

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

ETUDE n°4

**ETUDE DE LA MISE AU POINT DE LA MESURE EN
CONTINU DE COV TOXIQUES DANS LES RESEAUX
DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR**

**Alexandre TOMAS, Fabien TROUSSIER, Nadine LOCOGE
avec la collaboration technique de Thierry LEONARDIS**

Décembre 2003

SOMMAIRE

RESUME.....	1
1. Introduction.....	3
2. Contexte et observations.....	3
3. Etude bibliographique.....	5
4. Travaux réalisés.....	7
4.1 Etude de la séparation chromatographique des 31 COV avec les composés chlorés visés.....	7
4.1.1 Adaptation des colonnes chromatographiques.....	7
4.1.2 Séparation des composés chlorés.....	8
4.1.2.1 Détermination des temps de rétention.....	8
4.1.2.2 Etude de la séparation des composés chlorés avec les 31 COV.....	10
4.1.2.3 Etude de la séparation des composés chlorés avec d'autres HCNM.....	11
4.2 Etude des volumes de perçage.....	12
4.2.1 Vérification de l'efficacité du piège.....	12
4.2.2 Volume de perçage des composés chlorés.....	14
4.3 Influence de la température de thermodésorption.....	16
4.4 Influence de la membrane Nafion.....	17
5. Conclusion.....	19
REFERENCES.....	21
ANNEXES.....	23

RESUME de l'étude n°4 du rapport d'activités de l'EMD 2003**Etude suivie par Alexandre TOMAS****Tél. : 03 27 71 26 51****ETUDE DE LA MISE AU POINT DE LA MESURE EN CONTINU
DE COV TOXIQUES DANS LES RESEAUX DE
SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR**

La mesure en continu des hydrocarbures non méthaniques (HCNM) par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air en France concerne actuellement, de manière générale, les 31 composés organiques volatils (COV) cités dans la directive européenne relative à l'ozone dans l'air ambiant (directive 2002/3/CE du 12 février 2002). Or, compte tenu, d'une part, de l'évolution du contexte réglementaire national et international, vers un renforcement du contrôle des émissions industrielles des composés chlorés en particulier et, d'autre part, de la présence notable de ces composés toxiques lors de plusieurs campagnes de mesure, il est apparu opportun de développer une méthode d'analyse automatique permettant d'étendre la mesure actuelle des 31 COV aux composés organo-chlorés.

Les 17 composés chlorés visés par l'US-EPA (norme TO-14) ont été sélectionnés. La méthode d'analyse des 31 COV par chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle développée à l'Ecole des Mines de Douai a servi de point de départ au développement de la nouvelle méthode. Dans un premier temps, la colonne chromatographique permettant la séparation des composés légers (C₂-C₅) a dû être changée, celle habituellement utilisée (Plot Al₂O₃/Na₂SO₄) n'autorisant pas l'élution du chlorométhane, du dichlorométhane et du chloroéthylène. La colonne choisie (Plot Al₂O₃/KCl) présente une bonne élution de tous les composés légers, chlorés et non-chlorés.

L'étude de la séparation chromatographique des composés chlorés avec les 31 COV a permis de déterminer pour chacun d'entre eux la colonne sur laquelle le composé est élué et le temps de rétention correspondant. Quatre coélutions ont été mises en évidence : deux sont totales (chlorure de vinyle – 1-butène et 1,1,2,2-tétrachloroéthane – o-xylène) et deux sont partielles (trichlorométhane – n-hexane et trichloroéthylène – isooctane). Ces observations indiquent que non seulement les 4 composés chlorés seront difficiles à doser, mais également que la mesure du 1-butène et de l'o-xylène pourra être faussée dans certains sites plus particulièrement exposés à des émissions de composés chlorés. Une étude complémentaire portant sur d'éventuelles coélutions avec d'autres HCNM a montré qu'il existait une coélution entre le 1,2-dichloroéthane et le méthylcyclohexane, ainsi qu'entre le 1,4-dichlorobenzène et l'isobutylbenzène, rendant par conséquent délicat le dosage de ces composés avec un détecteur non spécifique comme le FID.

L'étape suivante consistait en l'étude du volume de perçage des composés visés. Après vérification de l'efficacité du piège relativement aux 31 COV, aucun phénomène de perçage n'a pu être décelé jusqu'à un volume échantillonné de 1800 mL, en particulier pour les composés chlorés les plus légers.

En dernier lieu, l'influence de deux paramètres a été étudiée : la température de thermodésorption et la présence de la membrane Nafion. Les composés chlorés les plus légers (1,1-dichloroéthylène, 1,1-dichloroéthane, cis-1,2-dichloroéthylène, trichlorométhane, 1,2-dichloroéthane, 1,1,1-trichloroéthane et tétrachlorométhane) ont présenté une sensibilité à la température de thermodésorption avec une diminution de la réponse qui n'excède pas 20 % entre 200°C et 300°C. Quant aux composés les plus lourds, il s'est avéré que, pour trois d'entre eux (chlorobenzène, 1,1,2,2-tétrachloroéthane et 1,4-dichlorobenzène), l'aire du pic chromatographique augmente avec la température de thermodésorption ; cependant, cette augmentation de température n'excède pas 8 % entre 300 et 400°C. Pour les autres composés, l'influence n'est pas significative et une température de 300°C est, en définitive, un bon compromis. Quant à la membrane Nafion, elle ne semble pas provoquer de rétention des composés chlorés visés.

La méthode analytique mise au point pour la mesure en continu des composés toxiques chlorés permet donc déjà une analyse qualitative d'une grande majorité d'entre eux. Les conditions d'échantillonnage et d'analyse requises pour une séparation chromatographique de qualité ont été optimisées. La connaissance des coélutions permettra d'éviter les biais dans les analyses, en particulier lors de campagnes de mesure ciblées. Deux composés, le chlorométhane et le chloroéthane, ont toutefois manifesté un comportement atypique (manque de répétabilité et/ou de sensibilité important) et une mesure fiable de leur concentration nécessitera sans doute plus de précautions. La poursuite de ces travaux en 2004 devrait permettre *in fine* l'analyse qualitative et quantitative de ces composés toxiques en automatique dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air en France.

1. Introduction

L'analyse en continu d'hydrocarbures non méthaniques (HCNM) dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air en France concerne actuellement, de manière générale, 31 composés hydrocarbonés dont la surveillance a été préconisée par une directive européenne relative à l'ozone dans l'air ambiant (annexe VI de la directive 2002/3/CE du 12 février 2002). La méthode analytique utilisée a été mise au point au département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai (EMD), dans le cadre des activités du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA). Elle est basée sur la préconcentration des composés organiques volatils (COV) d'un échantillon d'air ambiant sur un piège rempli d'un mélange d'adsorbants, suivie d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle. Quelques réseaux de surveillance de la qualité de l'air sont aujourd'hui équipés d'analyseurs de ce type permettant une mesure horaire des 31 COV.

Dans cette étude, nous nous proposons d'augmenter le nombre de COV mesurés en mode automatique par la mise au point d'une méthode analytique permettant la mesure de composés toxiques organo-halogénés, en s'intéressant plus particulièrement aux composés chlorés.

2. Contexte et observations

Un grand nombre de composés organo-chlorés font aujourd'hui partie de la liste des polluants atmosphériques dangereux établie par l'agence américaine de l'environnement (US-EPA), la plupart étant classés 'cancérogène possible'. Par ailleurs, le Ministère français de l'Environnement a publié, en 1998, un arrêté réglementant les concentrations de COV dans les émissions des installations classées pour la protection de l'environnement et reportant en annexes III et IV la liste des COV concernés (arrêté du 2 février 1998). Cet arrêté a été très récemment complété par un autre (arrêté du 24 décembre 2002) portant sur la déclaration annuelle des quantités émises de plusieurs composés toxiques chlorés, à partir d'un certain seuil d'émission. Une dizaine de composés chlorés sont concernés par ces 2 arrêtés.

Au niveau législatif européen, cinq composés chlorés (dichloroéthane, dichlorométhane, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène et chloroéthylène) ont été choisis par un groupe d'experts de l'Organisation Mondiale de la Santé comme ayant un impact sanitaire et environnemental important en Europe (WHO, 2000). Récemment, un protocole sur les émissions industrielles (protocole PRTR, 3 mars 2003) émanant du Conseil économique et social des Nations Unies pour l'Europe stipule que les industries des pays signataires devront publier leurs rejets de polluants à partir d'un certain seuil d'émission. Ce protocole rejoint les termes de l'arrêté du 24 décembre 2002 précédemment cité. Les neuf composés chlorés concernés par le protocole font tous partie de la liste de l'arrêté (excepté le 1,1,2,2-tétrachloroéthane).

Tableau 1. Liste des COV toxiques chlorés

- arrêté ministériel du 2 février 1998 (rejets dans l'atmosphère des installations classées pour la protection de l'environnement et soumises à autorisation)
- norme TO-14 US-EPA
- recommandations de l'OMS (Air Quality Guidelines for Europe, 2000)
- arrêté du 24 décembre 2002 et protocole européen (Polluant Release and Transfer Registers) sur les émissions industrielles (2003)
- composés observés lors de campagnes canister ASCOPARG et AIRFOBEP (2003)

Liste des COV toxiques chlorés répertoriés	Arrêté du 02/02/98	Méthode TO-14 US-EPA	Recommandations OMS	Arrêté du 24/12/2002 / Protocole PRTR	Campagnes 2003
Chlorométhane*	✓	✓			✓
Dichlorométhane*	✓	✓	✓	✓	✓
Trichlorométhane	✓	✓		✓	✓
Tétrachlorométhane*	✓	✓		✓	✓
Chloroéthane*		✓			
1,1-dichloroéthane		✓			✓
1,2-dichloroéthane		✓	✓	✓	✓
1,1,1-trichloroéthane		✓		✓	✓
1,1,2-trichloroéthane	✓	✓			
1,1,2,2-tétrachloroéthane	✓	✓		✓	
Chloroéthylène*		✓	✓	✓	
1,1-dichloroéthylène*	✓	✓			✓
1,2-dichloroéthylène		✓			✓
trichloroéthylène*	✓	✓	✓	✓	✓
tétrachloroéthylène*	✓	✓	✓	✓	✓
chlorobenzène*		✓			✓
1,4-dichlorobenzène*		✓			

* : composés mesurés en automatique par le réseau CARB (California Air Resources Board)

L'ensemble des composés chlorés visés par l'US-EPA, par les 2 arrêtés du Ministère de l'Environnement et par le protocole européen PRTR est présenté dans le tableau 1.

Ces différentes publications nationales et internationales, établies par des groupes d'experts internationaux, montrent la nécessité d'un contrôle rigoureux de ces composés toxiques à l'émission. Elles indiquent également, au travers du choix des composés, la toxicité particulière de ces composés chlorés, et donc l'intérêt qu'il y aurait d'être capable de mesurer leurs teneurs, à proximité des sites d'émissions par exemple.

Il apparaît donc opportun de développer une méthode analytique permettant la mesure automatique des composés organo-chlorés dans les réseaux français. Les 17 composés chlorés de la liste de l'US-EPA ont été sélectionnés. On peut signaler que des campagnes canisters organisées par certains réseaux (Ascoparg et Airfobep) ont mis en évidence la présence, parfois majoritaire sur certains sites, de la plupart de ces composés toxiques. L'effort sera toutefois porté sur la mesure des 11 composés suivants, principalement en raison de leur toxicité aiguë et de leur présence notable dans l'atmosphère : dichlorométhane, trichlorométhane, tétrachlorométhane, chloroéthane, 1,2-dichloroéthane, 1,1,1-trichloroéthane, chloroéthylène, dichloroéthylène, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et 1,4-dichlorobenzène.

Les différents paramètres optimisés au cours de l'étude pour obtenir une bonne séparation de tous les composés visés (*i.e.* les chlorés et les 31 COV 'classiques') sont : les colonnes chromatographiques, le volume d'air échantillonné et la température de thermodésorption. L'objectif étant essentiellement d'étendre la liste des COV mesurés en mode automatique dans les réseaux, nous n'avons pas cherché à optimiser la composition du piège dans le module de préconcentration cryogénique de l'unité de prélèvement. Une possible influence de la membrane Nafion a également été envisagée.

3. Etude bibliographique

Les composés organo-chlorés tels que ceux mentionnés dans le paragraphe précédent proviennent dans leur totalité d'activités anthropiques. Mis à part les composés monohalogénés dérivés du méthane (type chlorométhane) et le chloroforme (trichlorométhane), aucune source naturelle de composé chloré n'a pu être mise en évidence à ce jour.

En général bons solvants organiques, les composés chlorés sont utilisés dans de très nombreuses applications, comme, par exemple, le dégraissage des métaux, le décapage des peintures, l'extraction en pharmacie, et jusqu'au domaine alimentaire (McCulloch et Midgley, 1996). Plusieurs d'entre eux constituent par ailleurs la matière première des industries de fabrication des plastiques : par exemple, le chloroéthylène (ou chlorure de vinyle) est transformé en PVC ; selon l'US-EPA, le chloroéthylène constitue le polluant industriel le plus répandu. Passablement volatils, ces composés sont ainsi principalement émis dans l'atmosphère lors de leurs diverses utilisations. Une autre source ponctuelle importante semble être les décharges et les incinérateurs d'ordures ménagères

(Leach et al., 1999 ; Zou et al., 2003). Les sources de composés chlorés dans l'atmosphère sont par conséquent à la fois ponctuelles (industries, ...) et diffuses (utilisation domestique) et ces composés se révèlent être de très bons marqueurs de la pollution de l'air d'origine humaine.

Les durées de vie de ces composés dans l'atmosphère vont de quelques jours (trichloroéthylène) à plusieurs dizaines d'années (tétrachlorométhane). Leur impact environnemental n'est donc généralement pas limité à la proximité du lieu d'émission, mais peut toucher des régions de type rurales de fond. Mis à l'index entre autres par les organismes européen et américain de l'environnement (European Environment Agency, US-EPA), la plupart des composés organo-chlorés sont dangereux pour l'environnement (de par leur propre toxicité) et impliqués dans les problèmes d'ozone stratosphérique et de changement climatique. Au cours de leur dégradation dans l'atmosphère, un ou plusieurs atomes de chlore sont libérés, et ce processus est aujourd'hui reconnu pour participer à la formation d'ozone troposphérique (IPCC, 2000 ; Tanaka et al., 2003). Le mesurage en continu des composés organo-chlorés est donc nécessaire pour estimer l'exposition des personnes, les effets à long terme et formuler des stratégies de contrôle des émissions.

Relativement peu de campagnes de mesures ont été consacrées à la métrologie des composés organo-chlorés dans l'air ambiant. Leur présence a malgré tout été confirmée à la fois dans des zones urbaines/industrielles (Yamamoto et al., 2000 ; Na et Kim, 2001 ; Na et al., 2001 ; Pankow et al., 2003) et dans des zones rurales (Haselmann et al., 2000), ce qui est cohérent par rapport aux sources connues (essentiellement anthropiques, biogéniques pour le chlorométhane et le chloroforme) et à la relative stabilité de ces composés dans l'atmosphère. Les concentrations mesurées se situent à l'échelle de la centaine de pptv, voire quelques ppbv à proximité des sources. Quelques études ont par ailleurs montré la possibilité de corrélérer les valeurs mesurées à des sources ponctuelles de COV chlorés (Singh et al., 1992 ; Zou et al., 2003), en sorte que ces composés peuvent être utilisés comme traceurs de sources et aides à la modélisation de la dispersion des polluants. Plusieurs stations du réseau de surveillance de la qualité de l'air en Californie (CARB) mesurent en continu depuis plusieurs années les concentrations d'une dizaine de COV chlorés (chloroéthylène, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène, 1,4-dichlorobenzène, 1,2-dichloroéthane, 1,1,1-trichloroéthane, dichlorométhane, trichlorométhane, tétrachlorométhane).

Les techniques d'analyse utilisées lors de ces différentes études font toutes appel à la chromatographie en phase gazeuse (Dewulf et van Langenhove, 1997). Les composés organiques présents dans les échantillons d'air ambiant sont soit prélevés sur des cartouches de charbon actif (type Carbotrap), lesquelles sont stockées et analysées plus tard, soit directement adsorbés sur le piège de préconcentration d'un module de thermodésorption (type TurboMatrix Perkin-Elmer) et analysés par chromatographie en phase gazeuse. Lors de campagnes de mesures comportant un assez grand nombre de sites, des canisters ont également été employés. Notons que la technique d'échantillonnage des composés organo-chlorés par canister a fait l'objet d'une norme de l'agence américaine pour la protection de l'environnement (US-EPA TO-14).

Les détecteurs couplés à la chromatographie en phase gazeuse qui ont été employés pour les analyses sont classiquement le détecteur FID et la spectrométrie de masse. Le détecteur ECD, très sensible aux composés électrophiles, comme les COV chlorés, a été occasionnellement utilisé et a permis d'atteindre des niveaux de détection plus bas. Globalement, les limites de détection sont de l'ordre d'une dizaine de ppt pour un volume d'air échantillonné de 100 mL.

En dernier lieu, il convient de citer l'étude expérimentale réalisée au département Chimie et Environnement de l'EMD pour la mise au point de la mesure des COV sur un site industriel (Veillerot et Locoge, 2001). L'objectif de l'étude était de permettre la mesure horaire d'une fraction étendue des COV observés sur le site de la campagne ESCOMPTE (région de Marseille – Fos/Berre). Ce site étant caractérisé par la présence d'un grand nombre d'industries (raffineries, stockage d'hydrocarbures, ...) et par un réseau routier très dense, plusieurs composés organiques majoritaires outre ceux inclus dans la liste des 31 HCNM ont été mis en évidence, dont six composés chlorés. La méthode d'analyse développée au laboratoire (pour un total de 55 COV) a ensuite été mise en place dans une station de mesure du réseau AIRMARAIX à l'occasion de la campagne de mesure du programme ESCOMPTE, ce qui a permis la constitution d'une base de données plus complète de la fraction gazeuse organique. La méthode analytique utilisée reprend les conditions chromatographiques développées pour l'analyse des 31 HCNM, *i.e.* préconcentration des COV de l'échantillon gazeux sur piège d'adsorbant, thermodésorption et analyse par chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle. Les limites de détection obtenues sont en général meilleures que 10 pptv, à quelques exceptions près (en particulier le tétrachloroéthylène, dont la limite de détection est de 50 pptv). Les teneurs observées en composés toxiques chlorés sont de l'ordre de 0.2-0.3 ppbv. L'utilisation d'une colonne PLOT $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ pour la séparation des composés légers a montré une rétention totale du chlorométhane et du dichlorométhane, de sorte que ces deux derniers composés n'ont pu être mesurés pendant la campagne.

4. Travaux réalisés

L'outil analytique utilisé pour réaliser l'ensemble des travaux présenté dans cette étude est identique à celui des réseaux équipés pour la mesure automatique des 31 COV. Il est constitué d'une unité de préconcentration/thermodésorption TurboMatrix Perkin-Elmer et d'un chromatographe en phase gazeuse équipé pour l'analyse chromatographique bidimensionnelle des HCNM. Les conditions d'échantillonnage et d'analyse habituellement employées – volume échantillonné, débit, température du piège, etc ... – sont celles préconisées dans la méthode d'analyse des 31 COV développée au laboratoire (Locoge et al., 1997).

4.1 Etude de la séparation chromatographique des 31 COV avec les composés chlorés visés

4.1.1 Adaptation des colonnes chromatographiques

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le paragraphe "Etude bibliographique", les composés toxiques chlorés présents dans l'air ambiant peuvent être de bons traceurs d'une pollution de type industrielle. En effet, la majorité de ces composés sont largement utilisés dans de nombreuses applications industrielles et sont principalement rejetés dans l'atmosphère à cette occasion. Or, lors de l'expérience menée dans le cadre de la mise au point de la mesure des COV sur un site industriel (Veillerot et Locoge, 2001), il est apparu que 2 composés chlorés légers (chlorométhane et dichlorométhane) élués sur la colonne Plot Alumine ne pouvaient pas être détectés lorsqu'une colonne Plot $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ était en place.

Le premier objectif de l'étude de la séparation chromatographique a donc été de changer la colonne permettant la séparation des COV de 2 à 5 atomes de carbone. Compte tenu du fait qu'il était nécessaire de conserver une séparation de bonne qualité pour les COV hydrocarbonés en C_2 (éthane et éthylène en particulier, qui sont les 2 composés les moins retenus par la colonne chromatographique), sans possibilité d'utiliser un fluide cryogénique pour réguler la température du four chromatographique, le choix de la colonne a été orienté vers une autre colonne de type Alumine. La seule alternative était de tester un autre support, à savoir KCl. L'élution des COV chlorés les plus légers a donc été étudiée sur une colonne Plot $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ et les résultats obtenus, en terme de finesse et symétrie des pics, ont été satisfaisants.

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à tester dans le temps la qualité de la séparation des COV chlorés les plus légers sur la colonne Plot $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$. Pour cela, nous avons installé l'analyseur dans une station de mesure implantée dans la commune de Grande-Synthe (agglomération de Dunkerque). Cette station se situe à quelques kilomètres d'une zone industrielle importante et régulièrement sous le vent par rapport à cette dernière. Elle est donc caractérisée par un environnement à dominante industrielle (raffinerie, dépôt de carburants, sidérurgie, ...) en milieu urbain de fond. Trois campagnes de mesure réalisées en décembre 2001, février et mai 2002 sur la zone industrielle à l'aide de canisters ont permis de déterminer les composés organiques majoritaires caractéristiques de l'environnement proche de la station. Une liste de 55 COV, dont 5 chlorés (dichlorométhane, tétrachlorométhane, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et 1,4-dichlorobenzène), a ainsi pu être établie. La chaîne analytique mise en place, comparable à celle utilisée par la majorité des réseaux français, est équipée d'un préconcentrateur TurboMatrix TD fonctionnant en mode on-line couplé à un chromatographe en phase gazeuse Auto-System de Perkin-Elmer. La séparation des composés est assurée par un système bidimensionnel de colonnes capillaires (CP Sil 5CB pour les C_6 - C_9 et Plot $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ pour les C_2 - C_5 et les chlorés les plus légers) équipé d'un système de commutation de colonne. Mis en place depuis quelques mois, ce système présente pour le moment un bon fonctionnement et une bonne séparation de tous les COV visés, y compris les composés chlorés.

4.1.2 Séparation des composés chlorés

4.1.2.1 Détermination des temps de rétention

Après la phase d'adaptation de la colonne chromatographique pour la séparation des organo-chlorés les plus légers, la deuxième étape a consisté en la détermination des temps de rétention de tous les composés chlorés visés.

Un dispositif d'injection en verre muni d'un septum a tout d'abord été installé sur la ligne de prélèvement permettant l'échantillonnage de l'air ambiant. Les 17 composés halogénés étudiés se trouvant à 20°C et à pression atmosphérique sous divers états :

- le chlorométhane, le chlorure de vinyle et le chloroéthane sont gazeux,
- le 1,4-dichlorobenzène est solide et sera mis en solution dans le trichlorométhane,
- les autres composés chlorés sont liquides ;

il était nécessaire, avant toute injection, de vaporiser les composés. Les composés chlorés sont donc injectés (environ 100 µL) et vaporisés dans un ballon (d'un volume d'environ 12 litres) préalablement mis sous vide. Quelques µl issus de ce ballon (généralement 100) sont injectés à l'aide d'une seringue dans le flux d'air échantillonné (dans notre cas de l'air ambiant) par le Turbomatrix. La teneur ainsi générée pour chaque composé chloré est de l'ordre de quelques ppb. Les composés sont injectés progressivement (un à un), tout nouveau pic sur le chromatogramme correspondant au dernier composé injecté. Les 17 composés chlorés ont ainsi été identifiés et les temps de rétention déterminés (tableau 2). Une empreinte chromatographique des 17 composés chlorés dilués dans l'air ambiant est donnée en figure 1 (extrait) et en annexe 1.

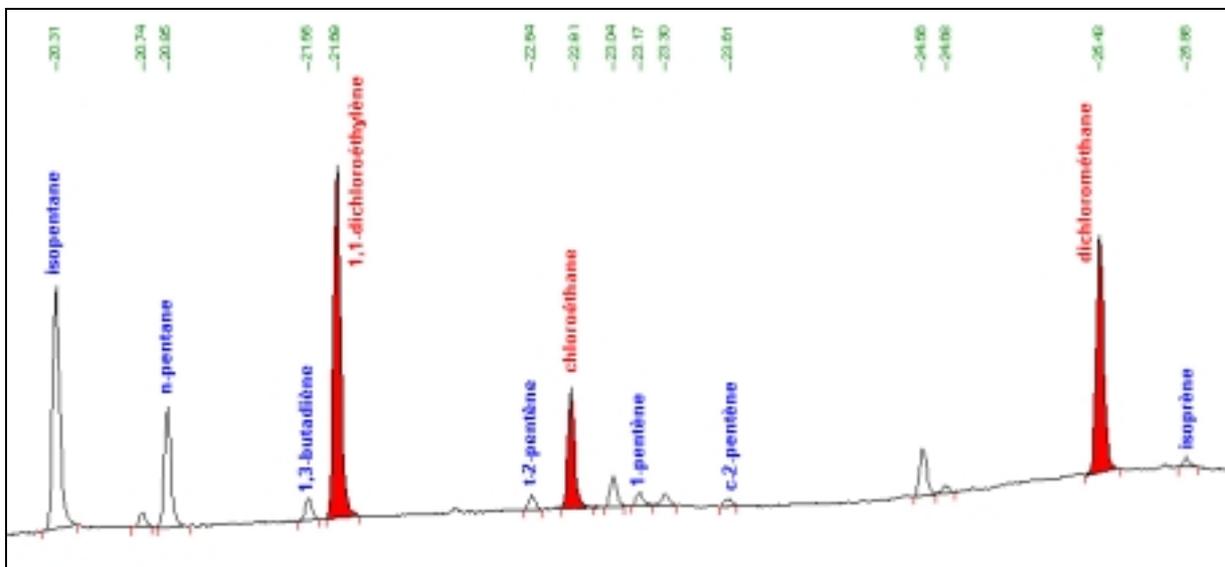


Figure 1. Extrait du chromatogramme permettant l'identification des composés organo-chlorés

Nous pouvons remarquer que la totalité des composés chlorés est bien séparée : il n'existe aucune coélution entre eux. Cinq composés sortent sur la colonne Plot Al₂O₃/KCl (chlorométhane, chlorure de vinyle, 1,1-dichloroéthylène, chloroéthane et dichlorométhane) alors que tous les autres sont élués sur la CP Sil 5CB. L'ordre d'élué des composés chlorés est présenté dans le tableau 2. Il est

intéressant de signaler que l'ordre de sortie des pics suit les valeurs de température des points d'ébullition pour la famille des composés chlorés. Plus la température d'ébullition est grande, plus le temps de rétention est grand. La courbe temps de rétention $T_R = f(\text{température d'ébullition})$ présentée en annexe 2 permet ainsi, connaissant le point d'ébullition d'un autre composé chloré, de déterminer la colonne sur laquelle il sera élué et son temps de rétention.

Tableau 2. Temps de rétention des composés chlorés

N°	Composé	Temps de rétention (min)	Température d'ébullition (°C)	Colonne
1	Chlorométhane	16,7	-24,2	Al ₂ O ₃ /KCl
2	Chlorure de vinyle	18	-13,4	
3	Chloroéthane	21,5	12,3	
4	1,1-dichloroéthylène	22,6	37,0	
5	Dichlorométhane	25,2	40,0	
6	1,1-dichloroéthane	10,8	57,3	CPSIL 5CB
7	1,2-dichloroéthylène	12,3	60,3	
8	Trichlorométhane	12,8	61,7	
9	1,2-dichloroéthane	14,1	83,5	
10	1,1,1-trichloroéthane	14,6	74,1	
11	Tétrachlorométhane	15,6	76,5	
12	Trichloroéthylène	17,1	87,0	
13	1,1,2-trichloroéthane	19,7	113,8	
14	Tétrachloroéthylène	22,1	121,1	
15	Chlorobenzène	23,3	132,2	
16	Tétrachloroéthane	25	144,0	
17	1,4-dichlorobenzène	28,7	174,0	

4.1.2.2 Etude de la séparation des composés chlorés avec les 31 COV

Dans cette partie, nous avons procédé de manière identique au paragraphe précédent. Le dispositif d'injection était cette fois balayé, non plus par de l'air ambiant, mais par le mélange gazeux issu d'une bouteille étalon contenant les 31 COV. La séparation des composés chlorés avec les 31 COV a ainsi pu être observée, les temps de rétention de tous les composés étant maintenant connus. Les résultats sont présentés en annexe 3.

Nous pouvons noter qu'il y a 4 coélutions entre les composés chlorés et les 31 COV. Deux sont totales : il s'agit d'une part du chlorure de vinyle et du 1-butène (colonne Al₂O₃/KCl) à 18,1 min, d'autre part du 1,1,2,2 tétrachloroéthane et de l'ortho-xylène (colonne CPSIL 5CB) à 24,9 min. Malgré les essais de modification de la programmation en température du four du chromatographe, il est apparu impossible de les séparer sans entraîner une augmentation importante de la durée de l'analyse chromatographique. Pour les deux autres composés chlorés coélus (colonne CPSIL 5CB), le trichlorométhane avec le n-hexane à 12,7 min et le trichloroéthylène avec l'isooctane à 17,1 min, la coélution n'est pas totale et la qualité de la séparation dépend des quantités relatives des 2 composés (cf. p.26 et 31).

4.1.2.3 Etude de la séparation des composés chlorés avec d'autres HCNM

Au cours des dernières années, les différentes études menées sur les composés hydrocarbonés non-méthaniques ont montré que la liste des 31 COV (préconisée par la directive européenne 2002/3/CE du 12 février 2002) ne reflétait pas toujours les composés majoritairement présents, en particulier en atmosphère urbaine. Il s'avère qu'une partie des composés que l'on retrouve fréquemment lors de campagnes de mesure n'est pas incluse dans cette liste. Nous avons donc jugé utile de compléter l'étude de la séparation chromatographique des composés halogénés en s'intéressant à d'autres hydrocarbures non-méthaniques différents de ceux présents dans la liste des 31 COV. Une liste complémentaire de 35 HCNM a été établie sur la base des nombreuses études antérieures réalisées au laboratoire (cf. tableau 3). Les composés ont été répartis en 5 sous-familles : les alcanes, les alcanes cycliques, les alcènes, les aromatiques et les pinènes.

Tableau 3. Liste complémentaire d'HCNM

Liste des composés par famille		
2,2-diméthylbutane	cyclohexane	sec-butylbenzène
2,3-diméthylbutane	méthylcyclohexane	n-butylbenzène
2-méthylpentane	1,2-diméthylcyclohexane	iso-butylbenzène
3-méthylpentane	1,3-diméthylcyclohexane	Propylbenzène
2,4-diméthylpentane	Cyclopentane	Isopropylbenzène
2,3-diméthylpentane	Méthylcyclopentane	1,2-diéthylbenzène
2,2-diméthylpentane		1,3-diéthylbenzène
2-méthylhexane	3-méthyl-2-pentène	1,4-diéthylbenzène
3-méthylhexane	2-méthyl-1-pentène	2-éthyltoluène
2,4,4-triméthylpentane	2,4,4-triméthyl-1-pentène	3-éthyltoluène
2-méthylheptane		4-éthyltoluène
3-méthylheptane	alpha-pinène	
4-méthylheptane	béta-pinène	

Tous ces composés se trouvent sous forme liquide à 20°C, il faut donc préalablement vaporiser les composés. Les composés (les 17 chlorés et les 35 HCNM sélectionnés) sont injectés et vaporisés dans un ballon préalablement mis sous vide. Quelques µl issus de ce ballon (généralement 50) sont injectés à l'aide d'une seringue dans le flux d'air échantillonné (dans notre cas un flux de gaz issu de la bouteille étalon contenant les 31 COV) par le Turbomatrix. La teneur ainsi générée pour chaque composé est de l'ordre de quelques ppb. Les composés sont injectés progressivement de manière à pouvoir être facilement identifiés sur le chromatogramme.

Les 2 chromatogrammes finaux, incluant les 31 COV, les composés chlorés visés et les 35 HCNM sélectionnés sont présentés en annexe 4. Outre les 4 coélutions mentionnées dans le paragraphe précédent, on remarque 2 autres coélutions totales sur la colonne CPSIL 5CB, l'une entre le méthylcyclohexane et le 1,2-dichloroéthane, l'autre entre l'isobutylbenzène et le 1,4-dichlorobenzène (cf. tableau 4 et annexe 4). Il conviendra d'en tenir compte lors du dosage de ces 2 composés chlorés.

Tableau 4. Coélutions observées entre les composés chlorés et les 35 HCNM

Coélutions	Temps de rétention (min)
méthylcyclohexane/1,2-dichloroéthane	14,14
isobutylbenzène/1,4-dichlorobenzène	28,53

Pour la suite de notre étude et pour des raisons de facilité, nous avons utilisé une bouteille étalon de type TO-14 dont la composition nous permet non seulement d'avoir les 17 composés chlorés visés, mais aussi d'autres composés chlorés ainsi que quelques-uns des principaux COV présents dans la liste des 31 COV (en particulier les composés aromatiques, cf. tableau 5). C'est avec cette bouteille étalon que seront déterminés en particulier les volumes de perçage des composés chlorés.

Tableau 5. Liste et teneur des composés présents dans la bouteille étalon

N°	Composé	Teneur (ppm)	N°	Composé	Teneur (ppm)
1	Dichlorodifluorométhane	1,06	20	cis-1,3-dichloropropène	1,20
2	Chlorométhane	1,15	21	trans-1,3-dichloropropène	1,17
3	1,2-dichloro-1,1,2,2-difluoroéthane	1,06	22	1,1,2-trichloroéthane	1,08
4	Chlorure de vinyle	1,08	23	Toluène	1,06
5	Bromométhane	1,03	24	1,2-dibromoéthane	1,20
6	Chloroéthane	0,98	25	Tétrachloroéthylène	1,05
7	Trichlorofluorométhane	1,10	26	Chlorobenzène	1,08
8	1,1-dichloroéthylène	1,06	27	Ethylbenzène	1,11
9	Dichlorométhane	0,84	28	M+p-xylène	2,16
10	1,1,2-dichloro-1,2,2-difluoroéthane	1,03	29	Styrène	1,10
11	1,1-dichloroéthane	0,93	30	Tétrachloroéthane + o-xylène	1,17
12	1,2-dichloroéthylène	1,00	31	1,3,5-triméthylbenzène	1,15
13	Trichlorométhane	0,95	32	1,2,4-triméthylbenzène	1,15
14	1,2-dichloroéthane	0,94	33	m-dichlorobenzène	1,12
15	1,1,1-trichloroéthane	0,93	34	p-dichlorobenzène	1,03
16	Benzène	0,94	35	o-dichlorobenzène	1,03
17	Tétrachlorométhane	0,94	36	1,2,4-trichlorobenzène	0,81
18	1,2-dichloropropane	0,84	37	Hexachlorobutadiène	0,81
19	Trichloroéthylène	0,93			

4.2 Etude des volumes de perçage

4.2.1 Vérification de l'efficacité du piège

Le volume de perçage est le volume de gaz échantillonné au-delà duquel le composé (présent dans l'échantillon) n'est plus retenu par le piège. Cela

se traduit par une stagnation de la quantité de composé retenue par le piège et cela même si l'on augmente le volume de prélèvement.

Une étude réalisée récemment sur le volume de perçage des 31 COV (BORBON, 2002) mettait en évidence le fait que l'on pouvait prélever jusqu'à 600 ml sans risque de perçage. Avant d'entreprendre l'étude des volumes de perçage des composés chlorés, nous avons souhaité contrôler l'efficacité du piège utilisé. Pour cela, un volume croissant de gaz étalon contenant les 31 COV (de 200 à 800 ml à un débit de 20 ml/min) a été prélevé et les aires des pics chromatographiques de chacun des composés notées. Le perçage se manifeste par la perte de proportionnalité entre les aires et le volume prélevé. Les résultats sont présentés sur la figure 2 pour quelques composés.

Nous pouvons observer qu'aucun composé ne perce à 800 ml de gaz échantillonné (même les plus légers tels que l'éthylène et l'acétylène). L'efficacité du piège est ainsi vérifiée et nous pouvons maintenant passer à l'étude des volumes de perçage des composés chlorés.

4.2.2 Etude du volume de perçage des composés chlorés

Afin de procéder à la mesure des teneurs en composés chlorés, il est fondamental de connaître le volume maximal de prélèvement qu'il ne faut pas dépasser sous peine de « perçage ». Afin de déterminer ce volume limite, nous avons prélevé successivement 100 à 1800 mL d'un mélange gazeux constitué des composés présents dans la bouteille étalon TO-14 diluée avec de l'air zéro (cf. tableau 6). Il est à noter que l'ensemble des manipulations effectuées dans cette partie a été réalisé sans utiliser la membrane Nafion, l'étude de l'influence de celle-ci ayant été réalisée ultérieurement (cf. paragraphe 4.4). En effet, le gaz échantillonné lors de ces essais étant sec, la présence de la membrane Nafion n'était pas indispensable. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 3 et en annexe 5.

Aucun phénomène de perçage n'est observé pour les composés chlorés, même pour les plus légers (figure 3), et ce, jusqu'à 1,8 L de gaz étalon échantillonné. Cependant, sur les courbes aire de pic = f(volume échantillonné), on observe une irrégularité pour le chlorométhane et le chloroéthane. Les mesures de ces deux composés semblent, d'un côté, manquer de répétabilité ; d'un autre côté, les aires des pics chromatographiques sont particulièrement faibles, ce qui se manifeste par une pente à faible coefficient directeur (2,6 pour le chloroéthane contre 81,3 pour le 1,1-dichloroéthane). Ce manque de répétabilité et de sensibilité rend l'étude des volumes de perçage difficile pour le chlorométhane et le chloroéthane.

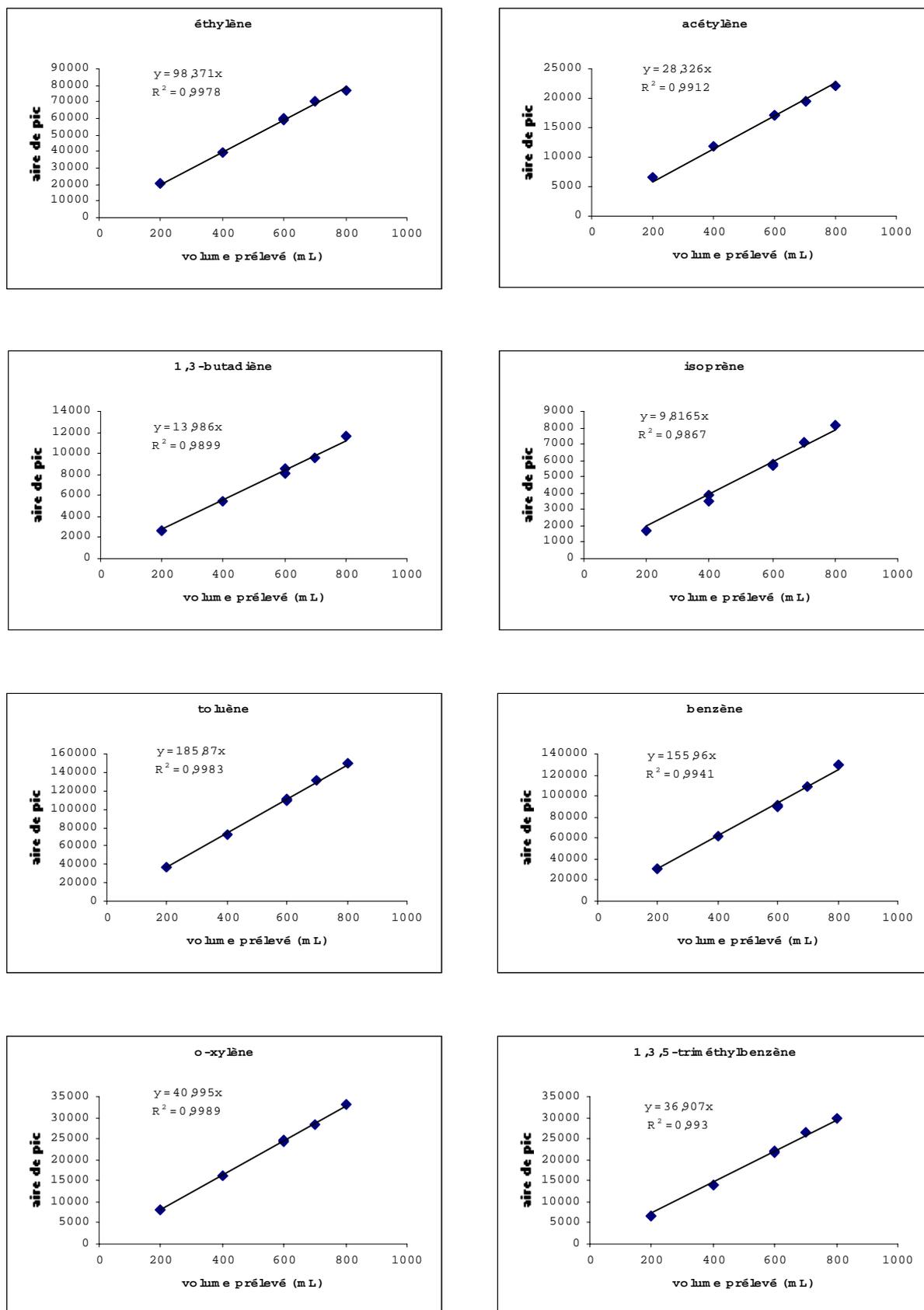


Figure 2. Vérification des volumes de perçage de quelques uns des 31 COV

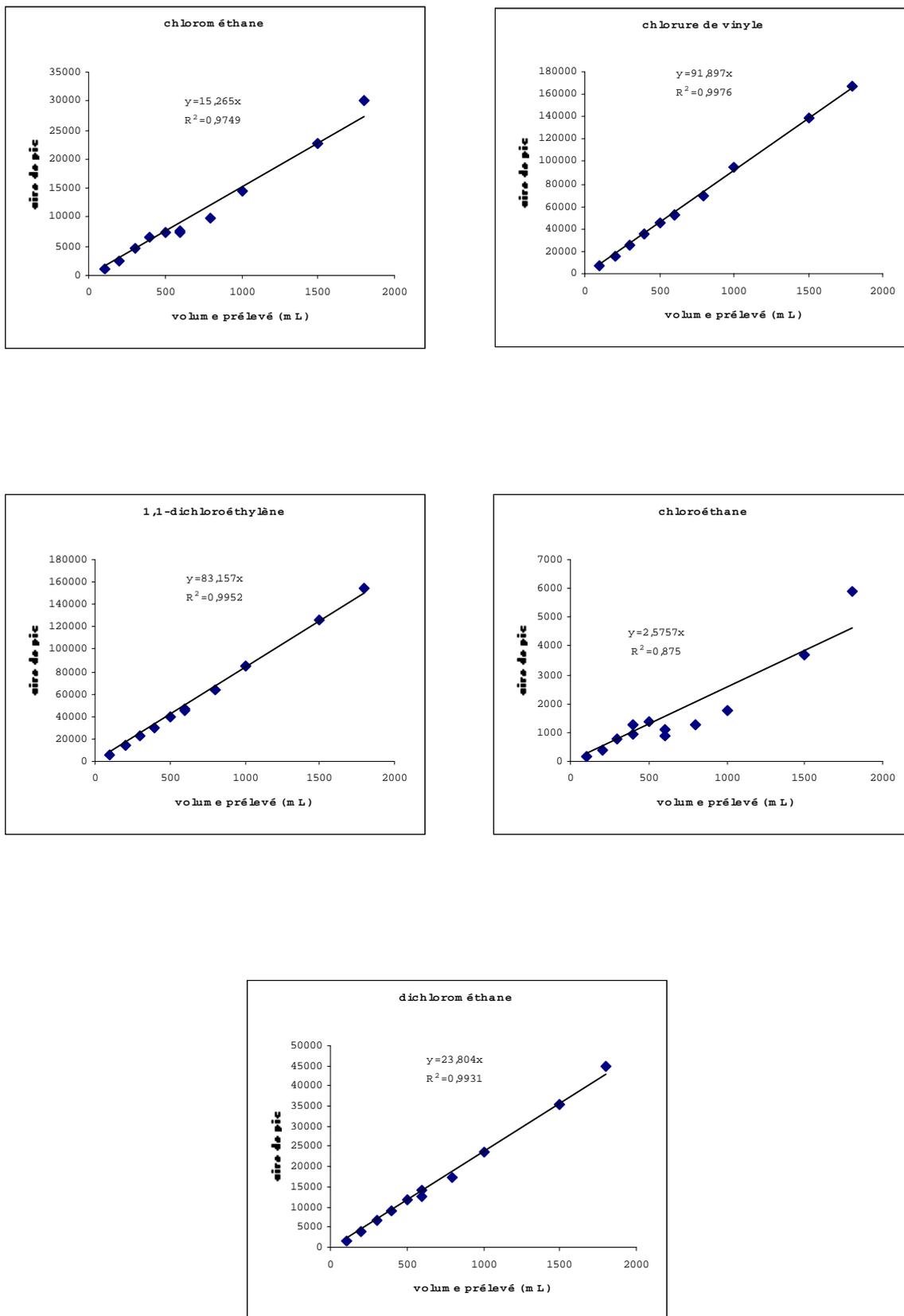


Figure 3. Vérification des volumes de perçage de quelques composés chlorés

Plusieurs pistes pour expliquer ces observations se présentent à nous. Les deux plus probables sont que ces deux composés sont retenus par la colonne (ces 2 composés étant élués sur la colonne Al_2O_3/KCl) ou que ces composés sont thermodégradés lors de la thermodésorption.

Tableau 6. Liste des composés chlorés étudiés présents dans la bouteille étalon TO-14

N°	Composé	teneur (ppm)	teneur générée (ppb)
1	Chlorométhane	1,15	4,87
2	Chlorure de vinyle	1,08	4,57
3	Chloroéthane	0,98	4,15
4	1,1-dichloroéthylène	1,06	4,49
5	Dichlorométhane	0,84	3,56
6	1,1-dichloroéthane	0,93	3,94
7	1,2-dichloroéthylène	1,00	4,24
8	Trichlorométhane	0,95	4,02
9	1,2-dichloroéthane	0,94	3,98
10	1,1,1-trichloroéthane	0,93	3,94
11	Tetrachlorométhane	0,94	3,98
12	Trichloroéthylène	0,93	3,94
13	1,1,2-trichloroéthane	1,08	4,57
14	Tetrachloroéthylène	1,05	4,45
15	Chlorobenzène	1,08	4,57
16	Tetrachloroéthane + o-xylène	1,17	4,96
17	1,4-dichlorobenzène	1,03	4,36

Afin de vérifier une de ces deux hypothèses, nous allons étudier l'influence de la thermodésorption.

4.3 Influence de la température de thermodésorption

A l'issue de l'étape de prélèvement, le piège passe rapidement de $-30^{\circ}C$ à une température de thermodésorption de $300^{\circ}C$. Il s'agissait de vérifier si cette température assurait une désorption complète et non destructive de l'ensemble des composés organo-chlorés visés. En effet, les composés lourds sont souvent difficilement désorbés du piège et les composés légers et/ou thermosensibles peuvent subir une dégradation due à un chauffage excessif. L'étude de l'influence de la température de thermodésorption a été faite à l'aide du mélange de la bouteille étalon (TO-14) avec un volume d'échantillonnage de 600mL prélevé à un débit constant de 20 mL/min pour des températures de 200, 250, 300, 350 et $400^{\circ}C$ (trois essais ont été réalisés à chaque température) et cela toujours sans membrane Nafion. Les résultats sont présentés sur la figure 4 et en annexe 6. Les valeurs reportées dans les histogrammes correspondent aux moyennes des 3 essais, les barres d'erreurs représentent les valeurs min et max.

L'influence de la température de thermodésorption est différente selon les composés :

- pour le dichlorométhane, le trichloroéthylène, le 1,1,2-trichloroéthane et le tétrachloroéthylène, pas de variations significatives quelle que soit la température ;

- pour le chlorobenzène, le 1,1,2,2-tétrachloroéthane et le 1,4-dichlorobenzène, augmentation de la réponse de l'analyseur de 15 à 27 % avec l'augmentation de la température de 200 à 300°C et d'au plus 10% lors du passage de 300°C à 400°C. Le chlorométhane, composé le plus léger de la famille, présente un comportement similaire à ces 3 derniers composés ;

- pour le 1,1-dichloroéthylène, le 1,1-dichloroéthane, le cis-1,2-dichloroéthylène, le trichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le 1,1,1-trichloroéthane et le tétrachlorométhane, diminution de 10 à 20% de la réponse de l'analyseur quand on passe d'une température de 200°C à 250°C, puis pas de variations significatives pour des températures allant de 250 à 400°C.

Pour le chloroéthane, la réponse est très aléatoire (manque de répétabilité) et il est difficile de relier l'influence de la température de thermodésorption à la réponse de l'analyseur (réponse très faible par ailleurs). Le chlorure de vinyle admet quant à lui une réponse maximum pour une température de 300°C.

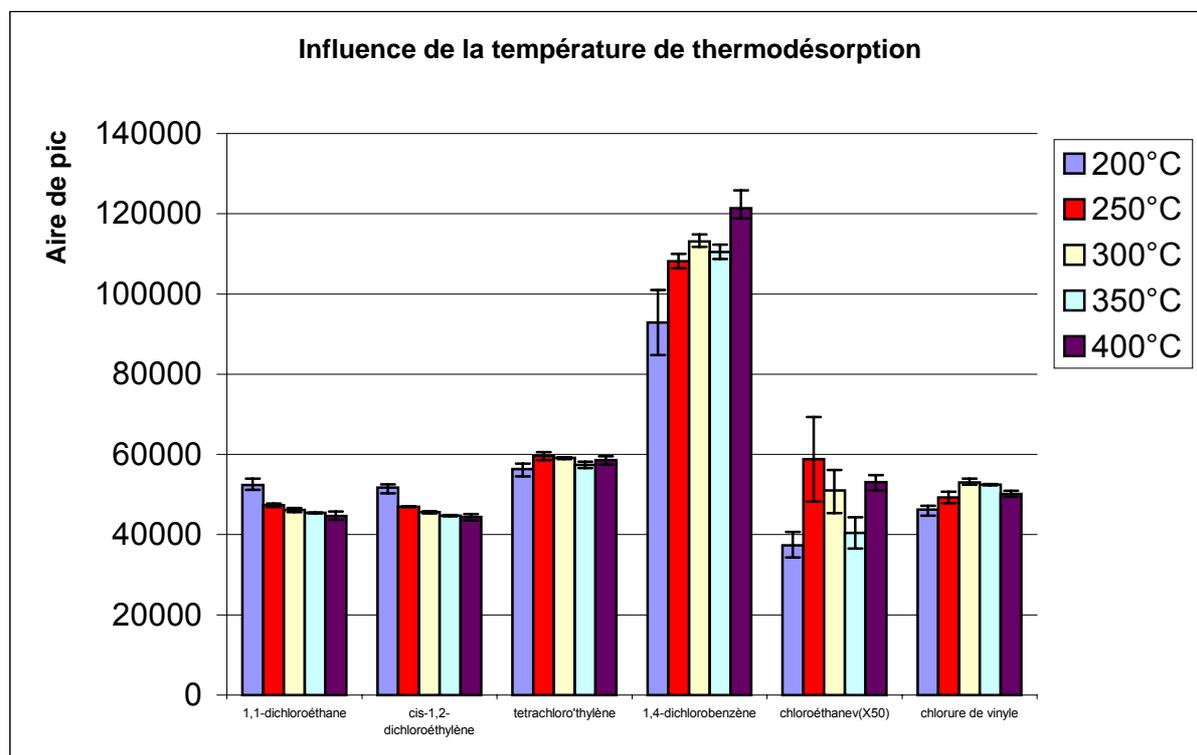


Figure 4. Influence de la température de thermodésorption pour quelques composés chlorés

Au vu de ces résultats, il semble que la température de 300°C soit un bon compromis à l'obtention de résultats corrects, que se soit pour les composés

lourds ou les composés légers, avec des écarts qui n'excèdent pas 20% dans la plupart des cas.

4.4 Influence de la membrane Nafion

Le premier maillon de la chaîne analytique est représenté par l'unité de déshydratation constituée d'une membrane Nafion perméable aux composés polaires, et en particulier à l'eau. Certains composés chlorés étant polaires, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de la membrane Nafion. Dans ce but, nous avons procédé à trois séries de trois mesures. La première série a été effectuée avec un gaz sec (en l'occurrence l'étalon de la bouteille TO-14) sans membrane Nafion, la deuxième avec un gaz sec avec membrane Nafion et enfin la dernière avec un gaz humide à 50% avec membrane Nafion. Les résultats sont présentés sur la figure 5 (quelques composés en exemple) et en annexe 7. Les valeurs reportées dans les histogrammes correspondent aux moyennes des 3 essais, les barres d'erreurs représentent les valeurs min et max.

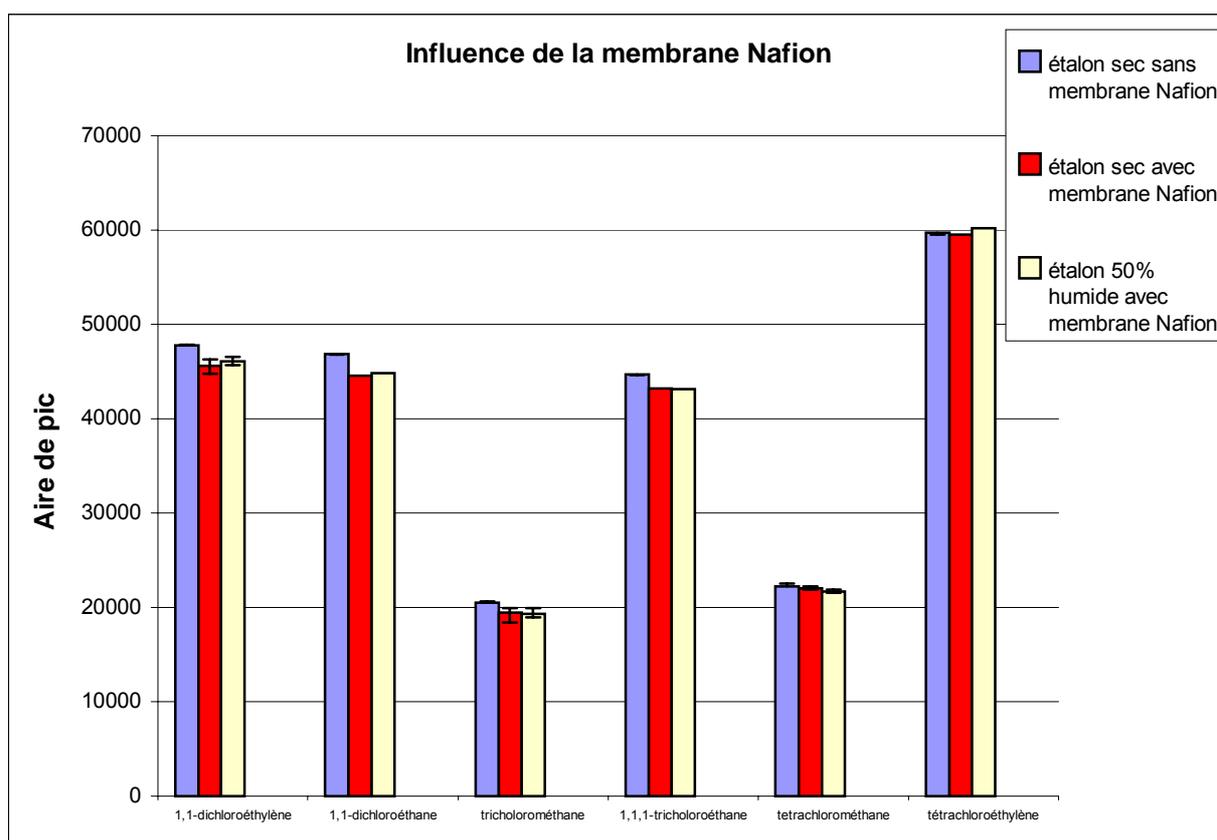


Figure 5. Influence de la membrane Nafion sur quelques composés chlorés

Quelle que soit la configuration utilisée, des résultats équivalents en terme d'aire de pic chromatographique sont relevés. Les différences observées sont, en général, inférieures à 5%. Il semble donc que la membrane Nafion n'ait pas d'influence sur la qualité de l'échantillonnage des composés chlorés. Il est ainsi

possible d'effectuer l'analyse des composés chlorés en utilisant la membrane Nafion comme moyen de déshydratation de l'échantillon.

5. Conclusion

Cette étude a permis d'évaluer les conditions nécessaires à la mise en place de la mesure en continu des composés chlorés. Tout d'abord, en raison d'une rétention totale de trois composés chlorés légers sur la colonne Plot alumine utilisée dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air, il a été nécessaire d'adapter les colonnes chromatographiques. Le choix définitif s'est porté sur les colonnes Plot $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ et CP Sil 5CB ; l'ensemble des essais conduits par la suite a été effectué à l'aide de ce jeu de colonnes. Les temps de rétention de chacun des 17 composés chlorés ont ensuite été déterminés et les éventuelles coélutions de ces derniers avec les composés de la liste des 31 COV et avec d'autres HCNM majeurs ont été examinées : quatre coélutions totales ont ainsi pu être mises en évidence, rendant impossible la quantification précise de ces quatre composés chlorés (chlorure de vinyle, 1,2-dichloroéthane, 1,1,2,2-tétrachloroéthane, 1,4-dichlorobenzène) avec l'utilisation d'un détecteur FID.

La deuxième partie de l'étude nous a conduit à mettre au point des conditions analytiques d'échantillonnage satisfaisantes pour la mesure des organochlorés. L'étude du volume de perçage a permis de constater qu'un grand volume d'échantillonnage pouvait être prélevé (au moins 1800 mL) sans risque de perte de composé. Une température de thermodésorption de 300°C s'est avérée être un bon compromis. Enfin, la membrane Nafion n'a pas présenté d'influence majeure sur la rétention de composé.

L'analyse qualitative en continu dans l'air ambiant de 11 des 17 composés chlorés de la liste de l'US-EPA est aujourd'hui possible, grâce à la méthode analytique développée dans ce travail. Des prélèvements canister à proximité de sites pollués en composés organochlorés, en collaboration avec quelques réseaux, devrait permettre, pour les 2 coélutions partielles (trichlorométhane et trichloroéthylène), de vérifier la faisabilité d'un dosage précis de ces 2 composés. La connaissance des coélutions permettra d'éviter les biais dans les analyses, en particulier lors de campagnes de mesure ciblées. Deux composés, le chlorométhane et le chloroéthane, ont toutefois manifesté un comportement atypique (manque de répétabilité et/ou de sensibilité important) et une mesure fiable de leur concentration nécessitera sans doute plus de précautions. La poursuite de ces travaux en 2004 devrait permettre *in fine* l'analyse qualitative et quantitative de ces composés toxiques en automatique dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air en France, au travers de la détermination des coefficients de réponse pratiques et théoriques et des limites de détection en particulier.

REFERENCES

- Borbon A.**, (2002) Le comportement des hydrocarbures non méthaniques en zone urbaine : identification et contributions des sources, *thèse de doctorat* présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille
- Dewulf J., van Langenhove H.**, (1997) Analytical techniques for the determination and measurement data of 7 chlorinated C₁- and C₂-hydrocarbons and 6 monocyclic aromatic hydrocarbons in remote air masses: an overview, *Atmospheric Environment*, 31 (20) 3291.
- Haselmann K.F., Ketola R.A., Laturus F., Lauritsen F.R., Gron C.**, (2000) Occurrence and formation of chloroform at Danish forest sites, *Atmospheric Environment*, 34, 187.
- IPCC** (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2000) Emissions scenarios, ed. N. Nakićenović, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Leach J., Blanch A., Bianchi A.C.**, (1999) Volatile organic compounds in an urban airborne environment adjacent to a municipal incinerator, waste collection centre and sewage treatment plant, *Atmospheric Environment*, 33, 4309.
- Locoge N., Galloo J.C., Guillermo R.**, (1997) Analyse des composés organiques volatils en réseau, *Rapport d'activités n°5 de l'EMD*, Mars 1997, marché ADEME n°4620046.
- McCulloch A., Midgley P.M.**, (1996) The production and global distribution of emissions of trichloroethene, tetrachloroethene and dichloroethane over the period 1988-1992, *Atmospheric Environment*, 30 (4) 601.
- Na K., Kim Y.P.**, (2001) Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, 35, 2603.
- Na K., Kim Y.P., Moon K., Moon I., Fung K.**, (2001) Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea, *Atmospheric Environment*, 35, 2747.
- Pankow J.F., Luo W., Bender D.A., Isabelle L.M., Hollingsworth J.S., Chen C., Asher W.E., Zogorski J.S.**, (2003) Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States, *Atmospheric Environment*, 37, 5023.
- Singh H.B., Salas L., Viezee W., Sitton B., Ferek R.**, (1992) Measurement of volatile organic chemicals at selected sites in California, *Atmospheric Environment*, 26A (16) 2929.
- Tanaka P.L., Riemer D.D., Chang S., Yarwood G., McDonald-Buller E.C., Apel E.C., Orlando J.J., Silva P.J., Jimenez J.L., Canagaratna M.R., Neece J.D., Buddie Mullins C., Allen D.T.**, (2003) Direct evidence for chlorine-enhanced urban ozone formation in Houston, Texas, *Atmospheric Environment*, 37, 1393.

Veillerot M., Locoge N., (2001) Etude de la mise au point de la mesure des COV sur un site industriel, *Rapport d'activités LCSQA n°3 de l'EMD*, Décembre 2001, Etude n°9, convention n°43/2000.

Yamamoto N., Okayasu H., Murayama S., Mori S., Hunahashi K., Suzuki K., (2000) Measurement of volatile organic compounds in the urban atmosphere of Yokohama, Japan, by an automated gas chromatographic system, *Atmospheric Environment*, 34, 4441.

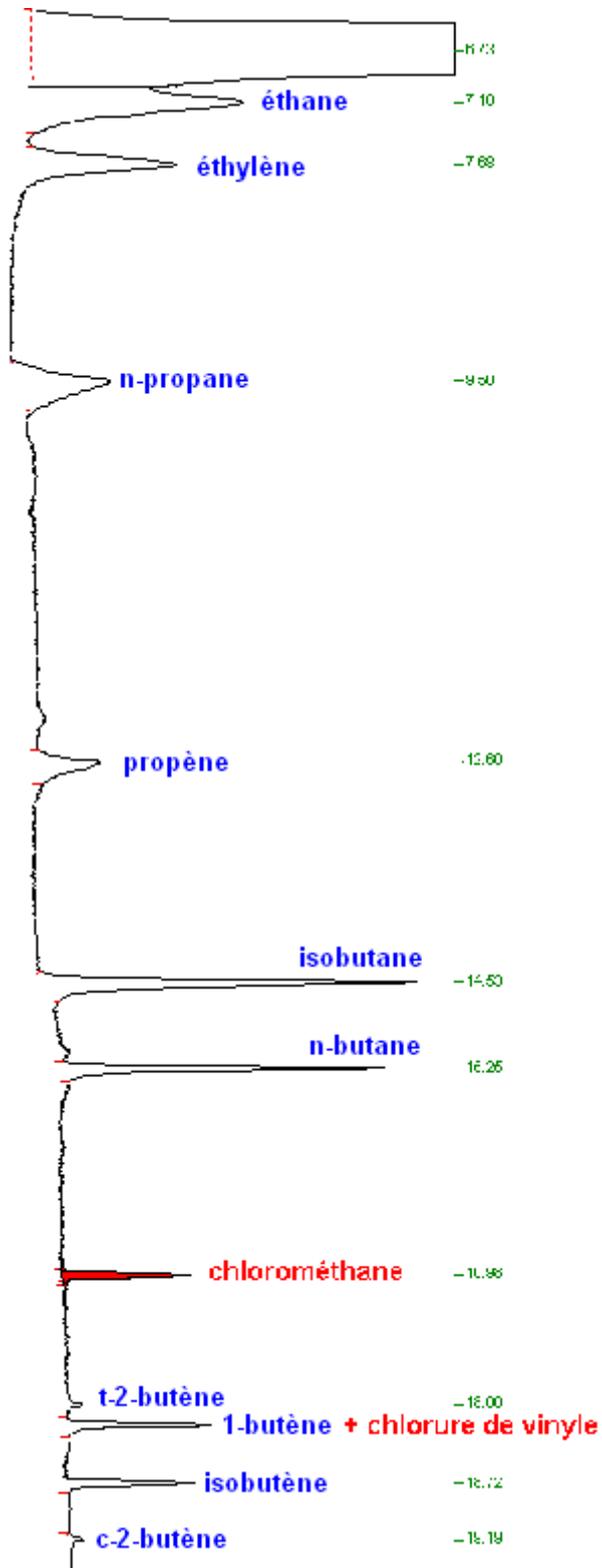
Zou S.C., Lee S.C., Chan C.Y., Ho K.F., Wang X.M., Chan L.Y., Zhang Z.X., (2003) Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China, *Chemosphere*, in press.

WHO, Air Quality Guidelines for Europe, WHO Regional Publications, European Series n°91, Copenhagen, 2000.

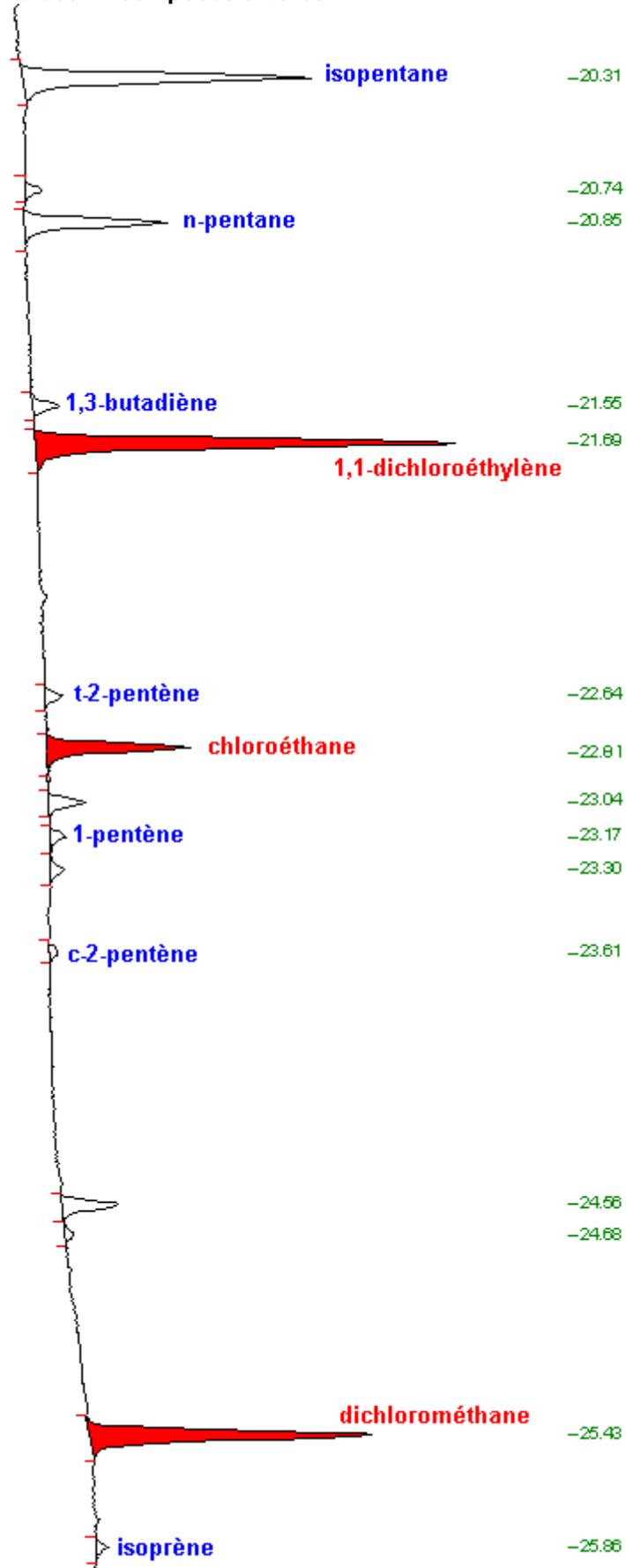
ANNEXES

ANNEXE 1

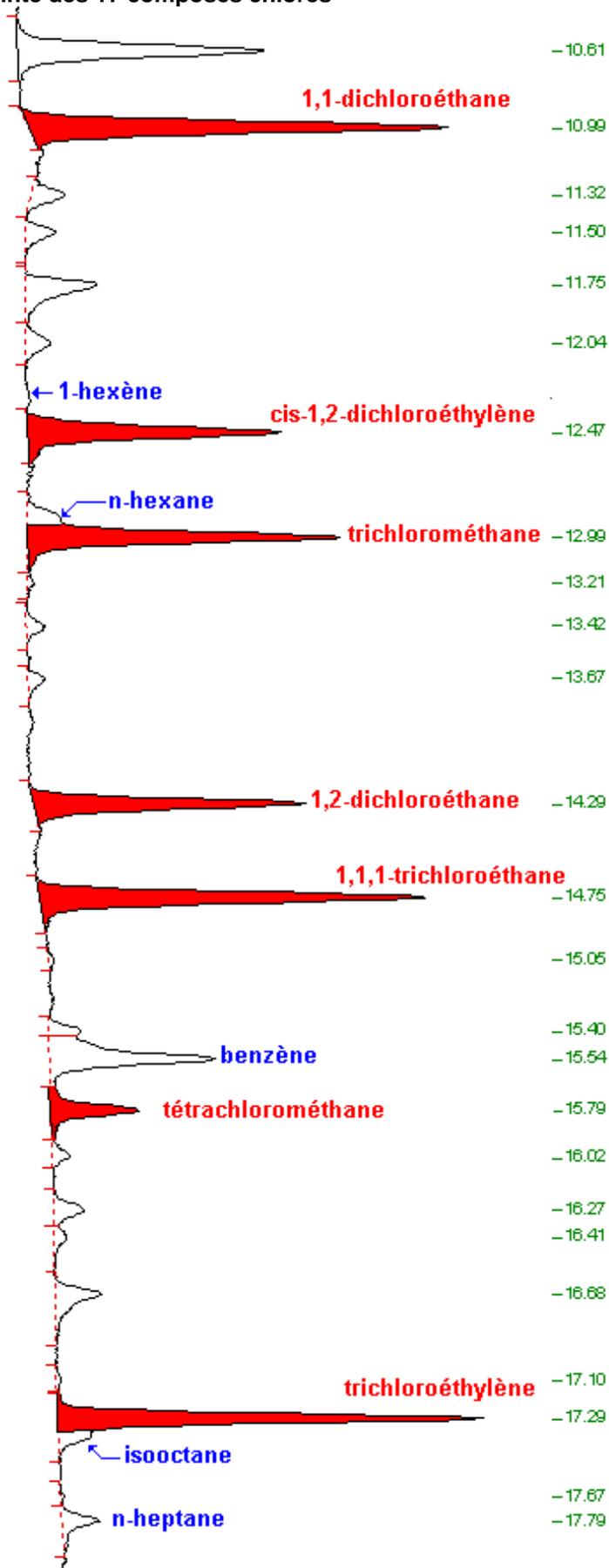
Empreinte des 17 composés chlorés



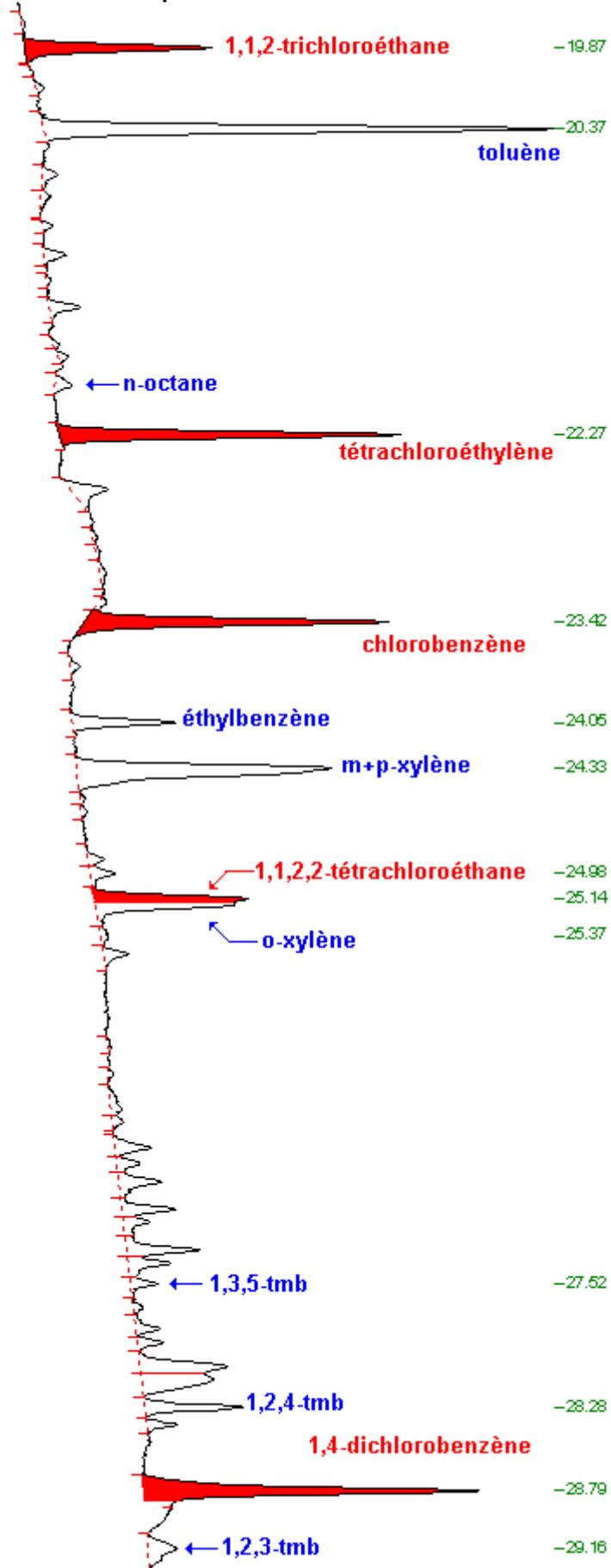
ANNEXE 1 - Empreinte des 17 composés chlorés



ANNEXE 1 - Empreinte des 17 composés chlorés

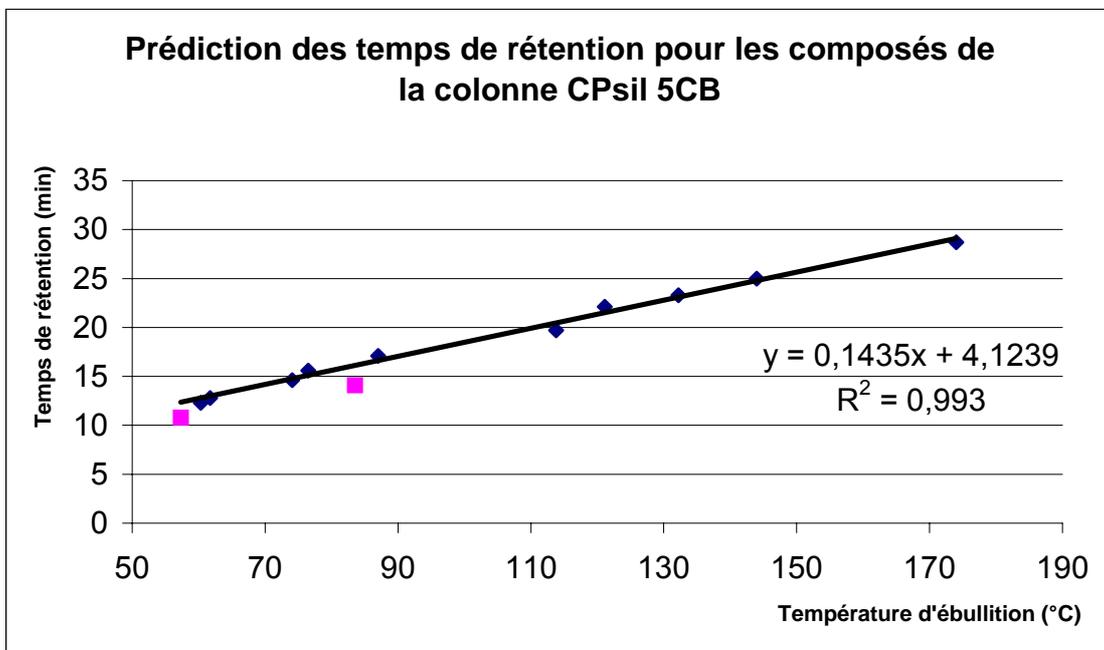
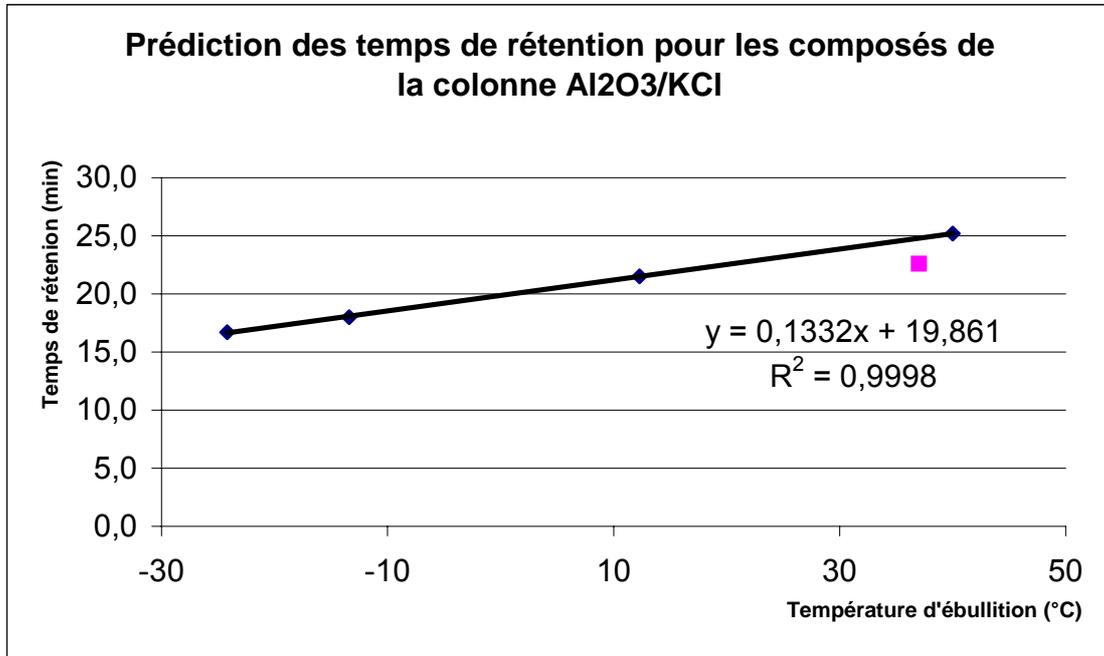


ANNEXE 1 - Empreinte des 17 composés chlorés



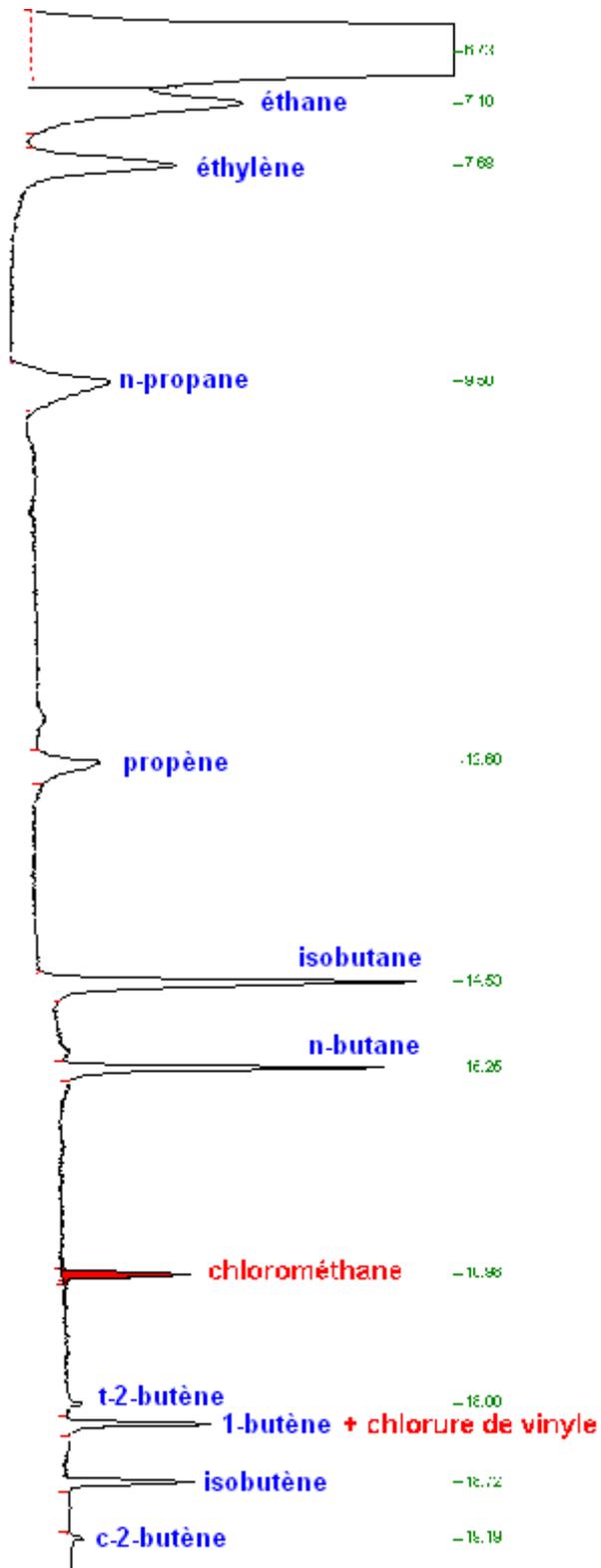
ANNEXE 2

Graphiques permettant d'associer la température d'ébullition d'un composé chloré à son temps de rétention

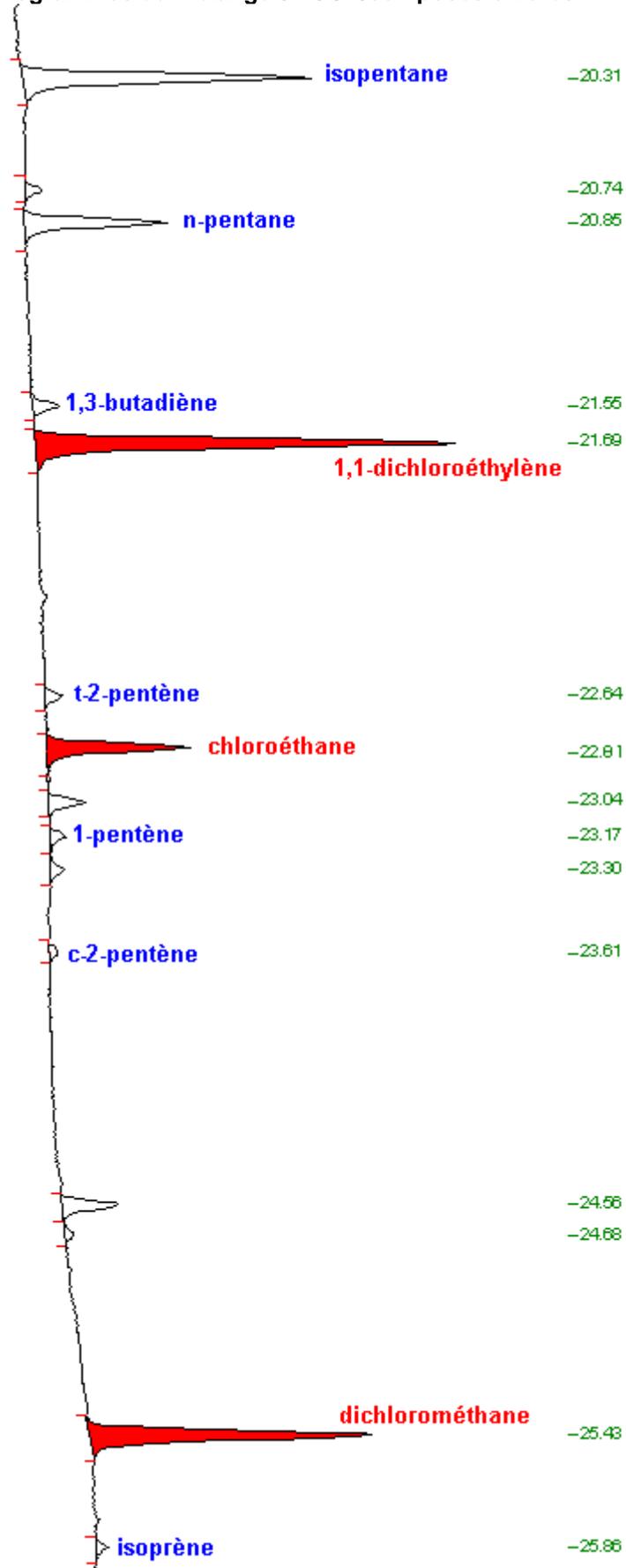


ANNEXE 3

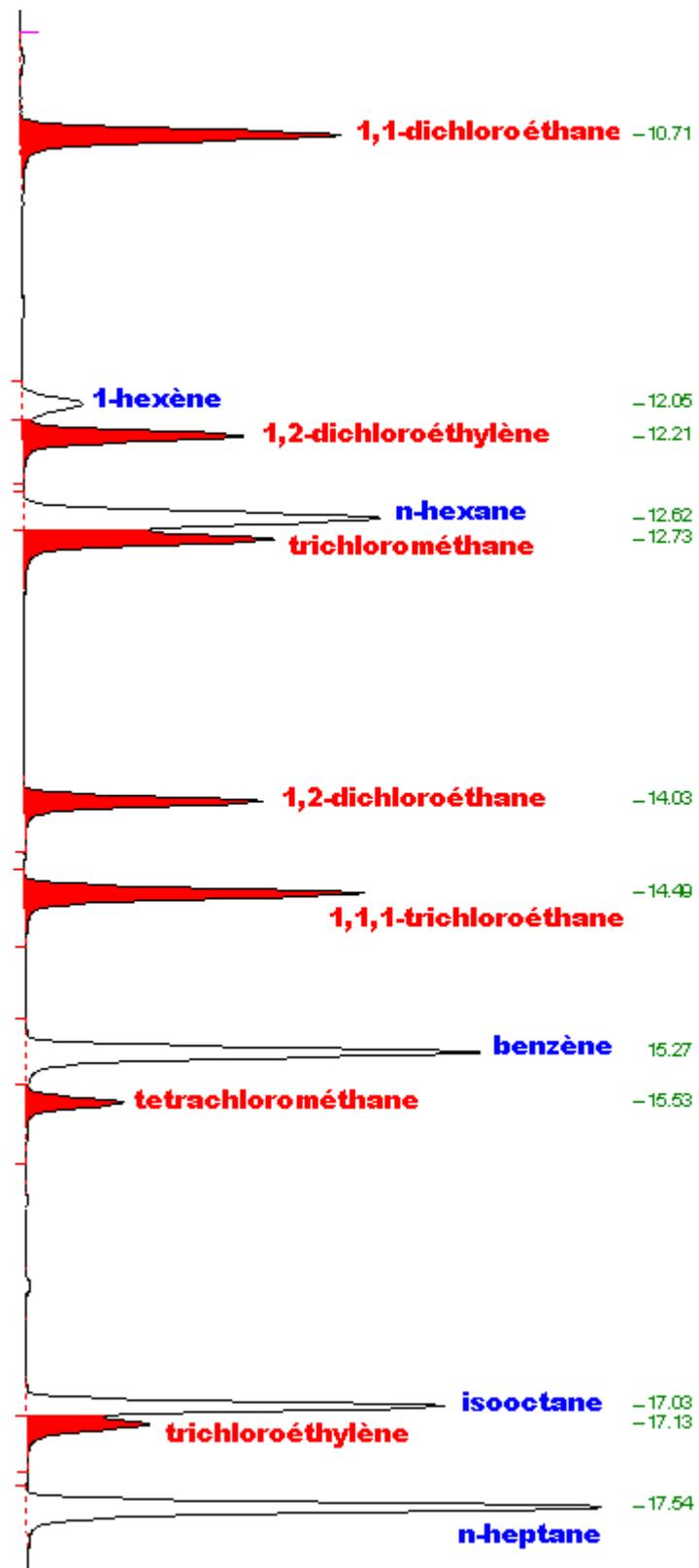
Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés



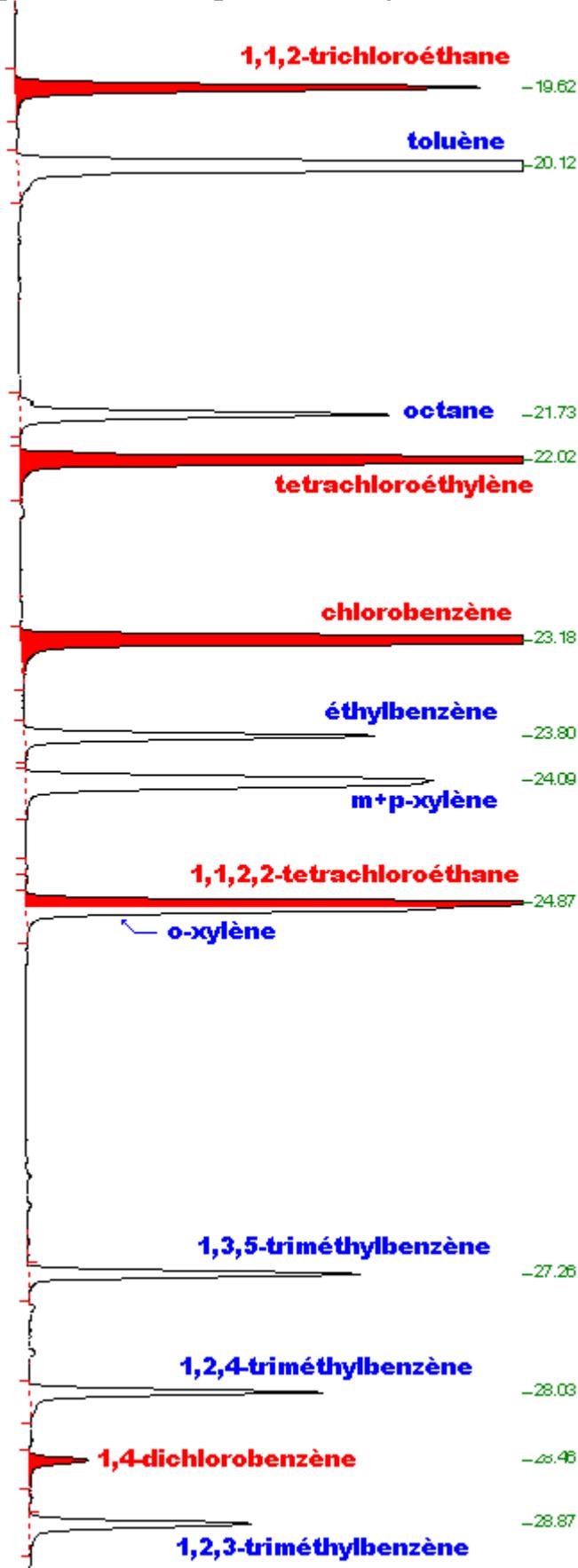
ANNEXE 3 - Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés



ANNEXE 3 - Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés

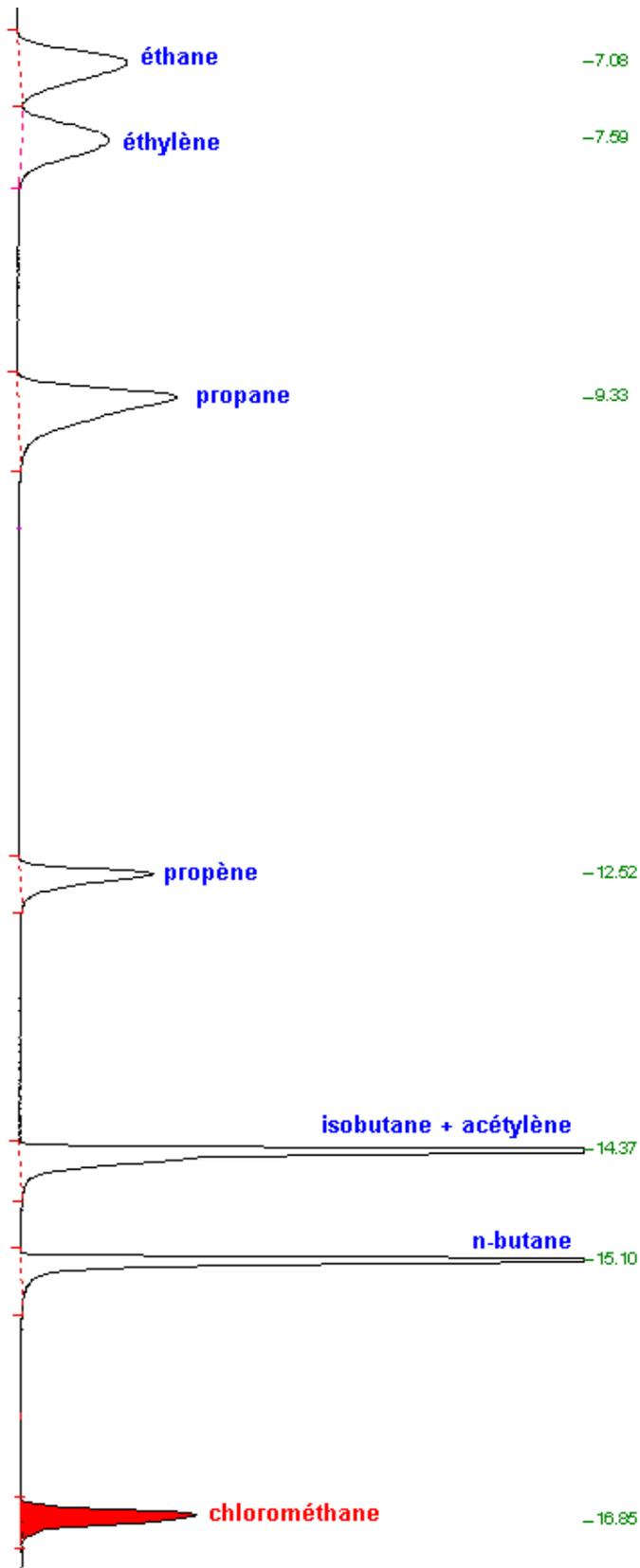


ANNEXE 3 - Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés

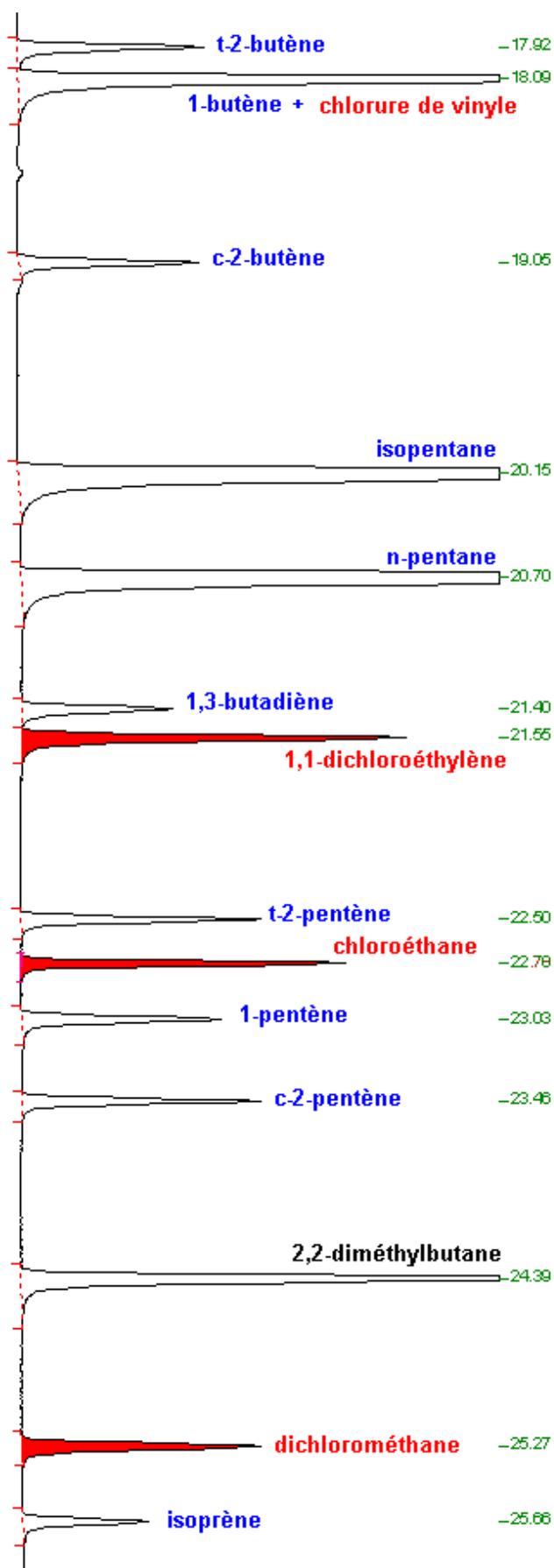


ANNEXE 4

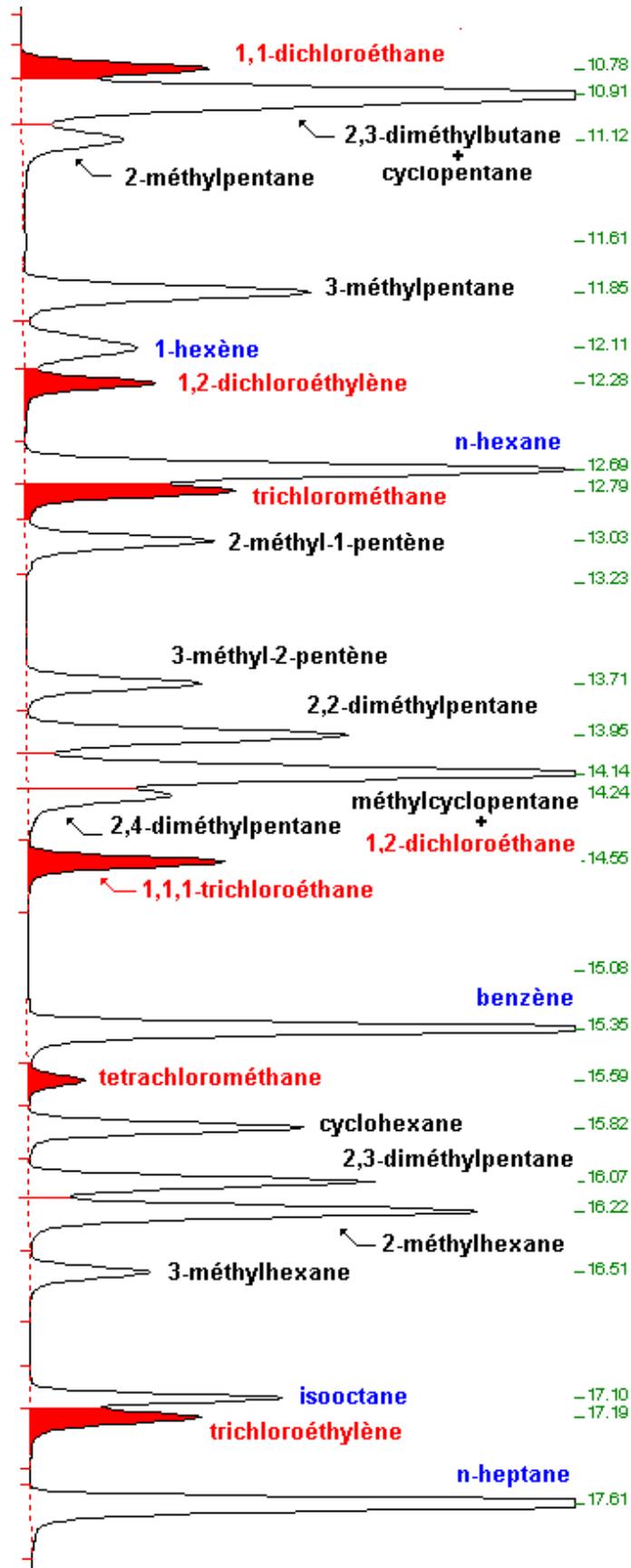
Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés/hydrocarbures supplémentaires



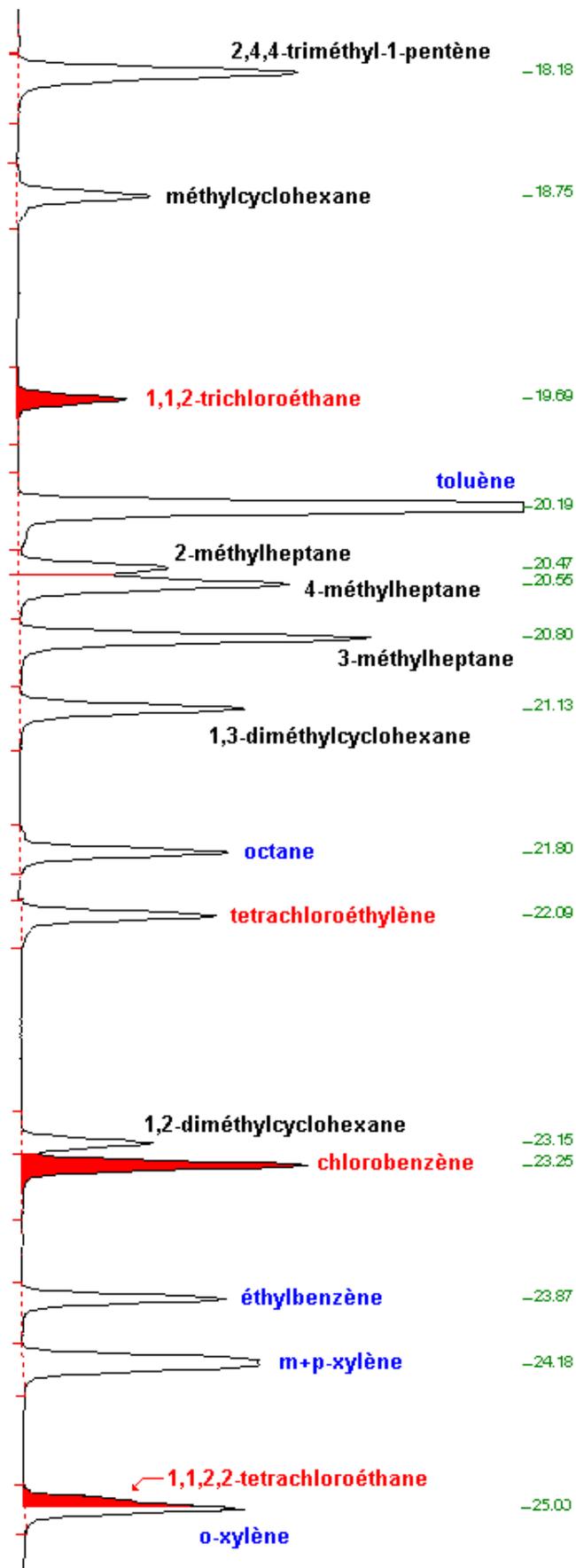
ANNEXE 4 - Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés/hydrocarbures supplémentaires



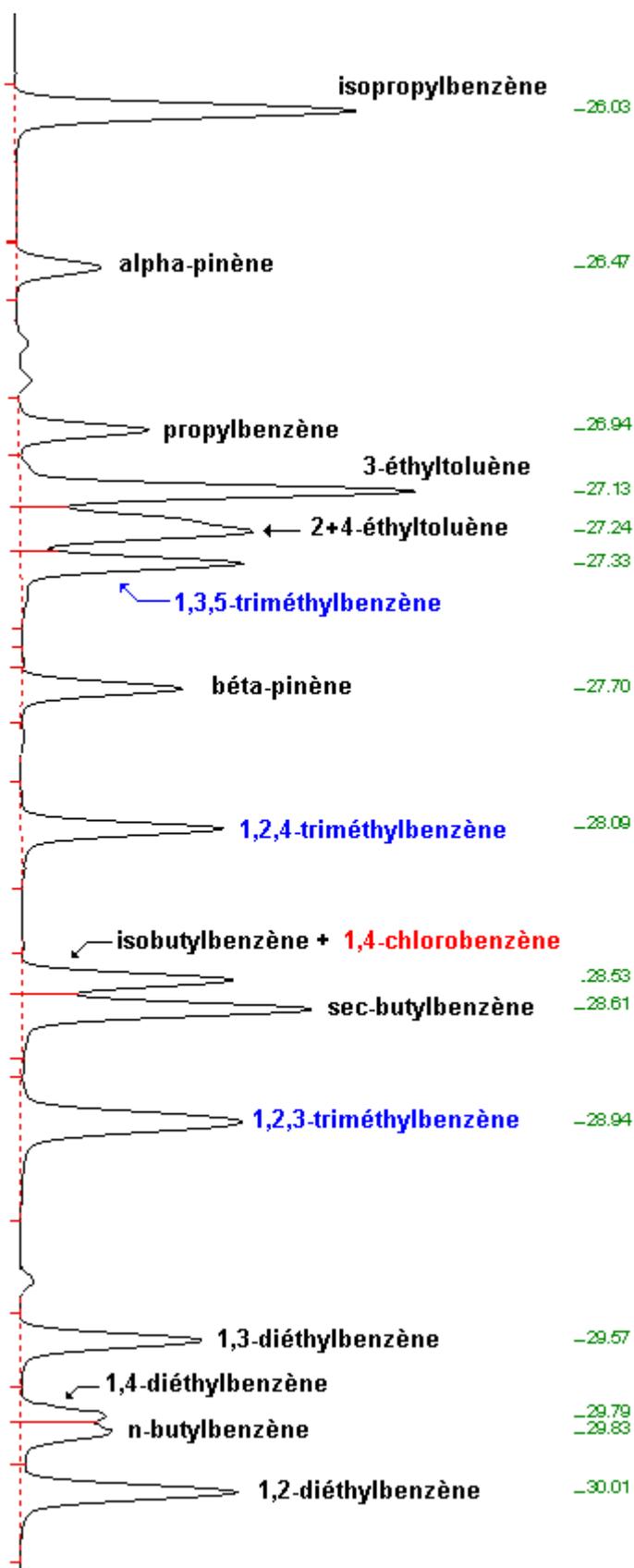
ANNEXE 4 - Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés/hydrocarbures supplémentaires



ANNEXE 4 - Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés/hydrocarbures supplémentaires

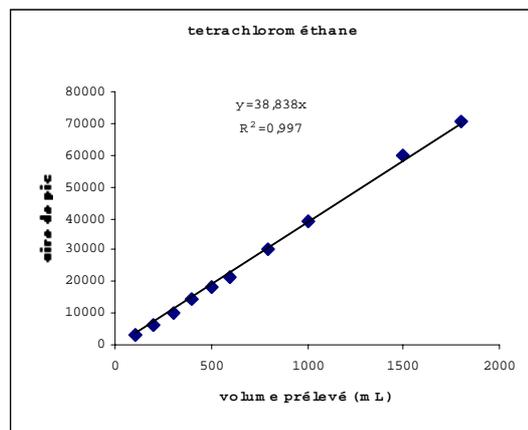
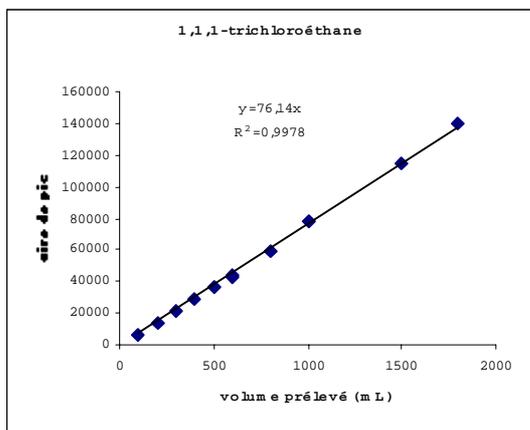
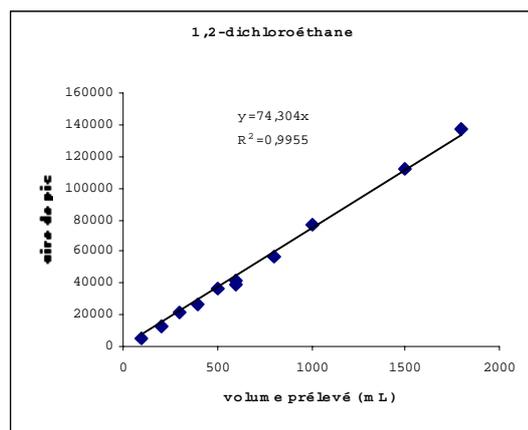
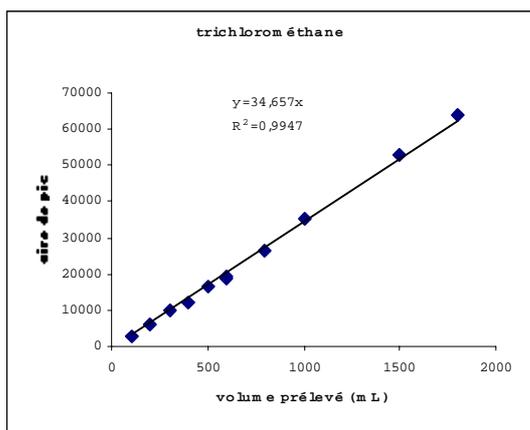
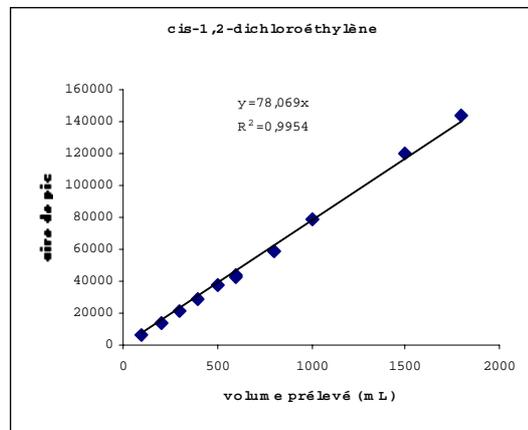
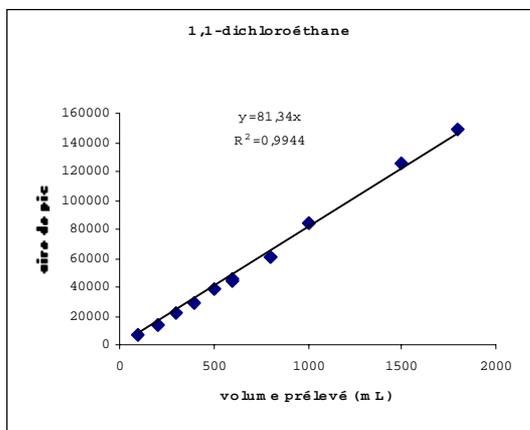


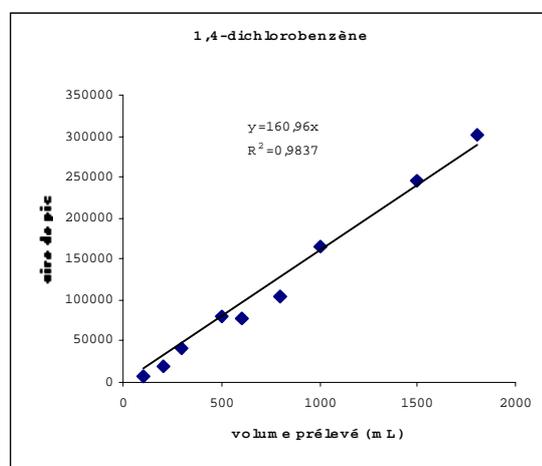
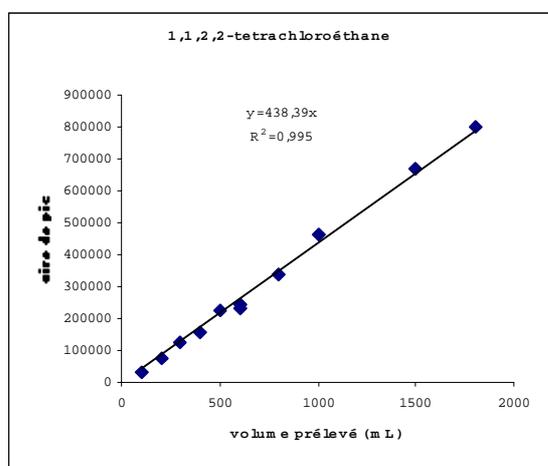
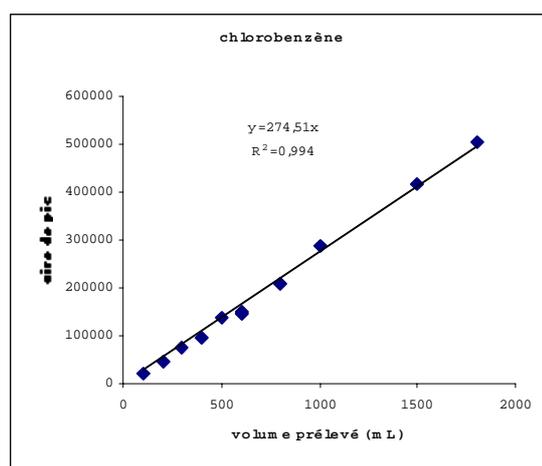
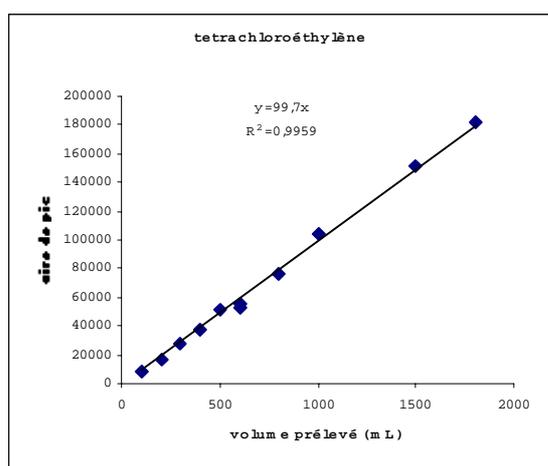
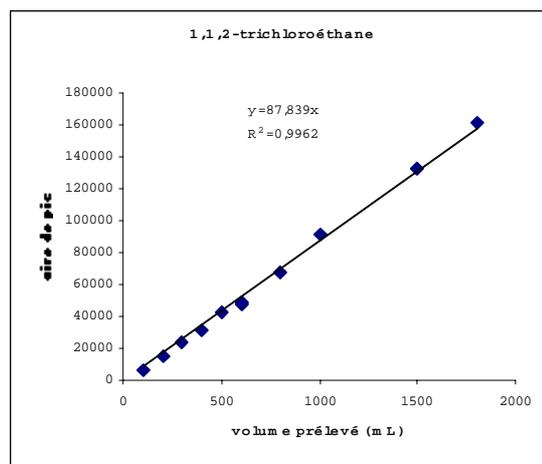
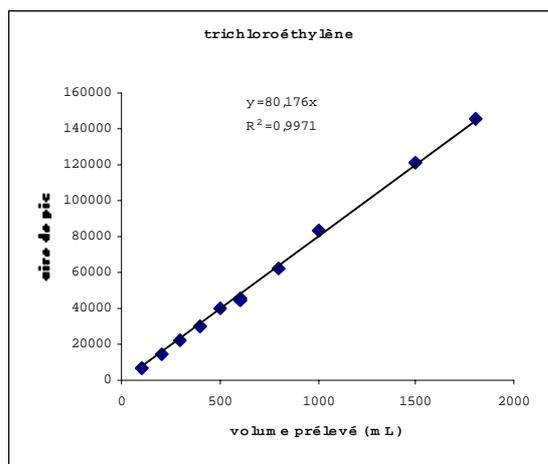
ANNEXE 4 - Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés/hydrocarbures supplémentaires



ANNEXE 5

Vérification des volumes de perçage des composés chlorés

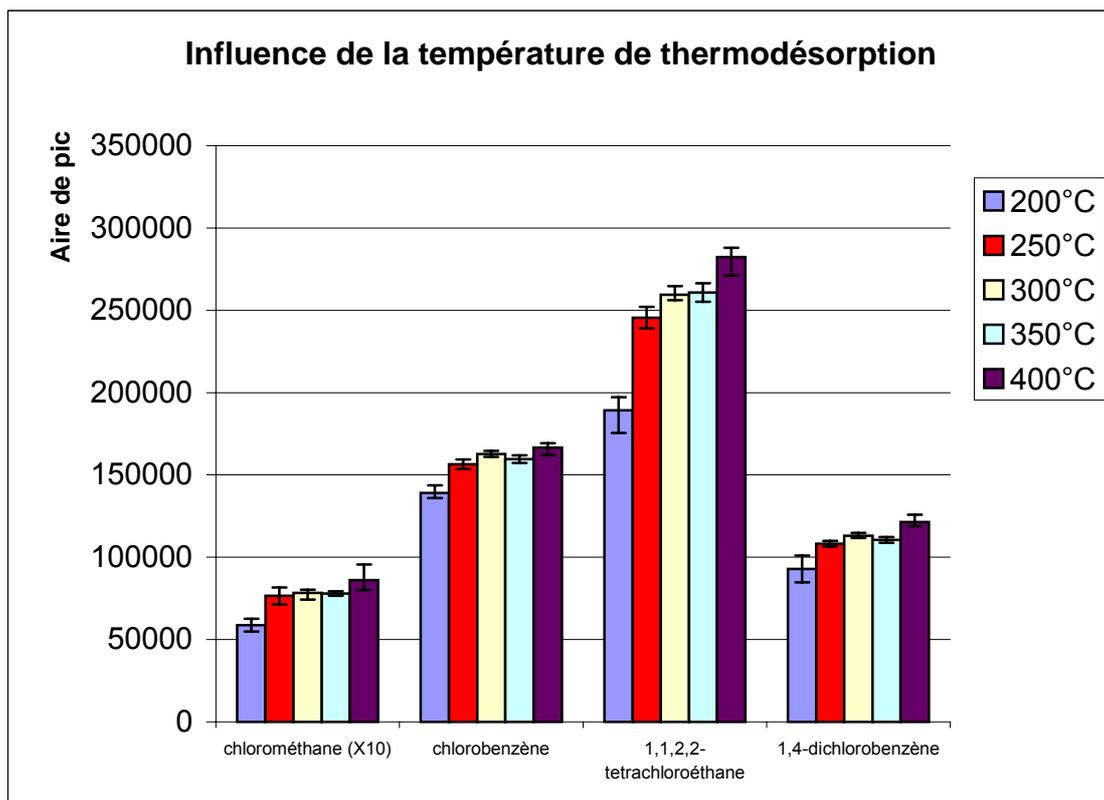
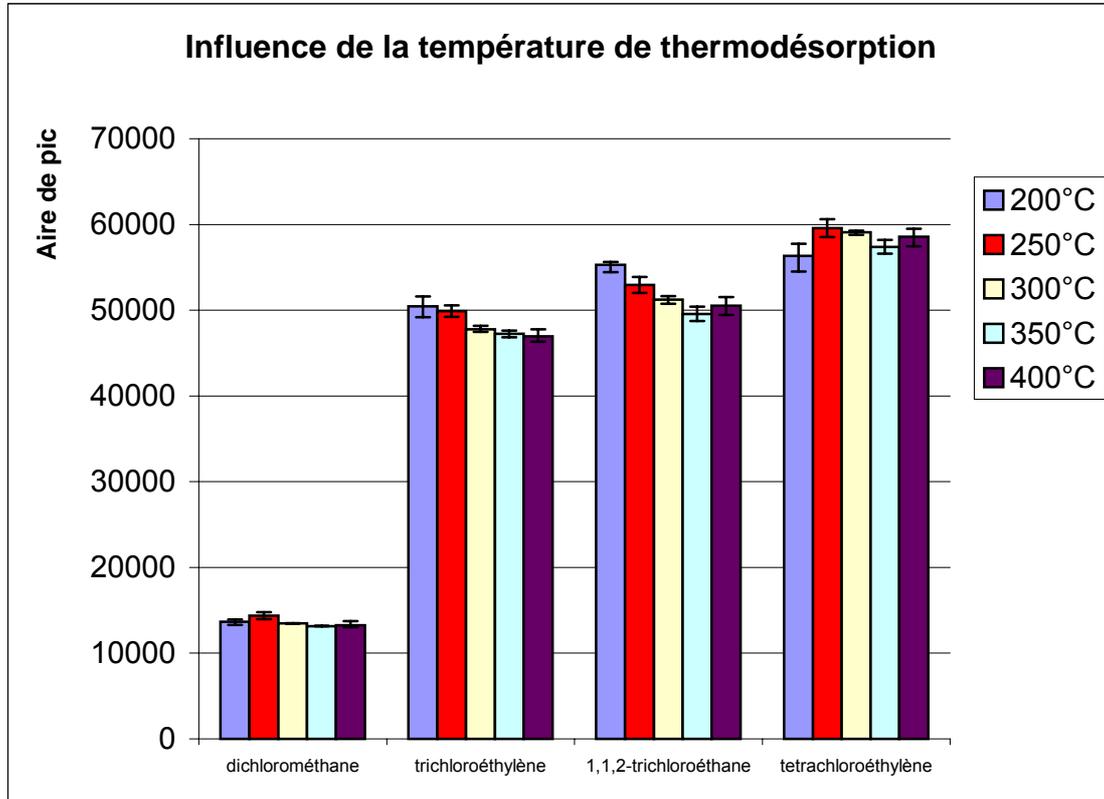


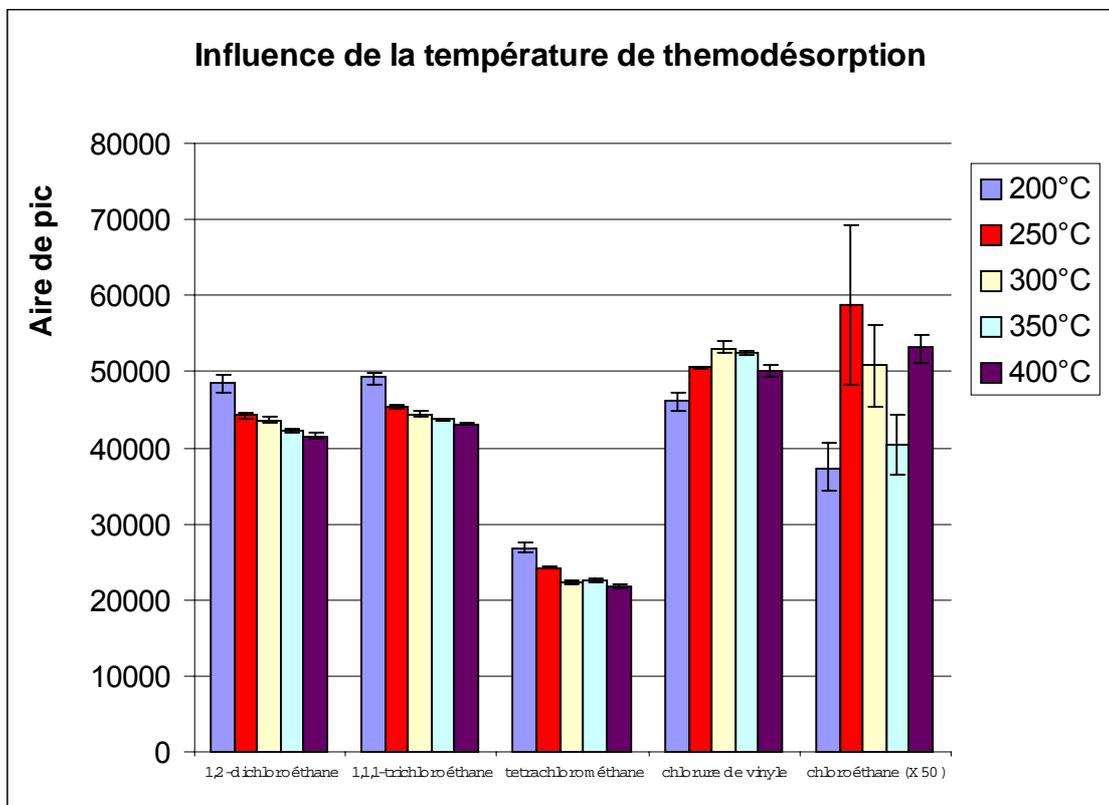
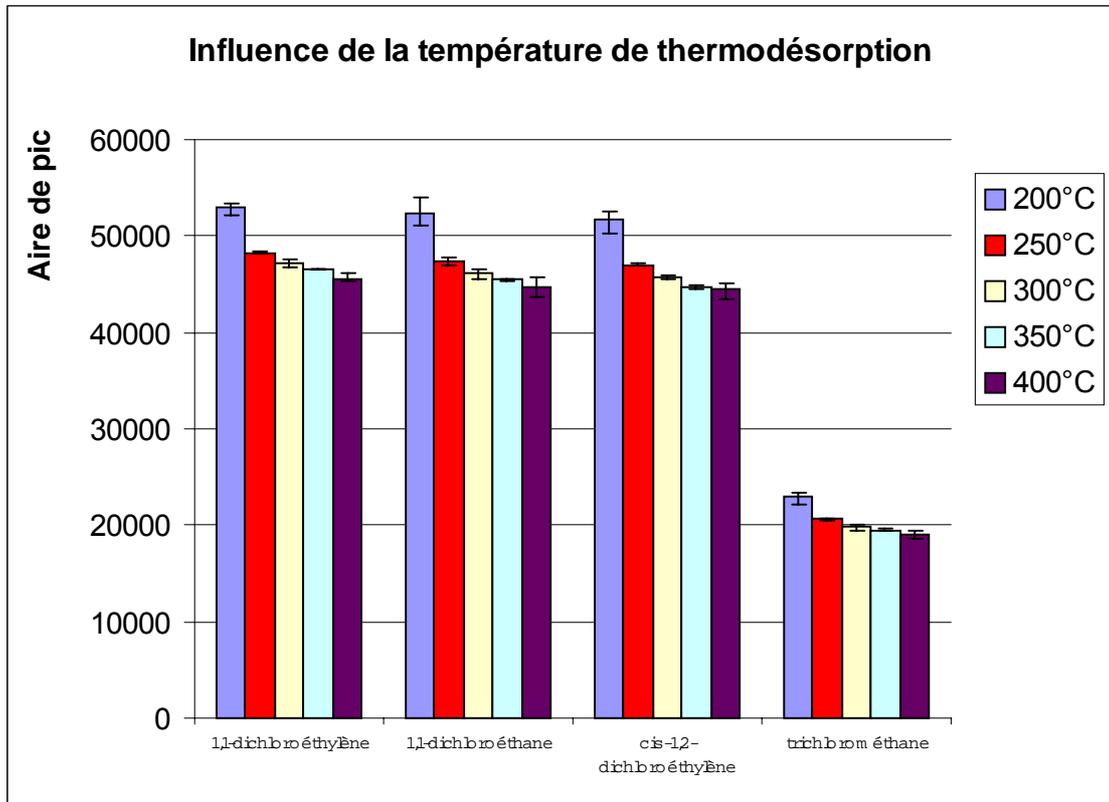


ANNEXE 6

Histogrammes de l'influence de la température de thermodésorption sur les composés chlorés

(Moyennes des 3 essais ; barres d'erreurs : valeurs min et max)





ANNEXE 7

Histogrammes de l'influence de la membrane Nafion

(Moyennes des 3 essais ; barres d'erreurs : valeurs min et max)

