace gas detection by proton-transfer-reaction mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 223, (1-3), 365-382.

Dewulf, J. & Van Langenhove, H., (1997), Analytical techniques for the determination and measurement data of 7 chlorinated C-1- and C-2-hydrocarbons and 6 monocyclic aromatic hydrocarbons in remote air masses: An overview. *Atmospheric Environment*, 31, (20), 3291-3307.

Dewulf, J. & Van Langenhove, H., (1999), Anthropogenic volatile organic compounds in ambient air and natural waters: a review on recent developments of analytical methodology, performance and interpretation of field measurements. *Journal of Chromatography A*, 843, (1-2), 163-177.

Edwards, R., Jurvelin, J., Saarela, K. & Jantunen, M., (2001), VOC concentrations measured in personal samples and residential indoor, outdoor and workplace microenvironments in EXPOLIS-Helsinki, Finland. *Atmospheric Environment*, 35, (27), 4531-4543.

Edwards, R. D., Schweizer, C., Jantunen, M., Lai, H. K., Bayer-Oglesby, L., Katsouyanni, K., Nieuwenhuijsen, M., Saarela, K., Sram, R. & Künzli, N., (2005), Personal exposures to VOC in the upper end of the distribution-relationship to indoor, outdoor and workplace concentrations. *Atmospheric Environment*, 39, 2299-2307.

EPA (1996^a). Measurement of gaseous organic compound emissions by Gas Chromatography, EPA Method 18. 40 CFR part 60 App A method 0018, US Environmental Protection Agency. 40 CFR part 60 app A.

EPA (1996^b). Sampling of principal organic hazardous constituents from combustion sources using Tedlar bags, EPA Method 0040, US Environmental Protection Agency. SW-846 Ch 10.

EPA (1999). Determination of volatile organic compounds in air collected in specially prepared canisters and analyzed by gas chromatography / mass spectrometry, Compendium method TO-15, US Environmental Protection Agency. 625/R-96-010b.

Filella, I. & Penuelas, J., (2006), Daily, weekly and seasonal relationships among VOCs, NO_x and O₃ in a semi-urban area near Barcelona. *Journal of atmospheric chemistry*, 54, (2), 189-201.

Forsyth, D., (2004), Pulsed discharge detector: theory and applications. *Journal of Chromatography A*, 1050, (1), 63-68.

Foulger, B. E. & Simmonds, P. G., (1979), Drier for field use in the determination of trace atmospheric gases. *Analytical Chemistry*, 51, (7), 1089-1090.

Gawłowski, J., Gierczak, T., Jezo, A. & Niedzielski, J., (1999), Adsorption of water vapour in the solid sorbents used for the sampling of volatile organic compounds. *Analyst*, 124, (11), 1553-1558.

Gawłowski, J., Gierczak, T., Pietruszynska, Z., Gawrys, M. & Niedzielski, J., (2000), Dry purge for the removal of water from the solid sorbents used to sample volatile organic compounds from the atmospheric air. *Analyst*, 125, (11), 2112-2117.

Gawrys, M., Fastyn, P., Gawlowski, J., Gierczak, T. & Niedzielski, J., (2001), Prevention of water vapour adsorption by carbon molecular sieves in sampling humid gases. *Journal of Chromatography A*, 933, (1-2), 107-116.

Goldan, P., Trainer, M., Kuster, W., Parrish, D., Carpenter, J., Roberts, J., Yee, J. & Fehsenfeld, F., (1995), Measurements of hydrocarbons, oxygenated hydrocarbons, carbon-monoxide, and nitrogen-oxide in an urban basin in Colorado - Implications for emission inventories. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, 100, (D11), 22771-22783.

Gong, Q. & Demerjian, K. L., (1995), Hydrocarbon losses on a regenerated Nafion Dryer. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45, 490-493.

Grosjean, E., Grosjean, D., Gunawardena, R. & Rasmussen, R., (1998), Ambient concentrations of ethanol and methyl tert-butyl ether in Porto Alegre, Brazil, March 1996 April 1997. *Environmental Science & Technology*, 32, (6), 736-742.

Groves, W. & Zellers, E., (1996), Investigation of organic vapor losses to condensed water vapor in Tedlar(R) bags used for exhaled-breath sampling. *American industrial hygiene association journal*, 57, (3), 257-263.

Guillot, J.-M., Jacob, V., Laffond, M. & Foster, P. (1998). Les composés organiques volatils dans l'environnement, P. LeCloirec. France, Lavoisier TEC& DOC, chap. 8 & 9 p199,245.

Guillot, J. M., Fernandez, B. & Le Cloirec, P., (2000), Advantages and limits of adsorption sampling for physico-chemical measurements of odorous compounds. *Analysis*, 28, (3), 180-187.

Harper, M., (1993), Evaluation of solid sorbent sampling methods by breakthrough volumes studies. *Ann.occup.Hyg*, 37, (1), 66-88.

Harper, M., (2000), Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal of Chromatography A*, 885, (1-2), 129-151.

Hayes, E., Leek, A., Curran, T., Dodd, V., Carton, O., Beattie, V. & O'Doherty, J., (2004), The influence of diet crude protein level on odour and ammonia emissions from finishing pig houses. *Bioresource Technology*, 91, (3), 309-315.

Helmig, D., (1996), Artifact-free preparation, storage and analysis of solid adsorbent sampling cartridges used in the analysis of volatile organic compounds in air. *Journal of Chromatography A*, 732, (2), 414-417.

Helmig, D., Schwarzer, N. & Steinhanes, J., (1990), *Journal of high resolution chromatography*, 13, 849-851.

Helmig, D. & Vierling, L., (1995), Water-adsorption capacity of the solid adsorbents Tenax-TA, Tenax-GR, Carbotrap, Carbotrap-C, Carbosieve-SIII, and Carboxen-569 and water management-techniques for the atmospheric sampling of volatile organic trace gases. *Analytical Chemistry*, 67, (23), 4380-4386.

Hsu, J., Miller, G. & Moran, V., III, (1991), Analytical Method for determination of trace organics in gas samples collected by canister. *Journal of chromatographic science*, 29, 83-88.

Karbiwnyk, C., Mills, C., Helmig, D. & Birks, J., (2002), Minimization of water vapor interference in the analysis of non-methane volatile organic compounds by solid adsorbent sampling. *Journal of Chromatography A*, 958, (1-2), 219-229.

Koziel, J., Spinhirne, J., Lloyd, J., Parker, D., Wright, D. & Kuhrt, F., (2005), Evaluation of sample recovery of malodorous livestock gases from air sampling bags, solid-phase microextraction fibers, Tenax TA sorbent tubes, and sampling canisters. *Journal of the air and waste management association*, 55, (8), 1147-1157.

Larroque, V., Desauziers, V. & Mocho, P., (2006), Comparison of two solid-phase microextraction methods for the quantitative analysis of VOCs in indoor air. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386, (5), 1457-1464.

Lee, J., Hwang, S., Lee, D. & Heo, G., (2002), Determination of volatile organic compounds (VOCs) using Tedlar bag/solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry (SPME/GC/MS) in ambient and workplace air. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 23, (3), 488-496.

Lee, S., Li, W. & Ao, C., (2002), Investigation of indoor air quality at residential homes in Hong Kong - case study. *Atmospheric Environment*, 36, (2), 225-237.

Lhuillier, F., Moulut, O. & Protois, J. C., (2000), Nouveaux supports pour le prélèvement de polluants atmosphériques. *INRS- Cahier de notes documentaire - hygiène et sécurité du travail*, 179, 15-28.

Lin, T., Sree, U., Tseng, S., Chiu, K., Wu, C. & Lo, J., (2004), Volatile organic compound concentrations in ambient air of Kaohsiung petroleum refinery in Taiwan. *Atmospheric Environment*, 38, (25), 4111-4122.

Lindinger, W., Hansel, A. & Jordan, A., (1998), On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) - Medical applications, food control and environmental research. *international Journal of Mass Spectrometry*, 173, (3), 191-241.

Lofgren, L., Berglund, P., Nordlinder, R., Petersson, G. & Ramnas, O., (1991), Selective assessment of C2-C6 alkenes in air by adsorption sampling and gas chromatography. *intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 45, 39-44.

Lowe, P., (1976), An approximating polynomial for the computation of saturation vapor pressure. *Journal of applied meteorology*, 10, 100-103.

Majoli, L., (2005), Elaboration, caractérisation et étude des performances de nouveaux adsorbants hydrophobes: application aux atmosphères odorantes et/ou chargées en composés organiques volatils. Thèse de l'université Ecole Nationale Supérieure des mines de Saint Etienne.

Majoli, L., Evstratov, A., Guillot, J.-M., Rouvière, A. & Baussand, P. (2006). Composite carbon nanostructures as promising carriers for gaz analysis. NSTI-Nanotech 2006, Boston, USA, 7-11 May.

McClenny, W. & Colon, M., (1998), Measurement of volatile organic compounds by the US Environmental Protection Agency Compendium method TO-17 - Evaluation of performance criteria. *Journal of Chromatography A*, 813, (1), 101-111.

McClenny, W., Pleil, J. D., Holdren, M. W. & Smith, R. N., (1984), Automated cryogenic preconcentration and gas chromatographic determination of Volatile Organic compounds in Air. *Analytical Chemistry*, 56, 2947-2951.

McGarvey, L. & Shorten, C., (2000), The effects of adsorption on the reusability of Tedlar (R) air sampling bags. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 61, (3), 375-380.

Mellqvist, J., Samuelsson, J., Galle, B. & Kihlman, M. (2006). The solar occultation flux method, a new method to quantified fugitive VOC emission. 7th conference on emission monitoring, Paris La Défense, Manifestations et communications internationales, Boulogne, February 1st & 2nd 2007.

Muezzinoglu, A., Odabasi, M. & Onat, L., (2001), Volatile organic compounds in the air of Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment*, 35, (4), 753-760.

Nilsson, A., Lagesson, V., Bornehag, C., Sundell, J. & Tagesson, C., (2005), Quantitative determination of volatile organic compounds in indoor dust using gas chromatography-UV spectrometry. *Environment International*, 31, (8), 1141-1148.

Popescu, M., Blanchard, J. & Carre, J. (1998). analyse et traitement physicochimique des rejets atmosphériques industriels, Lavoisier TEC & DOC, chap. 9 p 498-515.

Posner, R. C. & Woodfin, W. J., (1986), Sampling with gas bags: losses of analyte with time. *Applied industrial hygiene*, 1, (4), 163-168.

Potin, M. (2005). Etude de la perméabilité des sacs Tedlar vis à vis de différents composés gazeux: la vapeur d'eau et les composés organiques volatils. Institut Universitaire de Technologie de Sète. Alès, Ecole des Mines d'Alès: 38.

Rouessac, F. & Rouessac, A. (2000). Analyse chimique. Liège, Dunod, Chap. 2 p 44-45.

Rouvière, A., (2006), Impact des combustions du bois de chauffage sur les atmosphères extérieures et intérieures. Etude de la dégradation d'un traceur spécifique en enceinte de simulation: le créosol. Thèse de l'université Université Joseph Fourier-Grenoble I.

Schaeffer, H.-J., (1989), Gas chromatographic analysis of traces of light hydrocarbons. *Journal of high resolution chromatography*, 12, 69-81.

Schmidbauer, N. & Oehme, M., (1986), Improvement of a cryogenic preconcentration unit for C2-C6 hydrocarbons in ambient air at ppt level. *Journal of high resolution chromatography*, 9, 502-505.

Sin, D., Wong, Y., Sham, W. & Wang, D., (2001), Development of an analytical technique and stability evaluation of 143 C-3-C-12 volatile organic compounds in Summa((R)) canisters by gas chromatography-mass spectrometry. *Analyst*, 126, (3), 310-321.

- Solomon, S., (1990), Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion. *Nature*, 347, 347-354.
- Son, B., Breyse, P. & Yang, W., (2003), Volatile organic compounds concentrations in residential indoor and outdoor and its personal exposure in Korea. *Environment International*, 29, (1), 79-85.
- Sunesson, A., Nilsson, C. & Andersson, B., (1995), Evaluation of adsorbents for sampling and quantitative-analysis of microbial volatiles using thermal desorption-gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 699, (1-2), 203-214.
- Tolnai, B., Hlavay, J., Moller, D., Prumke, H., Becker, H. & Dostler, M., (2000), Combination of canister and solid adsorbent sampling techniques for determination of volatile organic hydrocarbons. *Microchemical Journal*, 67, (1-3), 163-169.
- Van Harreveld, A., (2003), Odor concentration decay and stability in gas sampling bags. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53, (1), 51-60.
- van Stee, L., Brinkman, U. & Bagheri, H., (2002), Gas chromatography with atomic emission detection: a powerful technique. *trac-trends in Analytical Chemistry*, 21, (9-10), 618-626.
- Vas, G. & Vekey, K., (2004), Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. *Journal of Mass Spectrometry*, 39, (3), 233-254.
- Volden, J., Thomassen, Y., Greibrokk, T., Thorud, S. & Molander, P., (2005), Stability of workroom air volatile organic compounds on solid adsorbents for thermal desorption gas chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 530, (2), 263-271.
- Wang, Y., Raihala, T., Jackman, A. & StJohn, R., (1996), Use of Tedlar bags in VOC testing and storage: Evidence of significant VOC losses. *Environmental Science & Technology*, 30, (10), 3115-3117.
- Woolfenden, E., (1997), Monitoring VOCs in air using sorbent tubes followed by thermal desorption capillary GC analysis: Summary of data and practical guidelines. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 47, (1), 20-36.
- Wu, C.-H., Lin, M.-N., Feng, C.-T., Yang, K.-L., Lo, Y.-S. & Lo, J.-G., (2003), Measurement of toxic volatile organic compounds in indoor air of semiconductor foundries using multisorbent

adsorption / thermal desorption coupled with gas chromatography - mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 996, 225-231.

Wu, C., Feng, C., Lo, Y., Lin, T. & Lo, J., (2004), Determination of volatile organic compounds in workplace air by multisorbent adsorption/thermal desorption-GUMS. *Chemosphere*, 56, (1), 71-80.

Zhang, Z., Yang, M. J. & Pawliszyn, J., (1994), Solid-Phase Microextraction. *Analytical Chemistry*, 66, (17), 844-853.

Zielinska, B., Sagebiel, J., Harshfield, G., Gertler, A. & Pierson, W., (1996), Volatile organic compounds up to C-20 emitted from motor vehicles; Measurement methods. *Atmospheric Environment*, 30, (12), 2269-2286.

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, (9), 1015-1022.

Rapport réseau de la surveillance de la qualité de l'air de la ville de Montréal :
http://www.rsqa.qc.ca/pdf/rapport_donnees_2002.pdf

*Ecole Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Etienne*

N° d'ordre : 451 SGE

First name Surname

Sandra BEGHI

PhD thesis title

Analysis of volatile organic compounds collected in humid conditions: development of a method to remove humidity from gaseous samples.

Specialty

Science and Environment Engineering

Keywords

VOC analysis, humid conditions, VOC sampling, sampling bag, humidity removal

Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) are one of the most frequent categories of air pollutants found in the atmosphere. They have negative impacts on environment and on human health. However, not all the VOCs have the same properties and effects, for that reason it is necessary to separate, to identify and to quantify them properly. In order to do that, a gas chromatographer is needed in which reliability is seriously affected by humidity. Many methods have been tested to remove humidity from air samples, some methods were successful for the analysis of specific compounds nevertheless VOC losses have been noticed.

The aim of this study is to develop a method to remove humidity from VOC samples prior to analyzing them. Two ways were explored:

- the removal of humidity from the samples in using the diffusion property of some films that sample bags are made from, this method was named sample water removal (SWR),
- the use new hydrophobic adsorbents.

Different types of commercial sampling bag films were investigated: Tedlar (PVF, polyvinyl fluoride), Teflon (FEP, Fluoride ethylene-propylene), Flexfoil and Nalophan (PET, polyethylene terephthalate). These sampling bags were filled with humid air and placed into a chamber flushed with a dry air stream. Tedlar and Nalophan bag samples containing 10 L of humid air (80 % relative humidity at 20 °C) were dried respectively in 7 h and 3.5 h. Flexfoil and Teflon have not shown any interesting humidity diffusion. Parameters which increase the humidity diffusion are a high humidity gradient between inside and outside the bag, a high temperature and an important surface/volume ratio of the bag. It was checked that this SWR method did not involve any VOC loss (with methanol, ethanol, *n*-propanol, acetone, *n*-hexane, dichloroethane, trichloroethylene, methyl isobutyl ketone, butyl acetate, toluene and ethylbenzene). Tedlar bags filled with VOCs at 10 ppmv and 500 ppbv levels, did not show any VOC loss, however, at 10 µg/m³, the quantification of some compounds was affected by the background pollution of Tedlar bags. With Nalophan bags, no significant VOC loss was noticed at 10 µg/m³.

New hydrophobic adsorbents were developed in a previous PhD thesis. These adsorbent were made of activated alumina impregnated with metallic salt solutions, these metals enable the growth of carbon nanostructures. The VOC sampling tests carried out with these solid adsorbents showed desorption difficulties and VOC reaction problems. It has been proved that these adsorbents were sensitive to humidity presence. Therefore, some developments are still required to make these adsorbents efficient in humid conditions.

*Ecole Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Etienne*

N° d'ordre : 451 SGE

Prénom Nom

Sandra BEGHI

Titre de la thèse

Analyse de composés organiques volatils prélevés en milieu humide : développement d'une méthode d'élimination de l'humidité des échantillons

Spécialité

Sciences et Génie de l'Environnement

Mots clefs

Analyse et prélèvement de COV, milieu humide, sac d'échantillonnage, élimination de l'humidité

Résumé

Les composés organiques volatils (COV) constituent une catégorie de polluants de l'air. Ils ont des effets néfastes sur la santé et sur l'environnement qui diffèrent suivant les COV. La séparation, l'identification et la quantification des COV sont donc nécessaires pour étudier leurs effets. Les techniques d'analyse permettant la mesure des COV, telle que la chromatographie en phase gazeuse ainsi que certaines méthodes d'échantillonnage sont sensibles à l'humidité présente dans l'air ambiant. L'humidité peut dégrader les appareils d'analyse et compromettre la fiabilité d'un résultat. De nombreuses méthodes de séchage des échantillons ont été décrites dans la littérature mais chacune entraînait des pertes de composés.

L'objectif de ces travaux de thèse était de mettre au point des méthodes pour éliminer l'humidité des échantillons gazeux avant leur analyse. Deux voies ont été explorées :

- éliminer l'humidité des échantillons par diffusion à travers les parois des sacs d'échantillonnage en film polymère, méthode appelée SWR (pour Sample Water Removal),
- utiliser de nouveaux adsorbants hydrophobes.

La méthode SWR consiste à placer dans un caisson balayé d'air sec, des sacs d'échantillonnage en film polymère remplis d'air humide. Les sacs en Tedlar (PVF, polyfluorure de vinyle) ainsi que les sacs en Nalophan (PET, polyéthylène téréphtalate) sont perméables à l'humidité et permettent de sécher des échantillons de 10 L d'une humidité relative de 80 % à 20 °C en respectivement 7 h et 3,5 h. Les paramètres accélérant la diffusion de l'humidité sont : un gradient d'humidité élevée entre l'intérieur et l'extérieur du sac, une température élevée et un rapport surface/volume du sac important. Il a été vérifié que cette méthode SWR n'engendrait pas de perte de COV (avec le méthanol, éthanol, *n*-propanol, acétone, *n*-hexane, dichloroéthane, trichloroéthylène, méthyl isobutyl cétone, toluène, acétate de butyle et éthylbenzène). Aucune perte n'a été constatée avec les sacs en Tedlar remplis de COV à 10 ppmv et 500 ppbv, cependant à 10 µg/m³, la pollution de fond des sacs empêchait la quantification correcte des composés. Avec les sacs en Nalophan, aucune perte significative de composé n'a été observée à 10 µg/m³.

L'élaboration de nouveaux adsorbants avait fait l'objet d'une thèse précédente au sein du laboratoire. Leur fabrication consiste en l'imprégnation d'alumine activée par des solutions de sels métalliques dont les métaux déposés permettent la croissance de nanostructures de carbone. Durant les essais d'échantillonnage d'un mélange de COV à 500 ppbv par COV, ces adsorbants ont présenté des problèmes de désorption, de réaction de certains composés et finalement, ils étaient sensibles à la présence d'humidité. Donc des mises au point restent à faire dans l'élaboration de ces adsorbants.