

Note technique

Évaluation des restrictions d'usage du Carbopack X
pour l'échantillonnage passif et actif du 1,3-butadiène
dans l'air ambiant

Novembre 2025



Groupement d'intérêt scientifique



Travaux réalisés par
IMT Nord Europe
dans le cadre du

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air

Evaluation des restrictions d’usage du Carbopack X pour l’échantillonnage passif et actif du 1,3-butadiène dans l’air ambiant

Darya URIPINA – IMT Nord Europe

Vérification : Sabine CRUNAIRE – IMT Nord Europe

Approbation : Nadine LOCOGE – IMT Nord Europe, le 9 janvier 2026

Liste des personnes ayant participé à l’étude

Thierry Leonardis – IMT Nord Europe

Table des matières

1	INTRODUCTION	9
2	MATERIELS ET METHODES	11
2.1	Gaz	11
2.2	Tubes d'échantillonnage	12
2.2.1	Échantillonnage passif.....	12
2.2.2	Échantillonnage actif	12
2.3	Instrumentation et conditions chromatographiques.....	12
2.4	Mode opératoire expérimental.....	13
2.4.1	Chambre expérimentale	14
2.4.2	Échantillonnage passif.....	14
2.4.3	Échantillonnage actif	14
3	RESULTATS ET DISCUSSION	15
3.1	Échantillonnage passif.....	15
3.1	Échantillonnage actif.....	19
4	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	21
5	RÉFÉRENCES	22

Résumé

Deux méthodes couramment utilisées pour mesurer la concentration en 1,3-butadiène dans l'air ambiant reposent sur l'utilisation de tubes adsorbants remplis de Carbopack X : l'échantillonnage actif et l'échantillonnage passif radial. Cette étude de laboratoire visait à évaluer l'adéquation de ces techniques pour la surveillance à long terme du 1,3-butadiène dans l'air ambiant.

Les résultats obtenus ne soutiennent pas l'utilisation du préleveur passif Radiello (code 141) pour la détermination de la concentration en 1,3-butadiène. En effet, le débit d'échantillonnage apparaît dépendant des conditions expérimentales. De plus, les essais ont montré que ce type de préleveur ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante des épisodes de concentrations élevées.

Concernant l'échantillonnage actif, il est nécessaire de veiller au respect de la limite d'échantillonnage sécurisée, qui diminue fortement avec l'augmentation de la température et de l'humidité relative. Pour un débit de $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, le volume de claquage par gramme de Carbopack X est compris entre 81,6 et 84,0 L à 20°C et 50 % d'humidité relative, entre 61,2 et 64,8 L à 20°C et 80 % d'humidité relative, et entre 24,0 et 28,8 L à 30°C et 80 % d'humidité relative. Les faibles volumes de claquage observés dans certaines conditions conduisent à des durées d'échantillonnage limitées, incompatibles avec une surveillance à long terme. Ces résultats soulignent la nécessité de développer des supports adsorbants plus adaptés à l'échantillonnage actif du 1,3-butadiène dans l'air ambiant.

Abstract

Two widely used sampling methods for measurement of 1,3-butadiene in ambient air include active sampling and radial passive sampling techniques using sorbent tubes filled with Carbopack X adsorbent.

The laboratory study was designed to evaluate the suitability of these sampling methods for long-term monitoring of 1,3-butadiene in ambient air. The results point against the use of passive radial diffusive sampling for determination of 1,3-butadiene due to the dependence of its uptake rate on experimental conditions. Inability to correctly reflect the occurrence of episodes of high concentration levels using radial diffusive passive sampling was proven experimentally.

As for active sampling technique, caution must be taken as to not overreach the safe sampling limit which considerably decreases as a function of temperature and relative humidity. At $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ flowrate, the breakthrough volume per gram of Carbopack X material is established at 81.6-84.0 L at 50% RH, 20 °C; 61.2-64.8 L at 80% RH, 20 °C; and 24.0-28.8 L at 80% RH, 30 °C. Relatively low sampling times associated with these sampling volumes point to the need to develop more adequate supports for active sampling to enable long-term ambient monitoring.

1 Introduction

Le 1,3-butadiène est un polluant volatil dangereux utilisé comme intermédiaire dans la fabrication d'adhésifs, de caoutchoucs synthétiques, de polymères, de fibres organiques, de plastiques, de résines, de peintures, de revêtements, de lubrifiants et de produits d'entretien pour voitures (US EPA, 2020). Outre la proximité des sites de fabrication des produits susmentionnés, ses principales sources environnementales sont associées aux gaz d'échappement des voitures et à la fumée de bois (Duffy and Nelson, 1997 ; Strandberg et al., 2006 ; IARC, 2008). La plus forte exposition au butadiène est observée dans les locaux professionnels avec des niveaux d'exposition pouvant atteindre 2 mg m⁻³ rapportés pour les États-Unis et l'Union Européenne (IARC, 2008). En ce qui concerne l'exposition non professionnelle, le 1,3-butadiène est détecté à des niveaux moins élevés. Les concentrations moyennes en 1,3-butadiène de l'air intérieur, mesurées à l'intérieur de bâtiments résidentiels, sont comprises entre 0,1 et 2,5 µg.m⁻³ (Huy et al., 2018). Les concentrations en 1,3-butadiène de l'air ambiant présentent une forte variabilité et sont comprises entre quelques ng.m⁻³ en zones rurales et plusieurs centaines de µg.m⁻³ au voisinage direct des sources industrielles (Sauvage et al., 2009 ; Gallego et al., 2018a ; Vallecillos et al., 2018).

Le 1,3-butadiène est un gaz incolore caractérisé par une haute réactivité et une courte durée de vie (Dollard et al., 2001). Il est principalement voué à être éliminé par les radicaux hydroxyles présents l'atmosphère, avec des durées de vie estimées respectivement à 4,2 h et 21 h en été et en hiver (la constante cinétique pour la réaction du 1,3-butadiène avec les radicaux OH à 298 K est égale à 6,7.10⁻¹¹ cm³.molécules⁻¹.s⁻¹) (Dollard et al., 2001). Sa courte durée de vie explique que son potentiel de transport à grande distance soit limité (Hughes et al., 2001).

Le 1,3-butadiène est classé comme agent cancérogène de groupe 1 par le Centre international de recherche sur le cancer (IARC) qui le place sur la liste de composés nécessitant une surveillance adéquate (IARC, 2008). L'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) classe le 1,3-butadiène comme agent cancérogène de classe 1A et agent mutagène de classe 1B (EC, 2008). D'après les données modélisées sur les animaux, l'atrophie ovarienne est le plus haut risque lié à l'exposition au 1,3-butadiène (US EPA, 2002). La concentration de référence associée à la réponse de référence à 10 % due à une exposition sur 50 ans (de la naissance à la ménopause) a été établie à 0,9 ppb (2,0 µg.m⁻³) (US EPA, 2002). Le plus haut risque cancérigène pour la population mondiale était associé à un type spécifique de leucémie, appelée néoplasme lymphoïde (Sielken and Valdez-Flores, 2015). Plus particulièrement, dès l'âge de 70 ans, un risque significatif de 1/100 000 a été établi à une concentration ambiante de 0,06 ppm (135 µg.m⁻³) (Sielken and Valdez-Flores, 2015). Comme pour l'exposition professionnelle, dès l'âge de 70 ans, un risque de 1/100 000 pour l'exposition sur 45 ans (depuis l'âge de 20 ans) est lié à une concentration en 1,3-butadiène de 0,273 ppm (614 µg.m⁻³) (Sielken and Valdez-Flores, 2015). Selon l'Agence nationale de sécurité sanitaire, de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES), une exposition professionnelle jusqu'à 8 µg.m⁻³ (3,6 ppb) pendant 8 heures par jour, 240 jours par an (de 25 à 70 ans), entraîne une hausse du risque de mortalité de 1/100 000 associée à une leucémie (ANSES, 2011). Actuellement, d'après les rapports de synthèse rédigés par les organisations mondiales (US EPA, 2002 ; JRC, 2002 ; AFSSET, 2010 ; INERIS, 2019 ; ANSES, 2019), une valeur de toxicité de référence de 2,0 µg.m⁻³ est établie par l'ANSES pour une exposition chronique par voie respiratoire (ANSES, 2021). De plus, les produits issus de la réaction du 1,3-butadiène avec les radicaux hydroxyles et l'ozone présents dans l'air ambiant comprennent l'acroléine et le formaldéhyde, qui sont également considérés comme toxiques (Kramp and Paulson, 2000).

Pour le 1,3-butadiène, on distingue deux types de surveillance : la surveillance à court terme sur les lieux de travail à des concentrations de l'ordre du mg.m⁻³ et la surveillance à long terme de l'air ambiant avec des concentrations de l'ordre du µg.m⁻³. Sur les deux, la surveillance environnementale pose davantage de problèmes car l'air ambiant est un système dynamique. Par

conséquent, de hautes variations de température et d'humidité, des changements de vitesse et de direction du vent et d'éventuels épisodes passagers sont à prévoir. L'estimation du risque de cancer au cours d'une vie, associé à une exposition personnelle au 1,3-butadiène présent dans différents environnements, fait l'objet de recherches approfondies (Delgado-Saborit et al., 2011 ; Huy et al., 2018). Cette publication traite en particulier des problèmes liés à la surveillance du 1,3-butadiène présent dans l'air ambiant, pour laquelle la méthode idéale devrait présenter les caractéristiques suivantes : sensibilité aux faibles concentrations en 1,3-butadiène ; amplitude de réponse suffisamment large pour inclure les épisodes passagers de hautes concentrations ; applicabilité à la surveillance à long terme (pour fournir les informations les plus précises sur les niveaux d'exposition annuels moyens en utilisant le moins de mesurages possible) ; conformité aux niveaux réels des paramètres environnementaux tels que température, humidité et vitesse du vent ; résistance aux variations de température et d'humidité ; spécificité au 1,3-butadiène en présence d'autres composés ; faible coût pour permettre la surveillance à long terme sur plusieurs sites ; et surtout facilité d'utilisation. D'après ces critères, les méthodes automatisées directes servant à déterminer la concentration en 1,3-butadiène, notamment la surveillance par GC-MS, PTR-MS ou SIFT-MS, bien que fonctionnant en temps réel, efficaces et présentant des limites de détection pouvant descendre jusqu'à 50 ppt, sont jugées trop onéreuses pour la surveillance de routine sur plusieurs sites et ne seront pas approfondies (Prince et al., 2010 ; Langford et al., 2014). Nous nous concentrerons en revanche sur l'échantillonnage passif et l'échantillonnage actif à l'aide de matériaux adsorbants.

La technique de l'échantillonnage par diffusion, encore appelé échantillonnage passif, est couramment utilisée pour la surveillance des composés volatils dangereux présents dans l'air ambiant. Elle est en effet facile à utiliser, peu onéreuse et permet de couvrir une zone spatiale large en effectuant des prélèvements en simultané sur plusieurs sites. Cette technique est actuellement employée par l'US EPA dans les raffineries de pétrole pour la surveillance centralisée de plusieurs composés organiques volatils (COV) tels que le benzène, le toluène et les xylènes, avec une période d'échantillonnage recommandée de deux semaines à l'aide de tubes en acier inoxydable recouverts d'un revêtement inerte et remplis de Carbograph 1, Carbopack B, Carbopack X ou d'un autre adsorbant équivalent (US EPA, 2016a,b ; Healy et al., 2018). Pour l'échantillonnage environnemental du 1,3-butadiène à l'aide de Carbopack X ou Carbograph 5, une période d'échantillonnage d'une semaine est recommandée (Strandberg et al., 2005). L'échantillonnage par diffusion est relativement économique, non énergivore et facile à utiliser. Toutefois, l'évaluation de la concentration en analytes par la technique de l'échantillonnage par diffusion repose en grande partie sur des valeurs connues du débit d'échantillonnage pour les composés d'intérêt, qui sont elles-mêmes associées aux conditions environnementales (humidité, température, concentration en polluants, changement de vitesse du vent) et aux paramètres expérimentaux (durée d'échantillonnage, présence de co-polluants, variabilité de concentration).

Les échantillonneurs par diffusion comprennent les échantillonneurs en forme de badge et les échantillonneurs en forme de tube, qui peuvent être classés comme axiaux (parcours de diffusion parallèle à l'axe de la cartouche). Les échantillonneurs par diffusion radiale (parcours de diffusion parallèle au rayon de la cartouche), tels que les échantillonneurs Radiello®, ont une plus grande surface de diffusion que les échantillonneurs axiaux, ce qui permet d'obtenir des débits d'échantillonnage plus élevés. D'après les données de la littérature, les échantillonneurs Radiello code 141 qui comprennent une cartouche cylindrique (longueur de 60 mm, taille des mailles de 100 mesh) remplie avec 350 mg d'adsorbant Carbopack X contenu dans un corps diffusif cylindrique en polycarbonate et polyéthylène microporeux de couleur jaune (longueur de 50 mm, diamètre de 16 mm), lorsqu'ils sont exposés à des atmosphères standards de 1,3-butadiène et benzène dans une chambre expérimentale (20 °C et 1013 hPa), le débit d'échantillonnage pour une concentration de $2,26 \mu\text{g.m}^{-3}$ de 1,3-butadiène était de $5,1 \pm 0,31 \text{ mL.min}^{-1}$ pour une durée d'échantillonnage de 7 jours et de $22,6 \pm 0,23 \text{ mL.min}^{-1}$ pour une durée de 24 h. Cela prouve que pour le 1,3-butadiène, la durée d'échantillonnage influence grandement le débit d'échantillonnage (Strandberg et al., 2005).

Dans les présents travaux, l'échantillonnage par diffusion radiale du 1,3-butadiène est évalué en étudiant la dépendance du débit d'échantillonnage pour des changements de conditions ambiantes. Pour ce faire, les débits d'échantillonnage du 1,3-butadiène ont été déterminés pour les échantillonneurs par diffusion Radiello (ref. : RAD141) remplis de Carbopack (40/60 mesh) pour une exposition d'une semaine dans différentes conditions expérimentales telles que l'humidité, la température, ainsi que des niveaux de concentration constants et variables. Le Carbopack X est un adsorbant hydrophobe à base de carbone graphitisé, capable de supporter des températures élevées pour déterminer la concentration en 1,3-butadiène (Martin et al., 2005 ; Strandberg et al., 2005 ; Gallego et al., 2018b ; Vallecillos et al., 2019 ; Almerud et al., 2017). Le Carbopack est préférable aux tamis moléculaires classiques, principalement parce qu'il est plus hydrophobe et qu'il présente une meilleure stabilité au stockage (Gawłowski et al., 1999 ; Strandberg et al., 2005 ; Martin et al., 2005). Néanmoins, une diminution de 30 % des débits d'échantillonnage pour une concentration de $3,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ de 1,3-butadiène a été observée à 80 % d'humidité lors d'un échantillonnage avec des échantillonneurs Radiello (Strandberg et al., 2005).

Une alternative à l'échantillonnage par diffusion est l'échantillonnage actif, dans lequel l'air est activement aspiré à travers l'échantillonneur contenant un ou plusieurs adsorbants. Cette méthode est plus onéreuse car elle nécessite une pompe et une alimentation électrique. De plus, l'échantillonnage actif ne dépend pas de la connaissance d'un débit d'échantillonnage et la concentration calculée est uniquement fonction du volume prélevé (jusqu'à atteindre la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant). Le volume d'air prélevé requis pour que l'adsorbant soit saturé, dit volume de claquage, peut être déterminé expérimentalement. Ce volume dépend des espèces prélevées ainsi que des paramètres environnementaux tels que l'humidité et la température (Butterfield et al., 2020). Un volume d'échantillonnage sécurisé correspondant à 70% du volume de claquage est une valeur acceptée (Martin et al., 2005). Pour la concentration de $0,60 \pm 0,03$ ppb ($1,35 \pm 0,07 \mu\text{g.m}^{-3}$) de 1,3-butadiène, un volume d'échantillonnage sécurisé a été déterminé à 82 L par gramme de Carbopack X (40/60 mesh) à 20 °C, 50 % HR (Martin et al., 2005). Ainsi, prélever du 1,3-butadiène à 5 mL.min^{-1} à l'aide d'un tube d'échantillonnage actif rempli avec 300 mg de Carbopack X permettra un échantillonnage sur 82 h, c'est-à-dire approximativement 3-4 jours, soit la moitié de la durée d'échantillonnage recommandée d'une semaine pour l'échantillonnage par diffusion.

Pour résumer, l'utilisation pratique de deux méthodes d'échantillonnage est évaluée en étudiant les inconvénients de chaque technique : l'échantillonnage par diffusion radiale est évalué selon la stabilité de son débit d'échantillonnage, tandis que l'échantillonnage actif est évalué en fonction de son volume d'échantillonnage sécurisé et donc de la durée d'échantillonnage probable. Quelle que soit la technique d'échantillonnage, elle est le plus souvent suivie d'une chromatographie en phase gazeuse couplée à une analyse par ionisation de flamme ou spectrométrie de masse pour la séparation quantitative et l'identification du 1,3-butadiène et de ses nombreux produits de dégradation (Vallecillos et al., 2019).

2 Matériels et méthodes

2.1 Gaz

Des bouteilles de gaz certifiées sont utilisées comme source de 1,3-butadiène. Pour l'étalonnage, un cylindre de référence du NPL (bouteille n° D600109, National Physical Laboratory, Teddington Middlesex, R-U) constitué d'un mélange de 34 composants à environ 4 ppb, dont du 1,3-butadiène à $4,29 \pm 0,09$ ppb, est utilisé sans dilution. Pour produire une atmosphère monocomposant, une bouteille de 1,3-butadiène de 1,05 ppm dans l'air, fournie par Messer, France, est utilisée. Pour

produire une atmosphère multicomposants, une bouteille contenant un mélange de 51 composants (composés hydrocarbonés et aromatiques de C₂ à C₁₀) à environ 1 ppm chacun dans l'azote, dont du 1,3-butadiène, a été achetée chez Air Products, Belgique. Aussi bien dans l'atmosphère monocomposant que dans l'atmosphère multicomposants, la concentration cible en 1,3-butadiène après dilution est de 1 µg.m⁻³. Des expériences sont menées avec de l'air de zéro, produit par un compresseur à air classique, puis passé à travers un générateur catalytique d'air de zéro (Claind ZeroAir 2020, Lenno, Italie) couplé à un dispositif d'adsorption par oscillation (PSA). Les concentrations en impuretés résiduelles, dans le flux d'air avant l'entrée dans le réacteur, sont moins élevées que les limites de détection du système analytique : COV < 0,1 ppb, CO₂ < 10 ppb, et CO < 80 ppb. La concentration en humidité avoisine les 2 ppm. Un second flux d'air de zéro traversant un système de purification d'eau ultrapure (Milli-Q, résistivité de 18,2 MΩ.cm) est mélangé avec le flux d'air sec, dans les proportions nécessaires pour atteindre l'humidité relative visée.

2.2 Tubes d'échantillonnage

2.2.1 Échantillonnage passif

Des échantillonneurs par diffusion Radiello remplis de Carbopack X ont été utilisés pour l'échantillonnage passif. Les échantillonneurs par diffusion, chacun étant constitué d'une cartouche d'adsorbant, d'un corps diffusif et d'une plaque de support, ont été achetés chez Sigma-Aldrich, France. Les cartouches d'adsorbant RAD141 comprennent un tube en acier inoxydable constituée par une grille de 3 × 8 µm d'ouverture de maille et de 4,8 mm de diamètre, rempli avec environ 480 mg de carbone graphitisé Carbopack X (taille des particules de 40/60 mesh, surface spécifique de 240 m².g⁻¹) (MERCK, 2021). La cartouche d'adsorbant est placée dans un corps diffusif jaune Radiello (RAD1202) en polyéthylène microporeux de 5 mm d'épaisseur, d'une porosité moyenne de 10 ± 2 µm, qui garantit un parcours de diffusion d'environ 150 mm. Avant utilisation, les cartouches sont placées dans des tubes en inox vides et sont conditionnés avec de l'azote au débit de 30 mL.min⁻¹ à 250 °C pendant 12 h à l'aide d'un conditionneur de tubes RTA, TERA, France. Après exposition, les tubes sont placés dans des tubes en inox vides, bouchés et analysés immédiatement par GC-MS. Les niveaux de blanc ont été évalués pour les tubes récemment conditionnés et la concentration en 1,3-butadiène était inférieure à la limite de détection.

2.2.2 Échantillonnage actif

Pour l'échantillonnage actif, des tubes en acier inoxydable CX 500 (8,9 cm × 5 mm de diamètre intérieur × 6,3 mm de diamètre extérieur) remplis avec 500 mg de carbone graphitisé Carbopack X (taille des particules de 40/60 mesh) ont été achetés chez TERA, France. Ces tubes ont servi à la détermination en ligne des volumes de claquage. Avant et après utilisation, les tubes sont conditionnés avec de l'azote au débit de 30 mL.min⁻¹ à 250 °C pendant 12 h. La concentration en 1,3-butadiène dans les blancs était inférieure à la limite de détection.

2.3 Instrumentation et conditions chromatographiques

Le suivi en continu des niveaux de concentrations dans la chambre d'exposition contenant les échantillonneurs Radiello ou utilisée pour la détermination des volumes de claquage des préleveurs actifs, a été réalisée à l'aide d'un désorbeur thermique (TD) Perkin Elmer couplé à un chromatographe en phase gazeuse Perkin Elmer GC CLARUS 580 et un détecteur FID Perkin Elmer. Les conditions analytiques suivantes ont été opérées :

- TD : débit d'échantillonnage de 10 mL.min⁻¹ pendant 30 min ; piège adsorbant constitué de 100 mg de Carbosieve SIII et 20 mg de Carpack B ; température basse du piège : -30°C ; température haute du piège : 350°C pendant 15 min ; sans division de débit à l'entrée ; avec division de débit à la sortie à 4 mL.min⁻¹ ; valve à 210°C ; conduite de transfert à 210°C.
- GC/FID : doubles colonnes : (i) colonne capillaire CP SIL 5CB 50 m (phase 100% diméthylpolysiloxane (PDMS)) et (ii) Al₂O₃ /Na₂SO₄ 50 m ; gaz vecteur hélium = 41 psi ; étuve 45°C (12 min) à 200°C (8 min) à 6°C.min⁻¹ ; détecteur FID à 225°C.

L'analyse ultérieure des échantillonneurs Radiello a été effectuée par TD-GC/MS à l'aide d'un désorbeur thermique Perkin Elmer Turbo Matrix 650 couplé à un chromatographe en phase gazeuse Perkin Elmer CLARUS 680 et un détecteur spectromètre de masse Perkin Elmer Clarus SQ8T, avec les conditions analytiques optimisées suivantes :

- TD : 100 mg de piège adsorbant Carpack B ; purge du tube : 1 min ; désorption du tube : 25 mL.min⁻¹ à 280°C pendant 5 min ; température basse du piège : -30°C ; température haute du piège : 300°C pendant 15 min ; sans division de débit à l'entrée ; avec division de débit à la sortie à 4 mL.min⁻¹ ; valve à 210°C ; conduite de transfert à 210 °C.
- GC : colonne Agilent CP 8780 (colonne capillaire CP Sil 5CB 60 m x 0,25 mm, 1 µm avec phase 100% diméthylpolysiloxane (PDMS)) ; gaz vecteur hélium = 5 psi ; étuve 30°C (10 min) à 250 °C (2,5 min) à 8°C.min⁻¹.
- MS ; plage de masses : 25 à 250 Da, m/z = 54 a été utilisé comme ion de quantification du 1,3-butadiène, température de la source : 250°C, conduite de transfert à 250°C ; photomultiplicateur à environ 2 000 V.

2.4 Mode opératoire expérimental

Tout au long des travaux expérimentaux, la concentration en 1,3-butadiène générée dans la chambre expérimentale est surveillée à l'aide d'un système de chromatographie en phase gazeuse en ligne étalonné au moyen d'un étalon de référence non dilué du NPL. Pendant la phase expérimentale, les échantillonneurs par diffusion sont placés à l'intérieur de la chambre. Les tubes d'échantillonnage actif sont intégrés l'un après l'autre dans la conduite de sortie reliant la chambre d'exposition au TD-GC. Le point de contrôle est intégré dans le montage, entre la sortie de la chambre et l'échantillonneur actif, et la concentration fournie est vérifiée tous les jours. Le montage est illustré en détails sur la Figure 1.

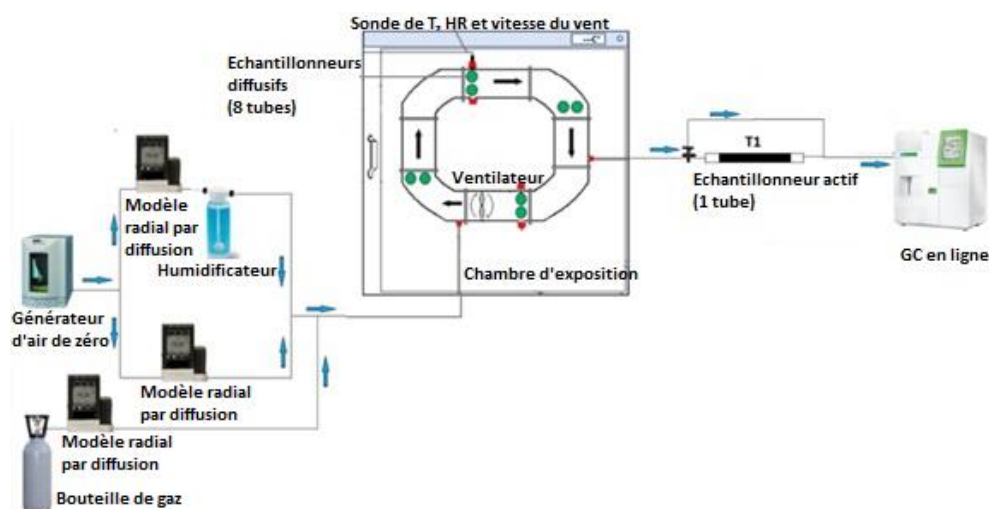


Figure 1 : Représentation schématique d'un montage utilisé dans cette étude pour l'échantillonnage passif et l'échantillonnage actif du 1,3-butadiène.

2.4.1 Chambre expérimentale

Les expériences sont menées dans une chambre d'exposition, ce qui permet de contrôler les concentrations en gaz fournies, la température, l'humidité et la vitesse de l'air. La chambre comprend un tube circulaire en verre épais placé dans une enceinte thermostatique de 1 500 L (chambre climatique Aralab, FITOCLIMA 1500 EC20). La chambre en verre mesure 74 cm × 88 cm, 15 cm de diamètre intérieur et présente une capacité totale de 51 L. La chambre contient une atmosphère monocomposant ou multicomposants. Des atmosphères standards contenant du 1,3-butadiène sont générées en diluant l'une des bouteilles de gaz étalon contenant du 1,3-butadiène (1,3-butadiène seul ou plusieurs composants) dans une proportion souhaitée d'air sec et humide. Les débits d'air et de gaz sont régulés à l'aide de débitmètres massiques OMNICON. La chambre d'exposition est alimentée en atmosphère standard au débit de 10 L.min⁻¹. Un ventilateur à induction (Papst P/N 5112N) est installé pour réguler la vitesse de l'air à l'intérieur de la chambre. Les échantillonneurs par diffusion sont placés perpendiculairement au flux d'air dynamique. Les paramètres contrôlés comprennent : concentration en 1,3-butadiène comprise entre 1 à 14 µg.m⁻³, humidité relative (HR) de 50 et 80 %, température de 20 et 30°C et vitesse du vent à 1,0 m.s⁻¹.

2.4.2 Échantillonnage passif

Une fois que l'atmosphère d'essai dans la chambre atteint un niveau stable, une cartouche d'adsorbant pour échantillonneur par diffusion Radiello est ouverte, insérée à l'intérieur du corps diffusif jaune et vissée au support. L'échantillonneur est ensuite placé à l'intérieur de la chambre pendant une période d'une semaine dans des conditions constantes ou variables telles que décrites ci-dessous. Pendant chaque exposition, six à huit échantillons sont obtenus en plaçant six à huit échantillonneurs par diffusion dans la chambre expérimentale. Trois essais sont menés pour chacune des conditions d'exposition constantes afin d'évaluer la répétabilité des mesures. À noter que les expériences ont été spécialement conçues pour que chaque tube soit soumis à une concentration moyenne en 1,3-butadiène très similaire pendant la période d'exposition de 7 jours. Trois ensembles de conditions ont été étudiés à une concentration constante de 1 µg.m⁻³ de 1,3-butadiène : (i) T = 20°C, HR = 50 %, (ii) T = 20°C, HR = 80 %, (iii) T = 30°C, HR = 80 %. De plus, à 20°C et 50 % HR, trois expositions à des concentrations transitoires ont été effectuées de la manière suivante : (i) 7 jours d'exposition alternant entre 12 h d'exposition à de l'air propre et 12 h d'exposition au 1,3-butadiène à 2 µg.m⁻³ ; (ii) 7 jours d'exposition débutant par 12 h d'exposition à de l'air propre, se poursuivant avec 12 h d'exposition au 1,3-butadiène à 14 µg.m⁻³ et se terminant avec 6 jours d'exposition à de l'air propre, (iii) 7 jours d'exposition débutant par 6 jours d'exposition à de l'air propre et se poursuivant avec 22 h d'exposition au 1,3-butadiène à 6 µg.m⁻³. À noter que dans le dernier cas, les tubes ont été soumis à des concentrations moyennes en 1,3-butadiène inférieures équivalentes à 0,8 µg.m⁻³ contrairement aux cas (i) et (ii) (1,0 µg.m⁻³). À la fin de chaque période d'exposition, les échantillonneurs par diffusion sont retirés, les cartouches d'adsorbant sont placées dans des tubes en inox vides et les tubes sont analysés immédiatement. L'analyse est effectuée par désorption thermique couplée à une détection MS spécifique des ions.

2.4.3 Échantillonnage actif

Les expériences visaient à étudier le volume de claque pour une concentration de 1 µg.m⁻³ de 1,3-butadiène seul ou en présence d'autres espèces. Elles ont été effectuées simultanément avec des expériences d'échantillonnage passif à l'aide de l'atmosphère d'essai générée dans la chambre d'essai à (i) T = 20°C, HR = 50 %, (ii) T = 20°C, HR = 80 %, (iii) T = 30°C, HR = 80 %. Une cartouche d'échantillonnage actif est raccordée à la conduite reliant la chambre expérimentale au désorbeur thermique. En commutant la valve, il est possible de diriger l'air de la chambre soit pour le faire traverser une cartouche d'échantillonnage soit pour l'envoyer directement dans le TD à 10 mL.min⁻¹ comme indiqué sur la Figure 1. Un seul tube actif peut être utilisé à la fois et deux essais sont effectués pour garantir la reproductibilité des résultats. Un profil de claquage est établi en shuntant

d'abord la cartouche d'échantillonnage, ce qui permet d'obtenir la concentration en 1,3-butadiène dans la chambre. Le flux est ensuite dirigé dans la cartouche, ce qui permet l'adsorption du 1,3-butadiène dans le tube. Enfin, la concentration est enregistrée par le GC en ligne. Au fil du temps, la capacité d'adsorption du 1,3-butadiène de l'échantillonneur actif rempli de Carbopack X diminue et les molécules de 1,3-butadiène commencent à sortir du tube, ce qui augmente la concentration en 1,3-butadiène enregistrée par le GC en ligne. La durée de claquage est établie lorsque le niveau de concentration dans l'air sortant de la cartouche de prélèvement actif atteint 10 % de la concentration fournie à l'entrée de celle-ci.

3 Résultats et discussion

3.1 Échantillonnage passif

Après avoir déterminé la masse de 1,3-butadiène adsorbée sur les cartouches et d'après la concentration dans la chambre, les débits d'échantillonnage ont été calculés pour chaque ensemble de conditions.

La première loi de diffusion de Fick sert à calculer l'absorption du 1,3-butadiène et est donnée par l'équation (1) :

$$C = \frac{m}{U_p t} \quad (1)$$

où C est la concentration en ppm, U_p est le débit d'absorption en $\text{ng.ppm}^{-1}.\text{min}^{-1}$, m est la masse en ng et t est la durée en min. D'après la concentration générée, il est possible de calculer le débit d'échantillonnage :

$$U_p = \frac{m}{C \times t} \quad (2)$$

Le débit d'échantillonnage peut être exprimé en mL.min^{-1} en convertissant la concentration C exprimée en ppm en une concentration exprimée en ng.mL^{-1} à l'aide de l'équation (3) :

$$C_{(\text{ng.mL}^{-1})} = \frac{C_{(\text{ppm})} \times M}{V_m} \times 10^6 \quad (3)$$

où C est la concentration exprimée soit en ng.mL^{-1} soit en ppm, M est la masse molaire en g.mol^{-1} et V_m est le volume molaire standard du gaz idéal à 20°C égal à 24,0 L.mol^{-1} . Ainsi, 1 ppm (v/v) de 1,3-butadiène est égal à 2,25 ng.mL^{-1} (1 ppb = 2,25 $\mu\text{g.m}^{-3}$).

À l'aide de l'équation (2), les débits d'échantillonnage du 1,3-butadiène sous diverses conditions ont été calculés (Tableaux 1 et 2). L'écart-type moyen pour les expériences basées sur plusieurs essais était compris entre 5,6 et 40,1 %. Un coefficient de variation moyen, en %, de plusieurs essais, a été calculé à 18,1 % et une valeur arrondie de 20 % a été utilisée comme reproductibilité de la méthode.

Tableau 1 : Débits d'échantillonnage pour le 1,3-butadiène à une concentration constante de $1 \mu\text{g.m}^{-3}$: (i) T = 20°C, HR = 50 %, (ii) T = 20°C, HR = 80 %, (iii) T = 30°C, HR = 80 %

Conditions	Atmosphère monocomposant						Atmosphère multicomposants					
	Cycle n°	Nb de tubes	Débit d'échantillonnage moyen en mL.min^{-1}	Coefficient de variation en %	Débit d'échantillonnage moyen en mL.min^{-1}	Coefficient de variation en %	Cycle n°	Nb de tubes	Débit d'échantillonnage moyen en mL.min^{-1}	Coefficient de variation en %	Débit d'échantillonnage moyen en mL.min^{-1}	Coefficient de variation en %
T = 20 °C HR = 50 %	1	8	$5,08 \pm 0,52$	9,6	$4,95 \pm 0,70$	14,2	1	8	$3,00 \pm 0,17$	5,04	$3,36 \pm 0,66$	19,6
	2	8	$4,20 \pm 0,28$	6,2			2	8	$2,98 \pm 0,32$	10,23		
	3	8	$5,58 \pm 0,27$	4,6			3	8	$4,13 \pm 0,49$	11,16		
T = 20 °C HR = 80 %	1	8	$2,41 \pm 0,24$	9,5	$2,65 \pm 0,25$	9,3	1	7	$2,56 \pm 0,10$	4,49	$2,45 \pm 0,14$	5,6
	2	8	$2,89 \pm 0,15$	4,8			2	8	$2,50 \pm 0,23$	9,47		
	3	7	$2,58 \pm 0,24$	8,5			3	6	$2,30 \pm 0,23$	10,57		
T = 30 °C HR = 50 %	1	7	$1,03 \pm 0,08$	7,0	$1,74 \pm 0,71$	40,1	1	8	$1,69 \pm 0,35$	20,19	$1,94 \pm 0,41$	21,1
	2	8	$2,45 \pm 0,33$	12,6			2	8	$1,71 \pm 0,51$	29,38		
	3	8	$1,83 \pm 0,16$	8,3			3	8	$2,41 \pm 0,38$	16,25		

Tableau 2 : Débits d'échantillonnage pour le 1,3-butadiène à des concentrations variables : (i) 7 jours d'exposition alternant entre 12 h d'exposition à de l'air propre et 12 h d'exposition au 1,3-butadiène à $2 \mu\text{g.m}^{-3}$; (ii) 7 jours d'exposition débutant par 12 h d'exposition à de l'air propre, se poursuivant avec 12 h d'exposition au 1,3-butadiène à $14 \mu\text{g.m}^{-3}$ et se terminant avec 6 jours d'exposition à de l'air propre, (iii) 7 jours d'exposition débutant par 6 jours d'exposition à de l'air propre et se poursuivant avec 22 h d'exposition au 1,3-butadiène à $6 \mu\text{g.m}^{-3}$

Conditions	Atmosphère monocomposant				
	Cycle n°	Nb de tubes	Débit d'échantillonnage moyen en mL.min^{-1}	Coefficient de variation en %	Débit d'échantillonnage moyen en mL.min^{-1}
T = 20 °C ; HR = 50 % Alternance pendant 7 jours : 12 h d'exposition à de l'air propre et 12 h d'exposition au 1,3-butadiène à $2 \mu\text{g.m}^{-3}$	1	8	$4,08 \pm 0,45$	10,4	$3,65 \pm 0,61$
	2	8	$3,22 \pm 0,19$	5,5	
T = 20 °C ; HR = 50 % (i) 12 h d'exposition à de l'air propre, (ii) 12 h d'exposition au 1,3-butadiène à $14 \mu\text{g.m}^{-3}$, (iii) 6 jours d'exposition à de l'air propre	1	8	$0,42 \pm 0,14$	31,7	-
T = 20 °C ; HR = 50 % (i) 6 jours d'exposition à de l'air propre, 22 h d'exposition au 1,3-butadiène à $6 \mu\text{g.m}^{-3}$	1	5	$23,48 \pm 0,41$	1,6	-

D'après le Tableau 1 et la Figure 2, les débits d'échantillonnage sont conformes à la reproductibilité de la méthode pour les atmosphères monocomposant et multicomposants. Il est donc possible de conclure que les débits d'échantillonnage du 1,3-butadiène ne sont pas significativement influencés par la concurrence avec d'autres composants pour les sites d'adsorption.

La valeur de $4,95 \pm 0,70 \text{ mL.min}^{-1}$ obtenue à 50 % HR et 20°C (Tableau 1) correspond bien aux $4,9 \pm 0,37 \text{ mL.min}^{-1}$ mesurés par Strandberg et al. pendant une exposition d'une semaine en utilisant le même type d'échantillonneur par diffusion aux concentrations en 1,3-butadiène comprises entre

0,23 $\mu\text{g.m}^{-3}$ et 2,26 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (Strandberg et al., 2005). Notons que pour une exposition de moins de 24 h, un débit plus élevé de $22,00 \pm 0,44 \text{ mL.min}^{-1}$ a été obtenu (Strandberg et al., 2005).

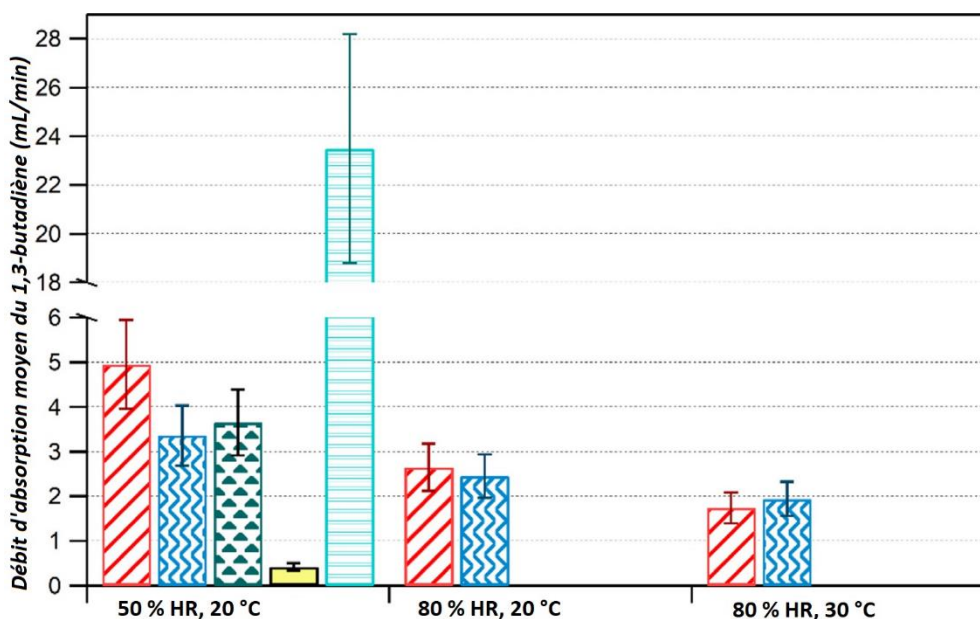


Figure 2 : Débits d'échantillonnage pour le 1,3-butadiène dans des conditions constantes et variables. La reproductibilité de la méthode est estimée à 20 %. (A) Les barres striées rouges représentent la moyenne de 3 essais pour 7 à 8 cartouches chacun et font référence à une exposition constante à une atmosphère monocomposant contenant une concentration en 1,3-butadiène de $1 \mu\text{g.m}^{-3}$. (B) Les barres striées bleues représentent la moyenne de 3 essais avec 6 à 8 cartouches chacun et font référence à une exposition constante à une atmosphère multicomposants contenant une concentration en 1,3-butadiène de $1 \mu\text{g.m}^{-3}$. (C) Les barres contenant des triangles verts représentent la moyenne de 2 essais réalisés avec 8 cartouches chacun et font référence à une exposition variable à une atmosphère monocomposant contenant une concentration en 1,3-butadiène de $1 \mu\text{g.m}^{-3}$: expérience sur 7 jours avec alternance entre une exposition de 12 heures à de l'air propre et une exposition de 12 heures à $2 \mu\text{g.m}^{-3}$. (D) La barre jaune représente un essai avec 8 cartouches et fait référence à une exposition variable à une atmosphère monocomposant contenant une concentration en 1,3-butadiène de $1 \mu\text{g.m}^{-3}$: 7 jours d'exposition débutant par 12 h d'exposition à de l'air propre, se poursuivant avec 12 h d'exposition au 1,3-butadiène à $14 \mu\text{g.m}^{-3}$ et se terminant par 6 jours d'exposition à de l'air propre. (E) La barre striée turquoise représente un essai avec 5 cartouches et fait référence à une exposition variable à une atmosphère monocomposant contenant une concentration en 1,3-butadiène de $1 \mu\text{g.m}^{-3}$: 7 jours d'exposition débutant par 6 jours d'exposition à de l'air propre suivis de 22 h d'exposition au 1,3-butadiène à $6 \mu\text{g.m}^{-3}$.

La Figure 2 montre que les débits d'échantillonnage dépendent en grande partie des conditions expérimentales. Cela est particulièrement vrai pour une exposition variable au 1,3-butadiène, avec des concentrations élevées au début ou à la fin de l'expérience. Ainsi, pour 50 % HR et 20°C, une exposition des cartouches à $14 \mu\text{g.m}^{-3}$ de 1,3-butadiène au début de l'expérience suivie d'une exposition de 6 jours à de l'air de zéro a permis d'obtenir des débits d'échantillonnage 10 fois moins élevés que lorsque les cartouches étaient exposées à une concentration stable en 1,3-butadiène de $1 \mu\text{g.m}^{-3}$. De plus, lorsque les cartouches étaient exposées à $6 \mu\text{g.m}^{-3}$ de 1,3-butadiène à la fin de l'expérience, une augmentation significative de 5 fois le débit d'échantillonnage a été observée (par comparaison avec des conditions constantes standards de 50 % HR et 20 °C). Gardons à l'esprit que l'expérience sur 7 jours, avec 6 jours d'exposition à de l'air propre suivis de 22 h d'exposition au 1,3-butadiène à $6 \mu\text{g.m}^{-3}$, correspond à la concentration moyenne d'approximativement $0,8 \mu\text{g.m}^{-3}$, alors que dans tous les autres cas la concentration moyenne est de $1 \mu\text{g.m}^{-3}$. Pour une expérience sur 7 jours débutant par 6 jours d'exposition à de l'air propre et se poursuivant avec 24 h d'exposition au 1,3-butadiène à $7 \mu\text{g.m}^{-3}$ (soit une concentration moyenne correspondante de $1 \mu\text{g.m}^{-3}$), le débit d'échantillonnage du 1,3-butadiène est encore plus élevé. En cas d'alternance de

1,3-butadiène à $2 \mu\text{g.m}^{-3}$ avec de l'air propre toutes les 2 h, les résultats sont cohérents avec une exposition à concentration constante. Gardons à l'esprit que les cartouches ont été exposées à une quantité de polluant similaire mais distribuée différemment dans le temps. Ce type de variabilité reflète la rétrodiffusion de l'espèce depuis l'adsorbant et souligne un problème d'utilisation du prélèvement passif pour des mesures dans l'air ambiant pour lequel les concentrations en polluant sont censées varier, d'où un risque de sous-évaluation ou de surévaluation des mesures.

La variabilité des débits d'échantillonnage du 1,3-butadiène a été discutée dans la littérature. Strandberg et al. ont remarqué une diminution considérable du débit d'échantillonnage du 1,3-butadiène pour les préleveurs passifs Radiello rempli de Carbpac X quand la durée d'exposition augmentait (Strandberg et al., 2005). De la même façon, Martin et al. ont noté une baisse significative des débits d'échantillonnage en fonction de la durée lorsque les préleveurs passifs Radiello étaient exposés à 5 ppb de 1,3-butadiène pendant 4 h au lieu de 4 jours et ont suggéré que la rétrodiffusion ou la saturation de l'adsorbant était responsable de cette baisse (Martin et al., 2005). Dans notre cas, la saturation de l'adsorbant est une explication peu probable car les préleveurs passifs ont tous été soumis à une concentration moyenne en 1,3-butadiène similaire. La raison de ce phénomène est vraisemblablement la rétrodiffusion du 1,3-butadiène et l'incapacité des préleveurs passifs Radiello à retenir durablement le composé. De plus, en comparant les concentrations en 1,3-butadiène mesurées à proximité d'un site industriel proche de Barcelone qui produit du 1,3-butadiène, à l'aide de préleveurs passifs Radiello, avec les concentrations mesurées sur la même période et au même emplacement avec des prélèvements actifs sur cartouches remplies de plusieurs couches d'adsorbant multicouches, Gallego et al. ont rapporté que les préleveurs passifs Radiello ne peuvent pas absorber de grandes quantités de 1,3-butadiène, d'où une sous-estimation des véritables valeurs (Gallego et al., 2018b). Leur hypothèse était qu'une rétrodiffusion se produit lorsque le différentiel de concentration entre la surface du milieu adsorbant et l'atmosphère d'échantillonnage est négatif (Gallego et al., 2018b). De la même façon, Strandberg et al. ont observé une diminution de 56 % de la masse de 1,3-butadiène adsorbée sur les préleveurs passifs Radiello remplis de Carbpac X lorsque celui-ci était soumis à de l'air propre après son exposition (Strandberg et al., 2005). Il semble donc que les débits d'échantillonnage du 1,3-butadiène dépendent de la durée et des gradients de concentration rencontrés, ce qui peut entraîner des erreurs de quantification. Il est important de garder à l'esprit que la détermination de nombreux autres composés tels que le benzène, n'est sujette ni à une rétrodiffusion ni à une diminution des débits d'échantillonnage en fonction de la durée, pendant un échantillonnage classique (Strandberg et al., 2005).

De plus, l'humidité élevée de l'air peut dégrader la capacité d'adsorption d'un échantillonneur. Le Carbpac X appartient à un groupe d'adsorbant de type noir de carbone graphitisé. Bien que s'agissant d'un adsorbant de nature hydrophobe, sa capacité d'adsorption de l'eau peut être considérable à des valeurs HR plus élevées. En effet, l'eau condense à l'intérieur des micropores, ce qui modifie la capacité d'adsorption de l'échantillonneur (Gawłowski et al., 1999). Le Tableau 1 montre que l'humidité a un impact négatif sur le débit d'échantillonnage du 1,3-butadiène. Pour la même température, les débits d'échantillonnage mesurés pour le 1,3-butadiène à 50 % HR sont 40 % plus élevés que les débits mesurés à 80 % HR. Conformément aux résultats de cette étude, Strandberg et al. ont rapporté un débit d'échantillonnage constant pour des humidités comprises entre 30 % et 65 % mais ont remarqué une diminution des débits à des humidités supérieures à 65 % (Strandberg et al., 2005). Sakura et al. sont parvenus à réduire au minimum l'effet de l'humidité sur l'adsorption de 1,3-butadiène pour l'échantillonnage par diffusion, en développant un système de déshumidification utilisant du perchlorate de magnésium comme agent déshumidifiant (Sakurai et al., 2016). Même si un système de déshumidification permet de garantir un débit d'échantillonnage constant à diverses conditions de HR, le problème de rétrodiffusion persiste.

Lors d'une étude sur le terrain, Strandberg et al. ont remarqué un effet mineur de la température sur l'absorption du 1,3-butadiène dans les préleveurs passifs Radiello remplis de Carbpac X, avec

une diminution des adsorptions calculées à mesure que les températures augmentent, notamment pour des durées d'échantillonnage plus longue d'une semaine (Strandberg et al., 2006). Cette tendance peut s'expliquer par le fait que la rétrodiffusion des composés ayant une faible affinité pour l'adsorbant augmente avec la température (Healy et al., 2018 ; Strandberg et al., 2006). De plus, l'efficacité d'adsorption d'un analyte peut diminuer à mesure que la température augmente (Pérez Ballesta et al., 2016). Dans l'étude actuelle, les tendances à la baisse de l'adsorption moyenne du 1,3-butadiène à mesure que la température augmente ne peuvent pas être confirmées car les valeurs sont conformes à la reproductibilité de la méthode (Figure 2). En plus d'étudier l'effet de la température et de l'humidité individuellement, il serait utile d'examiner l'effet de l'humidité absolue sur les débits d'échantillonnage.

Si l'on compare les effets de l'humidité, de la température et des gradients de concentration en 1,3-butadiène au cours d'une seule expérience portant sur les débits d'échantillonnage, il est clair que la dernière variable joue un rôle majeur. Compte tenu de la variabilité des débits d'échantillonnage en fonction de la variabilité de la concentration (Tableau 1, Figure 2), l'échantillonnage radial par diffusion utilisant Carpack X comme adsorbant n'est pas une technique d'échantillonnage fiable pour déterminer la concentration en 1,3-butadiène, principalement en raison du fait qu'il ne reflète pas la variation de la concentration dans l'air ambiant.

3.1 Échantillonnage actif

Le calcul de la concentration pour l'échantillonnage actif est donné par l'équation (4) :

$$C = \frac{m}{v \times t} \times 10^6 \quad (4)$$

où C est la concentration en $\mu\text{g.m}^{-3}$, m est la masse en μg , v est le débit de prélèvement en mL.min^{-1} et t est la durée, en min. Cette formule peut être utilisée à condition que la masse mesurée dans la cartouche de prélèvement soit proportionnelle au volume prélevé V ($V = v \times t$). Au fil du temps, un cartouche n'est plus capable d'adsorber toutes les molécules d'analyte qui le traversent et les molécules non retenues en sortent. La durée ou le volume nécessaire pour observer 10 % de la concentration d'entrée à la sortie de la cartouche d'échantillonnage est défini comme la durée /volume de claquage. Tout comme l'élution chromatographique, le volume ou la durée de claquage (durée nécessaire pour que la molécule traverse le tube) sont indépendants de la concentration de l'espèce, mais dépendent du type de molécule prélevé, du débit de prélèvement, de la température et de l'humidité du gaz de matrice (Butterfield et al., 2020).

Dans ces travaux, la durée de claquage a été évaluée en mesurant directement la concentration du 1,3-butadiène en sortie de la cartouche à l'aide d'un système GC en ligne et en la comparant avec la concentration de $1 \mu\text{g.m}^{-3}$ générée dans la chambre expérimentale servant de source de gaz. Lorsque 10 % de la concentration initiale sont atteints, une durée de claquage est établie et un volume de claquage est calculé.

La Figure 3 reflète les durées et les volumes de claquage pour le 1,3-butadiène sur Carpack X à différentes températures et humidités. On peut noter que la durée de claquage ne dépend pas de la présence d'autres COV dans l'air car elle est pratiquement similaire pour une atmosphère monocomposant et pour une atmosphère contenant 51 composants. À 50 % HR, 20 °C et 10 mL.min^{-1} , la durée de claquage moyen est de 68 à 70 h correspond à 40,8 à 42,0 L par cartouche, soit 81,6 à 84,0 L par gramme de Carpack X. Le volume d'échantillonnage sécurisé pris comme étant de 70 % du volume de claquage, est donc établi entre 57,1 et 58,8 L.g^{-1} . Cette valeur est approximativement 30 % moins élevée que la valeur de 82 L.g^{-1} que Martin et al. ont établi comme volume d'échantillonnage sécurisé à 50 % HR pour Carpack X (Martin et al., 2005). La raison

pour laquelle le volume d'échantillonnage établi par Martin et al. est plus élevé est que le débit de 5 mL.min⁻¹ utilisé lors des expériences est moins élevé que celui de 10 mL.min⁻¹ utilisé dans ces travaux. Le volume d'échantillonnage sécurisé est réduit de 25 % si l'humidité relative est augmentée à 80 % HR et de 68 % si la HR et la température sont égales respectivement à 80 % HR et 30°C. Ainsi, dans des conditions de 80 % HR et 30°C, la durée d'échantillonnage diminue jusqu'à seulement 14,0 à 16,8 h et représente 8,4 à 10,1 L par cartouche ou 16,8 à 20,2 L par gramme de Carbopack X. Le volume de 20 L a été estimé comme volume acceptable par le fabricant de Carbopack X, Supelco, mais la valeur a été obtenue en supplémentant et en purgeant les tubes avec différents volumes d'azote à 0 % HR et 50 mL.min⁻¹. Il est donc difficile de la comparer avec les valeurs obtenues à 50 % HR et 10 mL.min⁻¹ (SUPELCO, 2001). La diminution du volume de claquage en fonction de l'augmentation de l'humidité peut s'expliquer par la concurrence accrue des molécules de 1,3-butadiène avec les molécules d'eau vis-à-vis des sites actifs de l'adsorbant. La diminution de la capacité de charge de l'adsorbant provoque ainsi l'élution prématurée du 1,3-butadiène. Par conséquent, les mesures environnementales à long terme utilisant l'échantillonnage actif avec Carbopack X sont problématiques car il faut remplacer les cartouches de prélèvement jusqu'à deux fois par jour pour obtenir une surveillance à long terme des concentrations moyennes. Il serait possible de réduire au minimum l'effet de l'humidité en utilisant des systèmes de réduction de l'humidité en amont des cartouches de prélèvement. Vallecillos et al. ont observé un triplement du volume de claquage pour le 1,3-butadiène (allant de 12 à 36 L) à une HR comprise entre 56 % et 68 % en utilisant un pré-tube rempli avec 0,5 g de chlorure de calcium (CaCl₂) et 0,1 g de terre de diatomée, en amont d'une cartouche de prélèvement triple lits contenant du Carbotrap B, du Carbopack X et du Carboxen 569 (Vallecillos et al., 2018). Dans le cas de la présente étude, tripler la durée d'échantillonnage ne permettra d'obtenir qu'un échantillonnage de 42,0 à 50,4 h sous des conditions chaudes et humides, ce qui est loin de la période souhaitée d'une semaine.

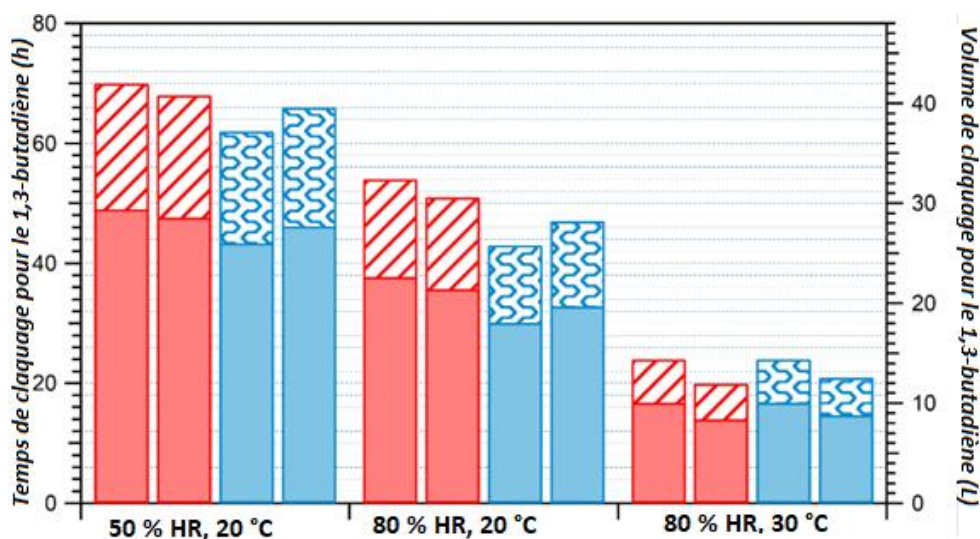


Figure 3 : Durées et volumes de claquage pour le prélèvement actif de 1,3-butadiène sur des cartouches remplies de Carbopack X (500 mg) à différentes valeurs de HR et de température. Le débit de prélèvement pour toutes les expériences est égal à 10 mL.min⁻¹. Chaque barre du graphique représente une expérience distincte utilisant une cartouche de prélèvement actif. Barres striées rouges : durées/volumes de claquage pour une exposition constante à une atmosphère monocomposant à une concentration en 1,3-butadiène de 1 µg.m⁻³. Barres rouges : durées/volumes de claquage sécurisés pour une exposition constante à une atmosphère monocomposant à une concentration en 1,3-butadiène de 1 µg.m⁻³. Barres bleues striées : durées/volumes de claquage pour une exposition constante à une atmosphère multicomposants à une concentration en 1,3-butadiène de 1 µg.m⁻³. Barres bleues : durées/volumes de claquage sécurisés pour une exposition constante à une atmosphère multicomposants à une concentration en 1,3-butadiène de 1 µg.m⁻³.

En comparaison à l'échantillonnage passif, le prélèvement actif semble vraiment plus fiable mais n'est pas pratique pour la surveillance à long terme car il nécessite d'installer une ou plusieurs cartouches par jour. Il est donc crucial de développer une autre méthode d'échantillonnage actif qui présente une meilleure capacité d'adsorption du 1,3-butadiène. À cet égard, l'utilisation d'un adsorbant actif multicouches est prometteuse et doit être étudiée plus en détails pour déterminer les volumes de claquage. Pour ce faire, les volumes de claquage de véritables échantillons d'air ambiant ont été évalués par Gallego et al. à 81 à 101 L par cartouche d'adsorbant triple lits constituées de trois matériaux : Carbotrap, Carbopack X et Carboxen 569 (Gallego et al., 2018b). À 70 mL.min⁻¹, ces volumes se traduisent par des durées de claquage de 19 à 24 h (durées de claquage sécurisées de 13,3 et 16,8 h). En prenant un volume d'échantillonnage sécurisé de 70 %, l'échantillonnage à un débit inférieur de 5 mL.min⁻¹ augmenterait la durée d'échantillonnage sécurisé entre 189 et 235 h. Permettre des durées d'échantillonnage de l'ordre d'une semaine serait une étape capitale pour faciliter l'application d'un protocole de prélèvement actif. À notre connaissance, l'effet de l'humidité et de la température sur la durée/volume de claquage avec un échantillonnage à faible débit du 1,3-butadiène à l'aide de cartouches d'adsorbant multicouches n'a pas encore été évalué.

4 Conclusions et perspectives

Dans cette étude, nous avons évalué les conditions d'usage de Carbopack X en tant qu'adsorbant pour l'échantillonnage passif de type radial et le prélèvement actif pour la détermination de la concentration en 1,3-butadiène de l'air ambiant. Pour cela, les débits d'échantillonnage du 1,3-butadiène ont été évalués dans diverses conditions standards. Contrairement à tous les COV, le 1,3-butadiène n'est pas un bon candidat pour la surveillance passive continue à l'aide d'échantillonneurs radiaux par diffusion, en raison de la rétrodiffusion et donc d'une potentielle sous-estimation des véritables concentrations en polluant de l'air ambiant. Ce phénomène se remarque en particulier lorsque des perturbations sous forme d'augmentation isolée de la concentration se produisent au début de l'exposition puis pendant la période au cours de laquelle l'air est exempt de 1,3-butadiène. Ainsi, une diminution du débit d'échantillonnage d'approximativement 10 fois est mesurée pour la même masse d'analyte lorsque la masse est prélevée au début de l'expérience (12 h d'exposition à de l'air propre puis 12 h d'exposition au 1,3-butadiène à 14 µg.m⁻³ puis 6 jours d'exposition à de l'air propre), comparativement à la période pendant laquelle ce débit est distribué régulièrement tout au long de l'expérience (7 jours à 1 µg.m⁻³). Il est facile d'imaginer un scénario dans lequel un pic d'émission de 1,3-butadiène est suivi d'une diminution de la concentration (due, par exemple, à un changement de direction du vent), d'où une sous-estimation de la concentration en 1,3-butadiène.

Pour le prélèvement actif, l'utilisation de Carbopack X a un inconvénient majeur qui réside dans le fait que la durée d'échantillonnage restera courte (moins d'un jour) à une température et une humidité élevées. Dans la pratique, cela se traduit par un échantillonnage non représentatif (si l'on choisit de faire un essai un jour précis de la semaine) ou par l'emploi d'une main-d'œuvre nombreuse et coûteuse pour gérer les remplacements de cartouches et pour effectuer les analyses en laboratoire. Par conséquent, pour maîtriser la surveillance du 1,3-butadiène, il est indispensable de développer un support plus capacitif vis-à-vis de cette espèce. Les cartouches d'adsorbant multicouches récemment étudiés, destinés à l'échantillonnage actif, présentent des résultats prometteurs et leur utilisation dans l'échantillonnage actif doit être approfondie.

5 Références

- Almerud, P., Akerstrom, M., Andersson, E.M., Strandberg, B., Sallsten, G Low personal exposure to benzene and 1,3-butadiene in the Swedishpetroleum refinery industry.
- ANSES - agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, Avis et rapport relatifs à l'évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour le 1,3-butadiène.
- ANSES - agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, Opinion of the french agency for food, environmental and occupational health & safety on the development of a chronic TRV by the respiratory route for 1,3-butadiene.
- Butterfield, D.M., Lipscombe, R.P., Gardiner, Safe sampling volume determinations of 12 volatile organic compounds on Carboxen 1003, Carbopack-X & Tenax-TA.
- Delgado-Saborit, J.M., Aquilina, N.J., Meddings, C., Baker, S., Harrison, R.M., Relationship of personal exposure to volatile organic compounds to home, work and fixed site outdoor concentrations.
- Dollard, G.J., Dore, C.J., Jenkin, M.E, Ambient concentrations of 1,3-butadiene in the UK. Chem. Biol. Interact. Exposure to emissions of 1,3-butadiene and benzene in the cabins of moving motor vehicles and buses in Sydney, Australia.
- Duffy, B.L., Nelson, P.F. Outdoor air 1,3-butadiene monitoring near a petrochemical industry (Tarragona region) and in several Catalan urban areas using active multi-sorbent bed tubes and analysis through TD-GC/MS.
- Gallego, E., Roca, F.J., Perales, J.F., Gadea, E. Outdoor air 1,3-butadiene monitoring: Comparison of performance of Radiello® passive samplers and active multi-sorbent bed tubes.
- Gallego, E., Teixidor, P., Roca, F.J., Perales, J.F., Gadea, E. Adsorption of water vapour in the solid sorbents used for the sampling of volatile organic compounds.
- Gawłowski, J., Gierczak, T., Jeżo, A., Niedzielski, J.. Evaluation of a passive sampling method for long-term continuous monitoring of volatile organic compounds in urban environments.
- Healy, R.M., Bennett, J., Wang, J.M., Karellas, N.S., Wong, C., Todd, A., Sofowote, U., Su, Y., Di Federico, L., Munoz, A., Charland, J.-P., Herod, D. Siu, M., White, L. 1,3-Butadiene: Human health aspects.
- Hughes, K., Meek, M.E., Walker, M., Beauchamp, R. Human cancer risk estimation for 1,3-butadiene: An assessment of personal exposure and different microenvironments.
- Huy, L.N., Lee, S.C., Zhang, Z. 1,3-Butadiene, Ethylene Oxide and Vinyl Halides, IARC - International Agency for Research on Cancer Rapid monitoring of volatile organic compounds: a comparison between gas chromatography/mass spectrometry and selected ion flow tube mass spectrometry.
- Langford, V.S., Graves, I., McEwan, M.J. Measurements of environmental 1,3-butadiene with pumped and diffusive samplers using the sorbent Carbopack X.
- Martin, N.A., Duckworth, P., Henderson, M.H., Swann, N.R.W., Granshaw, S.T., Lipscombe, R.P., Goody, B.A. Carbopack Adsorbent. Sigma-Aldrich, MERCK. Validation and modelling of a novel diffusive sampler for determining concentrations of volatile organic compounds in air,
- Pérez Ballesta, P., Grandesso, E., Field, R.A., Cabrerizo, A. Application of selected ion flow tube mass spectrometry to real-time atmospheric monitoring.
- Prince, B.J., Milligan, D.B., McEwan, M.J. Development of a dehumidification system for a passive sampler for determining 1,3-butadiene.
- Sakurai, K., Miyake, Y., Amagai, T. Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas.

- Sauvage, S., Plaisance, H., Locoge, N., Wroblewski, A., Coddeville, P., Galloo, J.C. A comprehensive review of occupational and general population cancer risk: 1,3-butadiene exposure–response modeling for all leukemia, acute myelogenous leukemia, chronic lymphocytic leukemia, chronic myelogenous leukemia, myeloid neoplasm and lymphoid neoplasm.
- Sielken, R.L., Valdez-Flores, C. Evaluation of two types of diffusive samplers and adsorbents for measuring 1,3-butadiene and benzene in air.
- Strandberg, B., Sunesson, A.-L., Olsson, K., Levin, J.-O., Ljungqvist, G., Sundgren, M., Sällsten, G., Barregard, L. Field evaluation of two diffusive samplers and two adsorbent media to determine 1,3-butadiene and benzene levels in air.
- Strandberg, B., Sunesson, A.-L., Sundgren, M., Levin, J.-O., Sällsten, G., Barregard, L. A Tool for Selecting an Adsorbent for Thermal Desorption Applications
- SUPELCO. Volatile Organic Compounds from Fugitive and Area Sources: Sampler Deployment and VOC Sample Collection.
- US EPA. Volatile Organic Compounds from Fugitive and Area Sources: Sampler Preparation and Analysis.
- US EPA. Risk Evaluation for 1,3-Butadiene.
- US EPA Evaluation of active sampling strategies for the determination of 1,3-butadiene in air.
- Vallecillos, L., Maceira, A., Marcé, R.M., Borrull, F. Determination of 1,3-butadiene degradation products in air samples by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry.

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est un groupement d'intérêt scientifique créé en 2005 et constitué des laboratoires de l'IMT Nord Europe, de l'Ineris et du LNE. Depuis 1991, ses équipes d'experts mènent des études et des recherches sur la qualité de l'air, en appui au ministère chargé de l'environnement, et en étroite collaboration avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Le LCSQA est désigné par le ministère pour assurer la coordination technique nationale du dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France. Il est également l'organisme de référence requis par les directives européennes et ses missions sont définies par l'arrêté du 16 avril 2021 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant.

L'objectif principal du LCSQA est ainsi de contribuer à l'amélioration continue du dispositif de surveillance en apportant un appui scientifique et technique au ministère et aux AASQA.

Ses travaux portent, d'une part, sur l'ensemble de la chaîne de surveillance : la qualité des mesures en air ambiant (du prélèvement à l'analyse), les inventaires d'émissions, la modélisation des concentrations et leur cartographie, la centralisation ainsi que le traitement et la mise à disposition des données, et d'autre part, sur les méthodes d'évaluation des plans d'actions. Cette action s'inscrit à la fois dans le cadre des réglementations nationales et européennes, et dans une démarche prospective visant à anticiper les besoins de la surveillance de demain.

Direction du LCSQA

Ineris - Parc technologique Alata 2 -
BP2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
Tél : 03 44 55 69 16
www.lcsqa.org