



## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



# MESURE DES COV TOXIQUES CHLORÉS PAR ÉCHANTILLONNAGE PASSIF

Alexandre TOMAS, Nadine LOCOGE, Hervé PLAISANCE  
avec la collaboration technique de : C. AUZOU et T. LEONARDIS

Novembre 2007  
Version finale







## PREAMBULE

### **Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air**

**Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'École des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Écologie, du Développement et de l'Aménagement Durables sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.**

**L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.**



ECOLE DES MINES DE DOUAI

**DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT**

**MESURE DES COV TOXIQUES CHLORÉS PAR  
ÉCHANTILLONNAGE PASSIF**

**Convention n°000653**

**Alexandre TOMAS, Nadine LOCOGE, Hervé PLAISANCE**  
avec la collaboration technique de : **C. AUZOU et T. LEONARDIS**  
Novembre 2007  
Version finale



## SOMMAIRE

<b>RESUME.....</b>	<b>9</b>
<b>1. Introduction.....</b>	<b>11</b>
<b>2. Intérêt de la mesure de COV toxiques chlorés par échantillonnage passif... 11</b>	<b>11</b>
<b>3. Matériel et méthode analytique.....</b>	<b>12</b>
<b>4. Résultats des tests.....</b>	<b>14</b>
<b>4.1 Efficacité de thermodésorption.....</b>	<b>15</b>
<b>4.2 Conservation des cartouches.....</b>	<b>21</b>
<b>4.2.1 Conservation des cartouches avant l'exposition.....</b>	<b>21</b>
<b>4.2.2 Conservation des cartouches après l'exposition.....</b>	<b>25</b>
<b>4.3 Répétabilité.....</b>	<b>26</b>
<b>4.4 Débits d'échantillonnage.....</b>	<b>27</b>
<b>4.4.1 Conditions standards.....</b>	<b>28</b>
<b>4.4.2 Conditions extrêmes.....</b>	<b>30</b>
<b>4.5 Limites de détection.....</b>	<b>32</b>
<b>4.6 Estimation des incertitudes de mesure.....</b>	<b>33</b>
<b>5. Conclusion.....</b>	<b>35</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>37</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>39</b>





**RESUME de l'étude n° du rapport d'activité de l'EMD 2006**  
**Étude suivie par Alexandre TOMAS**  
**Tél. : 03 27 71 26 51**

**MESURE DES COV CHLORES**  
**PAR ECHANTILLONNAGE PASSIF**

La technique de l'échantillonnage passif est aujourd'hui très utilisée en France par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Elle est appliquée à la mesure de l'ozone, du dioxyde d'azote et des composés aromatiques benzène, toluène et xylènes (BTX). Bien qu'elle soit une méthode indicative pour la surveillance du benzène, elle s'avère extrêmement intéressante pour réaliser des cartographies de pollution ou pour évaluer l'exposition personnelle.

Dans cette optique, nous avons engagé une étude sur 2 ans (2006 – 2007) visant à évaluer la faisabilité de la mesure de 8 composés organiques volatils chlorés par échantillonnage passif. Les tests ont porté sur la validation de la méthode analytique (droites d'étalonnage, limites de détection et répétabilité), la conservation des cartouches avant et après exposition et la détermination des paramètres métrologiques de la méthode (efficacité de thermodésorption, valeurs des blancs et débits d'échantillonnage).

Les premiers tests ont permis de s'assurer que le dispositif analytique – thermodésorbeur et chromatographe en phase gazeuse – est adapté aux COV chlorés visés. Les résultats sur l'efficacité de thermodésorption sont très satisfaisants pour l'ensemble des composés, excepté pour le dichlorométhane, pour lequel sa valeur est de l'ordre de 80 %. L'utilisation d'un piège de type Carbopack B – Carbosieve SIII, tout en améliorant sensiblement cette valeur (98 %) par réduction du phénomène de perçage, a induit une dégradation de l'efficacité de thermodésorption pour les composés les plus lourds (chlorobenzène et 1,4-dichlorobenzène). Nous recommandons, par conséquent, d'utiliser un piège contenant uniquement du Carbopack B pour l'analyse des cartouches. La répétabilité et les limites de détection analytiques ont par ailleurs été déterminées et sont cohérentes avec les résultats obtenus dans une précédente étude (Tomas et al., 2004) ou sur d'autres composés hydrocarbonés.

Les tests de conservation à température ambiante de cartouches vierges conditionnées ont donné des résultats globalement positifs. Seuls le trichloroéthylène et le chlorobenzène sont présents à l'état de traces (de l'ordre du nanogramme) dans tous les tubes après 21 jours de conservation. En ce qui concerne les tests de conservation à température ambiante de cartouches dopées, nous avons observé une diminution importante des teneurs pour les 2 composés les plus légers étudiés (dichlorométhane et 1,1,1-trichloroéthane) entre J et J + 21, et une augmentation nette du 1,4-dichlorobenzène (+ 44 %). Une bonne stabilité a été notée pour les autres composés. Dans le cas où l'on vise la mesure de (l'un de) ces 3 composés, il sera préférable d'analyser si possible immédiatement les tubes exposés.

Les derniers points abordés portaient sur la détermination des débits d'échantillonnage dans les conditions standard et l'étude de l'influence de la température, de l'humidité relative et des niveaux de concentration sur ces débits d'échantillonnage en réalisant des essais dans deux conditions extrêmes. Il ressort tout d'abord que le dichlorométhane ne semble pas présenter d'affinité avec l'adsorbant (il n'a été détecté sur aucun tube). Pour le chlorure de vinyle, le 1,2-dichloroéthane, le 1,4-dichlorobenzène et le 1,1,1-trichloroéthane, une grande variabilité des débits d'échantillonnage a été observée avec les conditions d'exposition (température et humidité relative), en sorte que les estimations des concentrations de ces composés par échantillonnage passif seront purement qualitatives. Enfin, trois composés chlorés semblent bien se prêter à une mesure par échantillonnage passif : le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le chlorobenzène ; des données semi-quantitatives pourront être obtenues pour ces derniers.

## 1. Introduction

Les composés organiques chlorés sont émis dans l'atmosphère à partir de nombreuses sources anthropiques, les sources biogéniques étant minimales voire inexistantes pour certains composés. La plupart d'entre eux sont, de ce fait, généralement considérés comme des traceurs d'activités humaines, du fait de leur large utilisation comme solvants dans des applications industrielles ou domestiques. Ainsi, des composés organiques chlorés ont été détectés dans des grands centres urbains (*Californie* : Singh et al., 1992 ; *Yokohama* : Yamamoto et al., 2000 ; *Séoul* : Na et Kim, 2001 ; *USA* : Pankow et al., 2003 ; *Bristol* : Rivett et al., 2003), d'autres proches de zones d'activités humaines (*incinérateur* : Leach et al., 1999 ; *pétrochimie* : Na et al., 2001 ; *métallurgie et imprimerie* : Lee et al., 2002 ; *décharge* : Zou et al., 2003), d'autres encore en air intérieur (Nazaroff et Weschler, 2004). L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a par ailleurs mis sur la sellette un certain nombre de ces composés organo-chlorés qui possèdent une toxicité particulière ; il s'agit, par ordre de volatilité décroissante, du chloroéthylène, du dichlorométhane, du 1,2-dichloroéthane, du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène (OMS, 2000). Il a été montré qu'une exposition prolongée à ces composés accroît le risque de cancer (Guo et al., 2004). Mesurer ces composés dans l'atmosphère à proximité de certains sites industriels, par exemple, peut s'avérer être pertinent et, à l'instar d'autres équipes de recherche (Pankow et al., 1998 ; Dewulf et al., 2006), nous avons récemment proposé une extension de la méthode d'analyse des COV précurseurs de l'ozone en mode on-line pour une dizaine de composés toxiques chlorés (Tomas et al., 2004). Cette méthode peut être facilement déployée dans les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) qui possèdent un analyseur de COV configuré en mode on-line.

Dans cette étude, nous abordons la possibilité d'utiliser la technique d'échantillonnage passif au moyen du tube Radiello pour mesurer les concentrations dans l'air ambiant des 5 composés chlorés précédemment cités et de 3 autres : le 1,1,1-trichloroéthane, le chlorobenzène et le 1,4-dichlorobenzène, dont la présence dans l'atmosphère est fréquemment relevée. En particulier, les analyses d'échantillons prélevés à proximité de sites industriels en France (entre autres un complexe pétrolier) les ont mis en évidence (Tomas et al., 2004). Cette étude, échelonnée sur 2 ans, a débuté en 2006 par la validation de la méthode analytique (droites d'étalonnage, répétabilité et limites de détection analytiques), les tests de conservation des cartouches et la détermination des premiers paramètres métrologiques (efficacités de désorption et valeurs des blancs). En 2007, les travaux ont porté sur la détermination des débits d'échantillonnage, dans les conditions standard et dans des conditions extrêmes, ce qui a permis enfin d'accéder aux limites de détection de la méthode. Les documents de référence de l'étude sont rappelés en Annexe 1.

## 2. Intérêt de la mesure de COV toxiques chlorés par échantillonnage passif

L'échantillonnage passif est une technique de prélèvement basée sur le principe de la diffusion des gaz dans l'air et leur piégeage sur une surface adsorbante. Elle présente de nombreux avantages par rapport aux techniques plus traditionnelles du type échantillonnage actif sur tube ou prélèvement à l'aide de canisters. En particulier, son faible coût de mise en œuvre permet une utilisation à grande échelle et une couverture importante de la zone d'étude. Une cartographie

peut ainsi aisément être réalisée. Par ailleurs, étant donné sa simplicité de mise en œuvre (pas de pompe, électricité inutile, pas d'azote liquide, ...) et le faible encombrement de l'outil, il peut être utilisé plus spécifiquement pour l'étude de l'exposition personnelle aux polluants atmosphériques. Le principal inconvénient vient de la durée du prélèvement relativement longue (7 jours en général), de sorte que la concentration obtenue après analyse de tube est une valeur moyenne intégrée sur cette durée ; les éventuels pics de concentration ne peuvent pas être mis en évidence.

La technique d'échantillonnage passif est aujourd'hui très largement utilisée en France par les AASQA, en particulier avec le tube Radiello pour la mesure indicative du benzène, du toluène et des xylènes (BTX). Or, de toute évidence, les BTX ne sont pas les seuls composés organiques piégés lors de l'exposition de ces tubes. D'ailleurs, des tubes exposés analysés par thermodésorption suivie par une chromatographie en phase gazeuse montrent généralement la présence d'un grand nombre de pics chromatographiques. Il nous a donc semblé intéressant de pouvoir quantifier, lors de ces analyses, outre les BTX, également d'autres composés organiques présentant un intérêt environnemental et sanitaire important, comme les composés organiques chlorés. Il est reconnu que les données issues de stations fixes de surveillance de la qualité de l'air ne sont pas toujours suffisantes pour évaluer l'impact d'une source (Violante et al., 2006). L'utilisation du tube Radiello pour établir une cartographie de la pollution atmosphérique autour d'un site industriel (par exemple) et un suivi sur le long terme de certains composés peuvent ainsi s'avérer très intéressante. Un dernier champ d'application concerne la pollution de l'air à l'intérieur des locaux, qu'ils soient privés ou professionnels. En effet, de nombreuses sources de composés chlorés ont été identifiées dans ces types d'environnement (peinture, colles, produits ménagers, etc. – OQAI, 2006) et il est aujourd'hui reconnu que l'exposition des personnes aux atmosphères intérieures a un impact sanitaire important. Les capteurs passifs connaissent actuellement un fort développement (Harner et al., 2006). Très récemment, Jia et al., 2007 ont quantifié 6 composés chlorés (dont le 1,1,1-trichloroéthane, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le 1,4-dichlorobenzène) à l'intérieur de locaux d'habitation en utilisant des échantillonneurs passifs axiaux.

### **3. Matériel et méthode analytique**

L'échantillonneur passif utilisé au cours de cette étude est le tube à symétrie radiale, le Radiello, développé par la Fondation Salvatore Maugeri (FSM) (Cocheo et al., 1996). Ce tube cylindrique est constitué d'une membrane poreuse jaune (code 120-2) dans laquelle est insérée une cartouche en acier inox remplie d'adsorbant, dans notre cas du Carbograph 4 (code 145). Ce tube a fait l'objet de nombreuses études dans le cadre de programmes nationaux, pour l'échantillonnage passif des BTX (Plaisance et al., 2004) et des éthers de glycols (Plaisance et al., 2005).

L'analyse du tube se fait classiquement par thermodésorption à l'aide d'une unité de préconcentration / thermodésorption TurboMatrix ATD Perkin-Elmer, suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC) et d'une détection FID (chromatographe TraceGC Thermo). Pour cela, la cartouche contenant l'adsorbant est placée dans un tube en acier inoxydable (tube Perkin-Elmer), lequel est ensuite chauffé à haute température (350°C). Ceci permet la désorption de la

totalité des composés organiques présents sur la cartouche d'adsorbant. Ces derniers sont focalisés à froid dans un piège de Carbopack B avant d'être envoyés vers l'analyseur GC. Les résultats obtenus dans la première partie de l'étude nous ont conduit à remplacer le piège de Carbopack B par un piège Carbopack B + Carbosieve SIII, afin d'améliorer le taux de recouvrement des composés les plus légers (chloroéthylène et dichlorométhane). Les débits d'échantillonnage du tube Radiello déterminés dans ces travaux ont donc été obtenus en utilisant le système de thermodésorption dans cette configuration. L'ensemble des paramètres relatifs à la thermodésorption et l'analyse des COV sont repris dans le Tableau 1.

**Tableau 1 : Conditions opératoires d'analyse des COV toxiques**

<b>Unité de thermo-désorption</b>	Piège froid	Carbopack B Carbopack B + Carbosieve SIII (partie 4.4 seulement) Température : -30°C
	Vanne	Température : 220°C
	Etape 1 : test de fuite	Pression en tête de cartouche : 29 psi
	Etape 2 : thermodésorption	Température : 350°C pendant 15 min sous 30 mL.min <sup>-1</sup>
	Etape 3 : purge	Durée : 1 min
	Etape 4 : désorption/injection	Durée : 15 min Débit de split : 14,4 mL.min <sup>-1</sup> Température du piège : 350°C Vitesse de chauffage du piège : 40°C.s <sup>-1</sup>
<b>Chromatographie en phase gazeuse</b>	Ligne de transfert	Température : 250°C
	Colonne capillaire	CPSil 5CB, 50 m, 0,32 mm i.d.
	Programmation en température du four	35°C (10 min) 5°C.min <sup>-1</sup> → 140°C 15°C.min <sup>-1</sup> → 250°C (10 min)
	Gaz vecteur	Hélium, 29 psi

Les paramètres métrologiques évalués lors de la première phase de l'étude (efficacité de thermodésorption, conservation des cartouches, répétabilité et limites de détection analytiques) s'appuient sur des analyses de tubes dopés par vaporisation de solutions étalons de COV. La mise en œuvre de cette technique (également employée lors des études précédentes sur l'échantillonnage passif des BTX et des éthers de glycols) peut être résumée comme suit : des solutions liquides diluées des COV visés (les composés chlorés et le toluène) sont tout d'abord préparées par pesée (dilutions dans du méthanol) dans la gamme de concentration désirée. L'injection d'1 µL de chaque solution standard préparée dans un injecteur split/splitless à haute température (250°C) permet de vaporiser l'échantillon. L'injecteur est relié à la cartouche d'adsorbant via un capillaire de silice désactivé très court (~ 20 cm), de sorte que l'intégralité de l'échantillon soit rapidement transféré à la cartouche dans un flux de gaz vecteur (hélium à 10 mL.min<sup>-1</sup> pendant 10 min). La cartouche ainsi dopée est ensuite analysée grâce au couplage Thermodésorbteur / GC-FID dans les conditions opératoires reprises dans le Tableau 1.

On peut noter ici que ces mêmes solutions sont utilisées pour l'étape d'étalonnage liquide (injection directe des solutions dans le chromatographe sans préconcentration / thermodésorption). D'autre part, l'ajout de toluène dans toutes les solutions permet de s'assurer que l'ensemble de la méthode (étape de dopage par vaporisation et étape de thermodésorption) fonctionne correctement.

En ce qui concerne l'évaluation des débits d'échantillonnage (deuxième phase de l'étude), nous avons utilisé une chambre d'exposition annulaire. Ce dispositif permet d'exposer une série de tubes Radiello dans un flux continu d'air épuré chargé en COV à des concentrations pré-définies et contrôlées, et sous une certaine humidité relative. Nous renvoyons le lecteur à une précédente étude sur des éthers de glycols (Plaisance et al., 2005) pour davantage de précisions sur la chambre d'exposition. Pour générer le mélange des composés chlorés visés, nous avons utilisé une bouteille étalon au ppm fabriquée à façon par Air Products associée à un banc de génération / dilution d'atmosphères. Ce mélange est envoyé dans la chambre d'exposition (débit contrôlé par un régulateur de débit massique) et le suivi des concentrations en sortie est assuré par un analyseur Perkin-Elmer fonctionnant en mode on-line (méthode adaptée de l'étude antérieure sur l'analyse on-line de COV chlorés, Tomas et al., 2004). Les premières analyses de la bouteille Air Products ont révélé des écarts importants entre les teneurs nominales fournies par le constructeur et les teneurs mesurées. Compte tenu des conclusions dégagées dans notre précédente étude (Tomas et al., 2004), en particulier la recommandation d'utiliser de préférence des coefficients de réponse pratiques, nous avons choisi de ré-évaluer les teneurs en COV de la bouteille Air Products. Une demi-douzaine de ce type de bouteilles avait été utilisée précédemment pour déterminer les coefficients de réponse pratiques de plusieurs composés toxiques chlorés et une très bonne corrélation avait été obtenue entre les différentes bouteilles, avec un coefficient de variation maximum de 11,2 % pour le 1,4-dichlorobenzène (Tomas et al., 2004). Ce résultat positif nous permet d'utiliser les coefficients de réponse pratiques déterminés en analysant une bouteille étalon TO-14 Restek pour ré-évaluer la bouteille Air Products. Le Tableau 2 reporte les résultats obtenus suite à cette évaluation.

**Tableau 2 : Teneurs affichées et ré-évaluées en COV présents dans la bouteille Air Products**

	<b>Teneurs affichées (ppm)</b>	<b>Teneurs ré-évaluées (ppm)</b>
<b>Chlorure de vinyle</b>	9,99	9,75
<b>Dichlorométhane</b>	10,03	9,70
<b>1,2-dichloroéthane</b>	10,10	10,3
<b>1,1,1-trichloroéthane</b>	10,11	12,8
<b>Toluène</b>	10,22	7,42
<b>Trichloroéthylène</b>	10,12	8,67
<b>Tétrachloroéthylène</b>	10,15	7,34
<b>Chlorobenzène</b>	10,20	5,1
<b>1,4-dichlorobenzène</b>	10,09	1

Les deux composés aromatiques chlorés (chlorobenzène et 1,4-dichlorobenzène) présentent les différences les plus importantes entre les teneurs affichées et mesurées.



## 4. Résultats des tests

Les tests ont été effectués sur les 8 composés toxiques chlorés visés ainsi que le toluène, utilisé comme référence. Les premiers tests étant réalisés à partir de solutions liquides, le chlorure de vinyle (ou chloroéthylène, dont la température d'ébullition est de  $-13,4^{\circ}\text{C}$ ) n'a pas pu être employé lors de l'étalonnage liquide ni lors du dopage par vaporisation des cartouches. La quantification de ce composé sera réalisée sur la base d'un étalonnage obtenu par dopage gazeux de cartouches.

### 4.1 Efficacité de thermodésorption

La première étape consiste à déterminer l'efficacité de thermodésorption des tubes, c'est-à-dire le rapport entre la quantité de composé mesurée par le système analytique et la quantité initialement présente sur la cartouche. On s'assure ainsi que les composés organiques piégés sur la cartouche sont quantitativement désorbés lors de l'analyse.

Ce paramètre est estimé en comparant les aires de pics chromatographiques des 7 composés chlorés étudiés obtenues lors de l'étalonnage réalisé par injection liquide directe avec celles obtenues lors de l'analyse de tubes dopés par vaporisation. L'étalonnage liquide est réalisé à partir de solutions diluées des composés chlorés et du toluène dans du méthanol pour une gamme de concentrations allant de  $0,55 \text{ g.L}^{-1}$  à  $9,2 \text{ g.L}^{-1}$ . Ces solutions sont injectées directement dans l'injecteur liquide du chromatographe (split de 9,37). Compte tenu du rapport de split, les masses détectées s'échelonnent de 58 - 897 ng. En tablant sur un débit d'échantillonnage moyen de  $25 \text{ mL.min}^{-1}$  sur 7 jours (moyenne estimée en se basant sur les valeurs de débits d'échantillonnage proposées par la FSM pour quelques composés chlorés), les masses de composés chlorés injectées correspondent à des teneurs ambiantes de 2 -  $33 \mu\text{g.m}^{-3}$ . En ce qui concerne le dopage par vaporisation, la méthode utilisée est décrite dans le paragraphe 3. Un chromatogramme-type, résultant d'une injection liquide d'une solution à (environ)  $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ , est présenté en Figure 1 et permet de rendre compte de la bonne séparation de tous les composés.

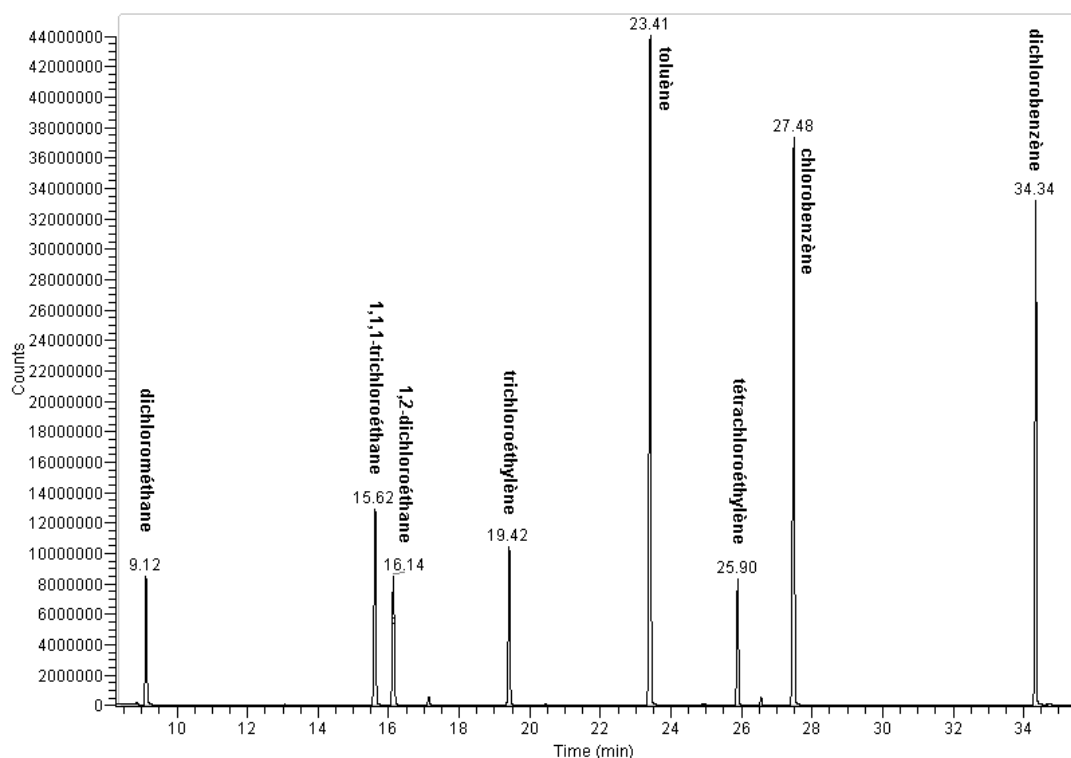


Figure 1 : Chromatogramme-type obtenu après une injection liquide directe

Les résultats obtenus pour le toluène présent dans toutes les solutions (Figure 2) montrent un très bon accord entre la droite liquide et celle obtenue par vaporisation, ce qui signifie que les procédures de dopage des tubes par vaporisation et d'analyse par thermodésorption sont bien maîtrisées.

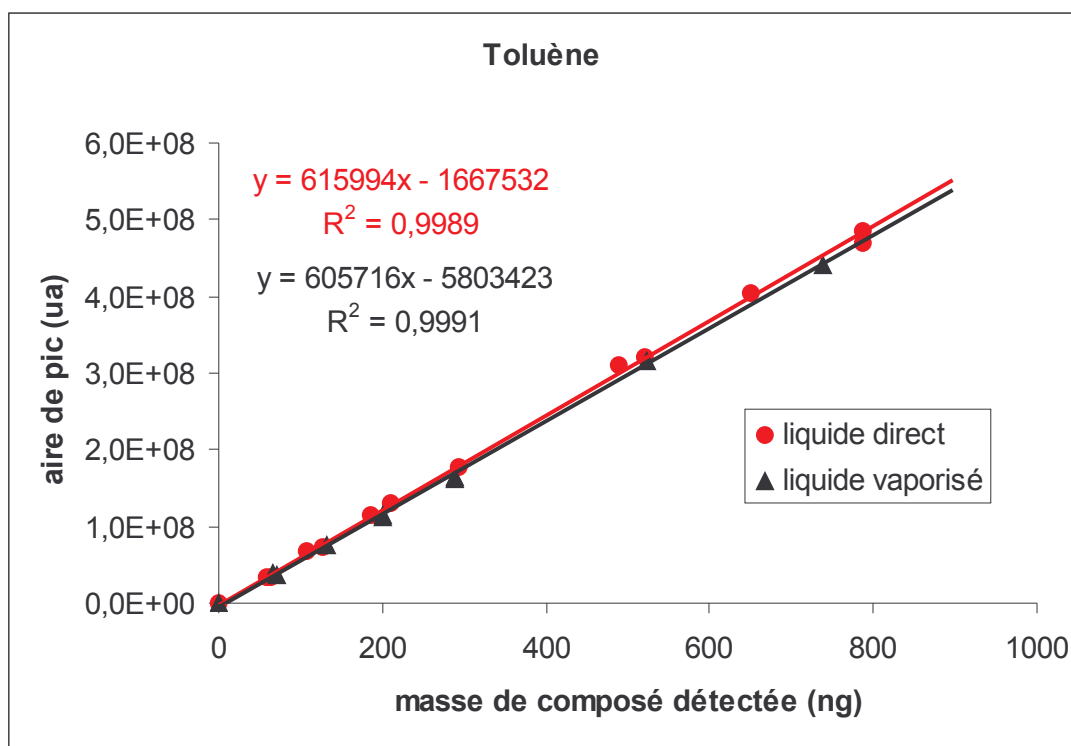
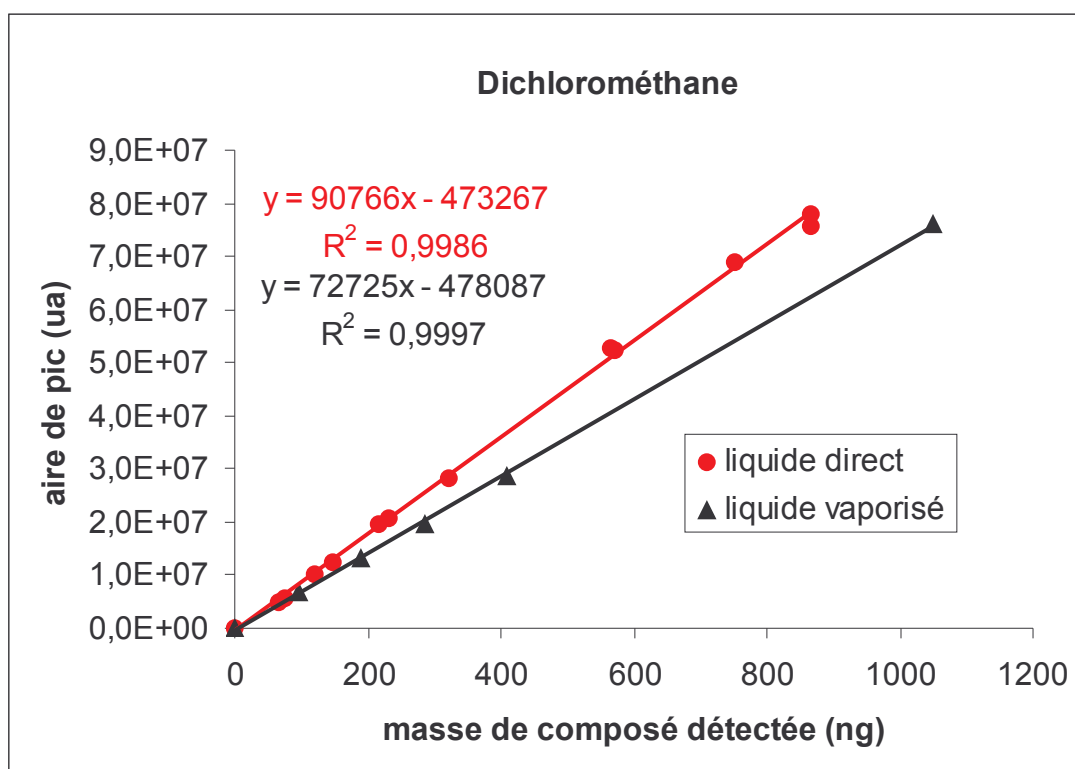


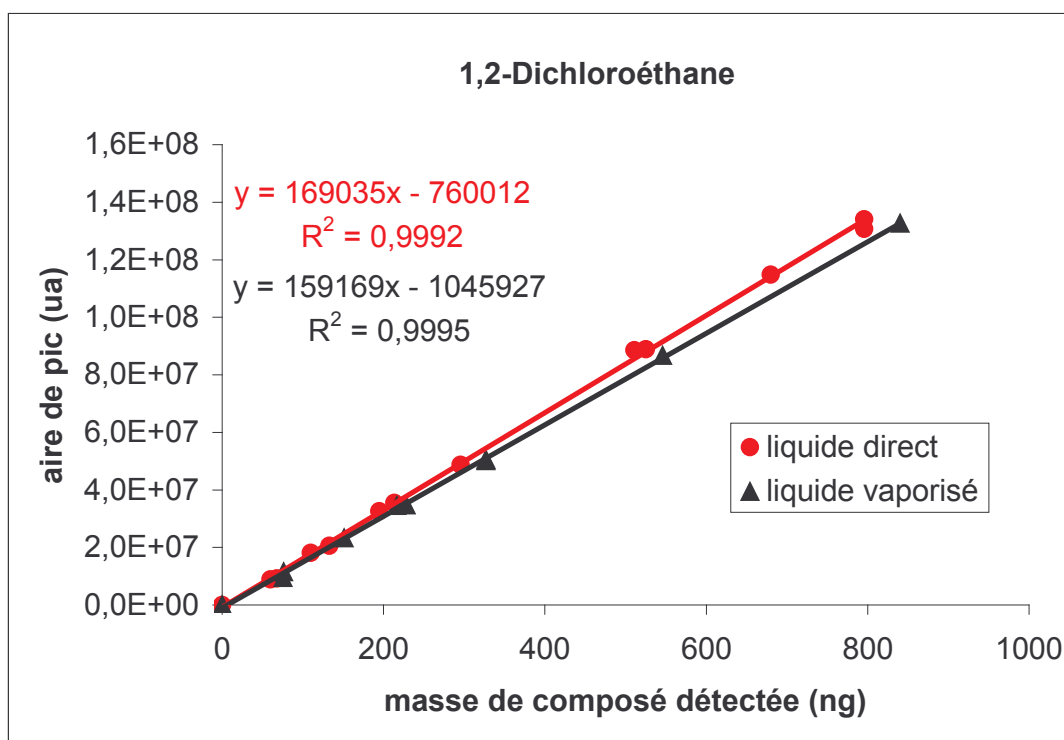
Figure 2 : Droites d'étalonnage du toluène obtenues par injection liquide directe et par analyse de cartouches dopées (liquide vaporisé)





**Figure 3 : Droites d'étalonnage du dichlorométhane obtenues par injection liquide directe et par analyse de cartouches dopées (liquide vaporisé)**

Les Figures 3 à 9 présentent les résultats obtenus pour les 7 composés toxiques chlorés pour lesquels sont reportées les aires des pics chromatographiques résultant d'injections liquide directes et celles résultant de l'analyse de cartouches dopées par vaporisation en fonction de la masse détectée.



**Figure 4 : Droites d'étalonnage du 1,2-dichloroéthane obtenues par injection liquide directe et par analyse de cartouches dopées (liquide vaporisé)**

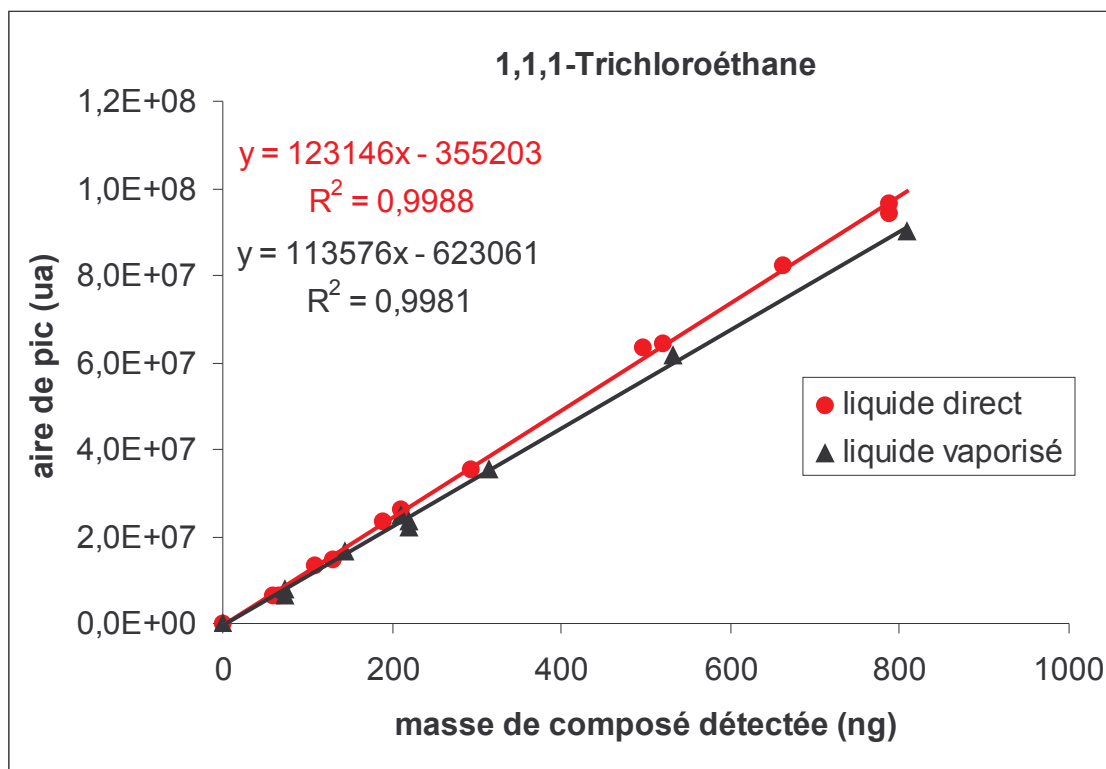


Figure 5 : Droites d'étalonnage du 1,1,1-trichloroéthane obtenues par injection liquide directe et par analyse de cartouches dopées (liquide vaporisé)

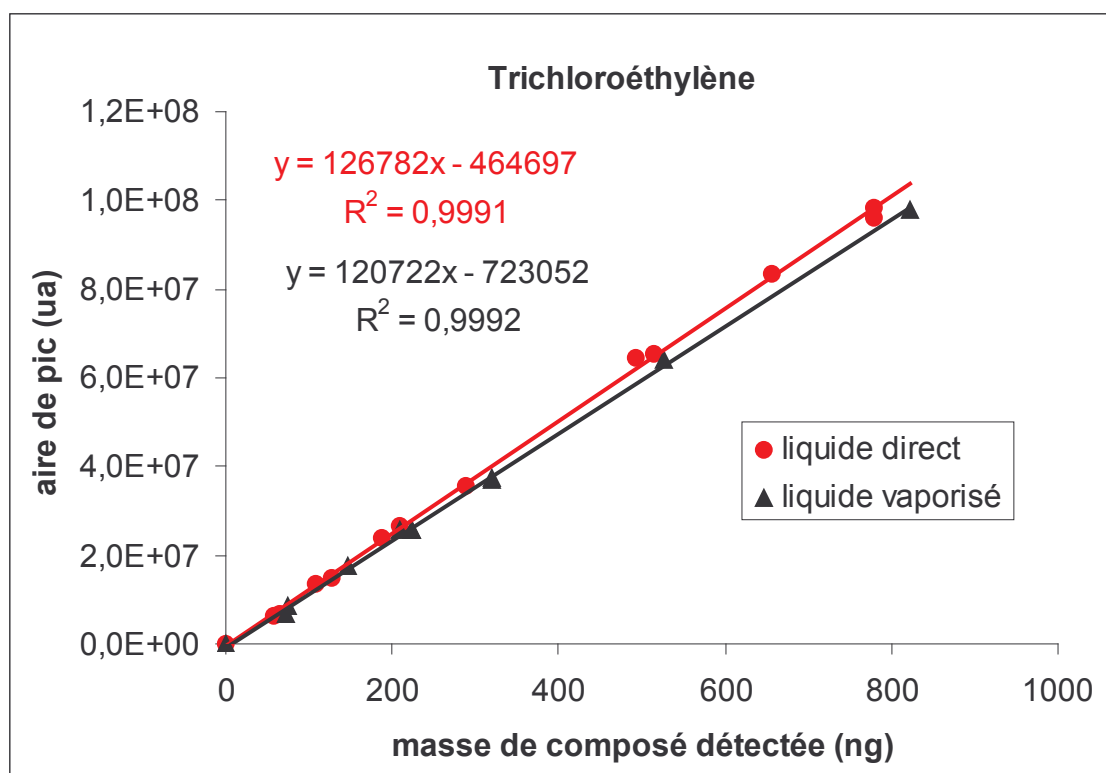


Figure 6 : Droites d'étalonnage du trichloroéthylène obtenues par injection liquide directe et par analyse de cartouches dopées (liquide vaporisé)

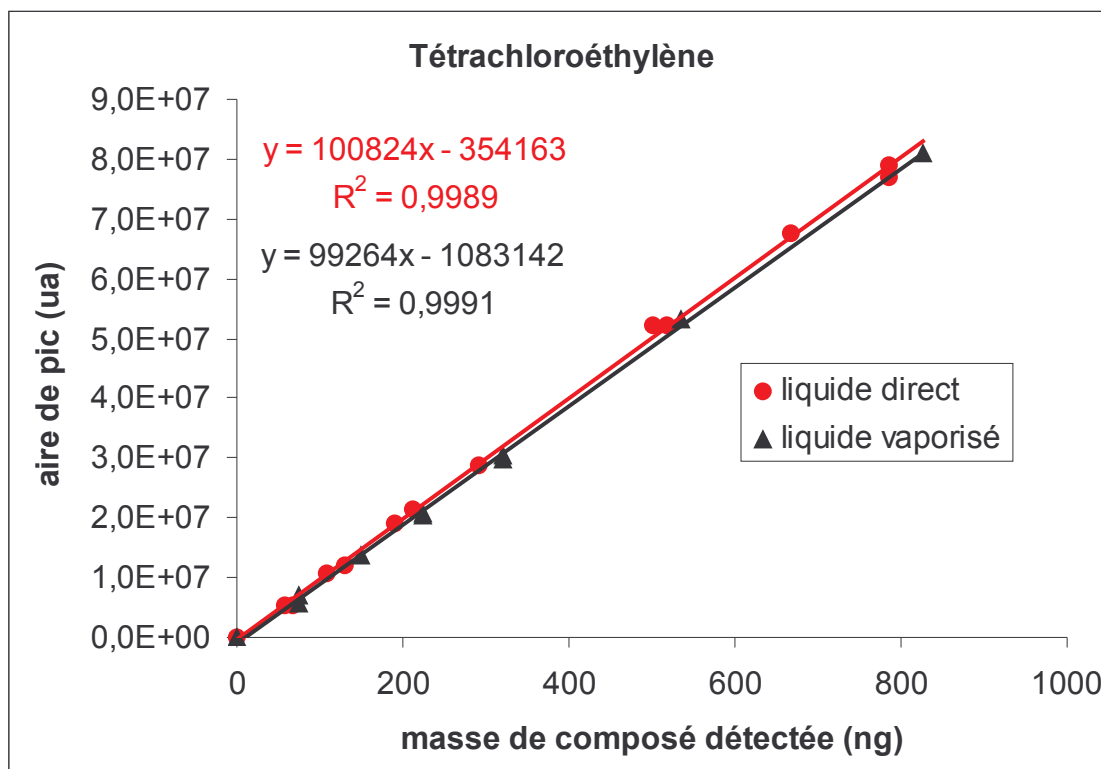


Figure 7 : Droites d'étalonnage du tétrachloroéthylène obtenues par injection liquide directe et par analyse de cartouches dopées (liquide vaporisé)

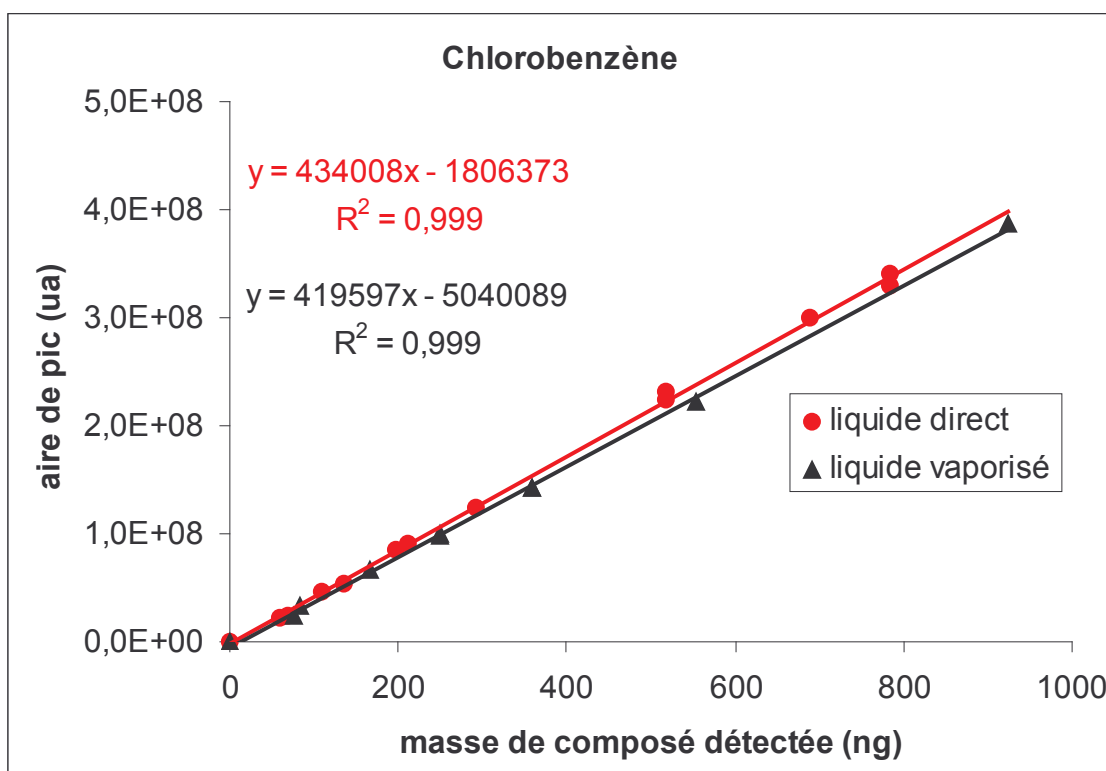
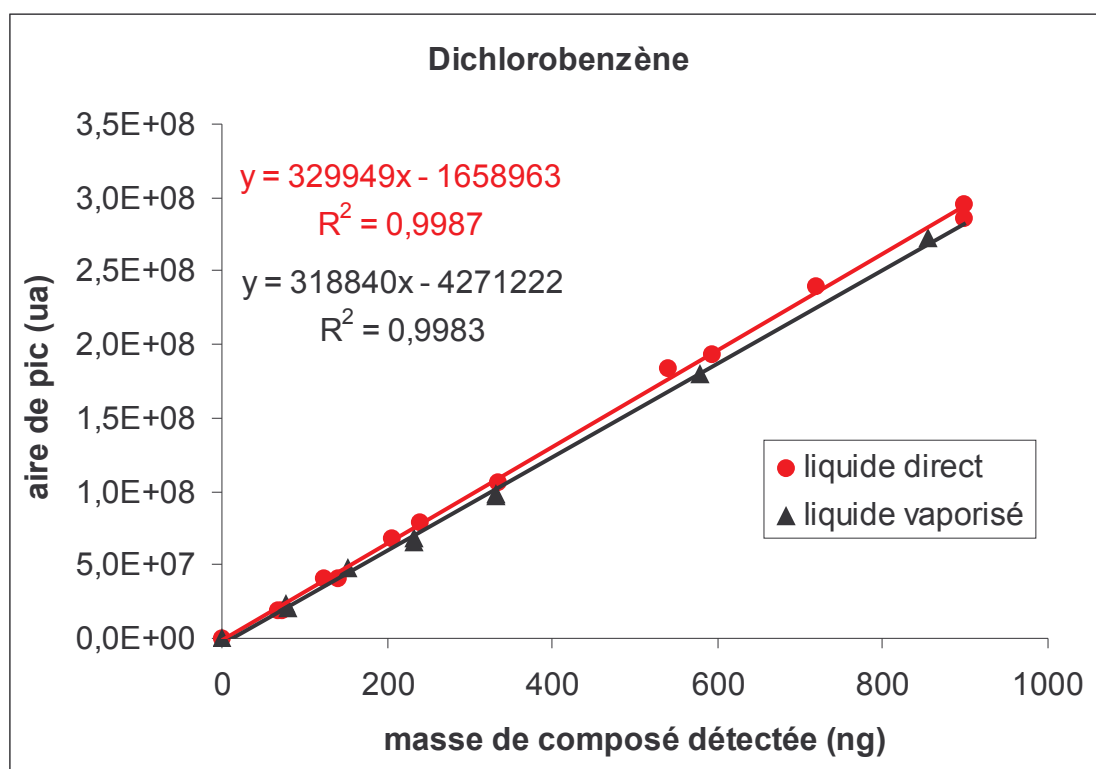


Figure 8 : Droites d'étalonnage du chlorobenzène obtenues par injection liquide directe et par analyse de cartouches dopées (liquide vaporisé)



**Figure 9 : Droites d'étalonnage du 1,4-dichlorobenzène obtenues par injection liquide directe et par analyse de cartouches dopées (liquide vaporisé)**

Pour tous les composés chlorés étudiés, on note une très bonne linéarité ( $R^2 > 0,998$ ) et, à l'exception du dichlorométhane, un très bon accord entre les injections liquide directes et les analyses de cartouches dopées par vaporisation. Le Tableau 4 présente les taux de recouvrement analytique  $d$  de la méthode, définis comme la moyenne (pour l'ensemble des injections) des ratios entre l'aire du pic correspondant à l'analyse de cartouches dopées et l'aire du pic obtenue par injection liquide directe.

**Tableau 4 : Taux de recouvrement analytique  $d$**

Composé	$d \pm \sigma_d$ (%)
dichlorométhane	$79,6 \pm 2,0$
1,2-dichloroéthane	$92,2 \pm 4,7$
1,1,1-trichloroéthane	$89,5 \pm 6,2$
trichloroéthylène	$93,0 \pm 5,2$
toluène	$94,9 \pm 2,3$
tétrachloroéthylène	$95,1 \pm 2,3$
chlorobenzène	$93,9 \pm 1,7$
1,4-dichlorobenzène	$93,5 \pm 3,8$

Le comportement observé pour le dichlorométhane (Figure 3 – taux de recouvrement de 79,6 %), le plus volatil parmi ceux étudiés (température d'ébullition : 40°C), pourrait être dû à un phénomène de perçage, soit au niveau de la cartouche d'adsorption (lors du dopage), soit au niveau du piège du TurboMatrix (lors de l'étape

de transfert). Quelques tests complémentaires portant sur la méthode de dopage par vaporisation (diminution du débit et du temps de dopage) semblent écarter la première hypothèse, l'adsorption du dichlorométhane sur la cartouche étant bien quantitative ; il s'agirait donc plutôt d'un perçage au niveau du piège du TurboMatrix. Comme évoqué précédemment, lors de la deuxième phase de l'étude, le piège de l'ATD a été échangé avec un piège de CarboPack B complété par du CarboSieve SIII pour augmenter la capacité de rétention pour les composés les plus légers. Le taux de recouvrement analytique s'est amélioré pour le dichlorométhane ( $d = 98,3 \pm 11,3$  %), mais dégradé pour les composés les plus lourds (chlorobenzène :  $d = 79,3 \pm 8,1$  % ; dichlorobenzène :  $d = 37,2 \pm 5,2$  %). Bien que, pour des raisons pratiques, l'étude des débits d'échantillonnage ait été poursuivie avec le thermodesorbeur dans cette configuration, nous recommandons, en définitive, d'utiliser un piège contenant uniquement du CarboPack B pour l'analyse des COV chlorés par échantillonnage passif. Ce point sera re-discuté en conclusion.

La linéarité peut également être évaluée en calculant l'écart à la linéarité via l'incertitude-type relative due au défaut de linéarité, définie dans la norme CEN 14662-4 (2005) par :

$$\frac{u(m_{\text{modélisée}})}{m_{\text{modélisée}}} = \left( \frac{|m_{\text{modélisée}} - m_{\text{étalon}}|_{\text{max}}}{\sqrt{3}} \right) \times \frac{1}{m_{\text{modélisée}}}$$

où  $m_{\text{étalon}}$  et  $m_{\text{modélisée}}$  sont, respectivement, la masse du composé dans un étalon et celle modélisée par la droite d'étalonnage. Les valeurs des incertitudes-types relatives obtenues (en %) sont reportées dans le Tableau 5.

**Tableau 5 : Incertitude-type relative due au défaut de linéarité**

Composé	$u(m_{\text{modélisée}})/m_{\text{modélisée}}$ (%)
dichlorométhane	4,0
1,2-dichloroéthane	2,3
1,1,1-trichloroéthane	5,4
trichloroéthylène	1,1
toluène	1,1
tétrachloroéthylène	1,2
chlorobenzène	1,4
1,4-dichlorobenzène	3,2

## 4.2 Conservation des cartouches

L'évaluation du critère de conservation des cartouches est absolument nécessaire dans la mesure où i) les cartouches vierges conditionnées sont généralement stockées avant d'être utilisées et ii) les cartouches exposées ne sont pas forcément analysées immédiatement.

### 4.2.1 Conservation des cartouches avant l'exposition

Une série de 10 cartouches est placée dans un conditionneur à 290°C pendant 24H sous un flux d'hélium d'environ 15 mL.min<sup>-1</sup>. Ces cartouches

conditionnées sont analysées une première fois (les résultats fournissent les valeurs des blancs) puis sont fermées à l'aide de bouchons Swagelock et conservées 21 jours à température ambiante.

L'analyse des cartouches après 21 jours de conservation permet de distinguer trois groupes de composés :

- ceux pour lesquels aucune contamination n'a pu être détectée (dichlorométhane, 1,2-dichloroéthane et 1,1,1-trichloroéthane) ; il n'y a pas de pic chromatographique aux temps de rétention correspondants. Ce sont aussi les composés les plus légers ;

- ceux pour lesquels on voit apparaître ou augmenter une contamination sur tous les tubes (Figures 10 à 12 : trichloroéthylène, toluène et chlorobenzène) ;

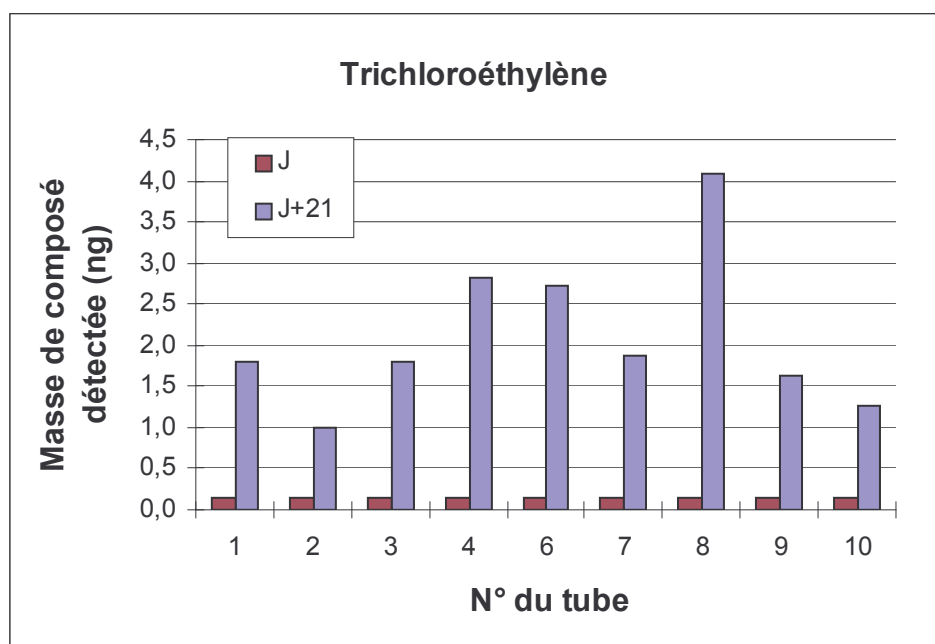


Figure 10 : Masses de trichloroéthylène observées à J et J + 21 sur un tube conditionné

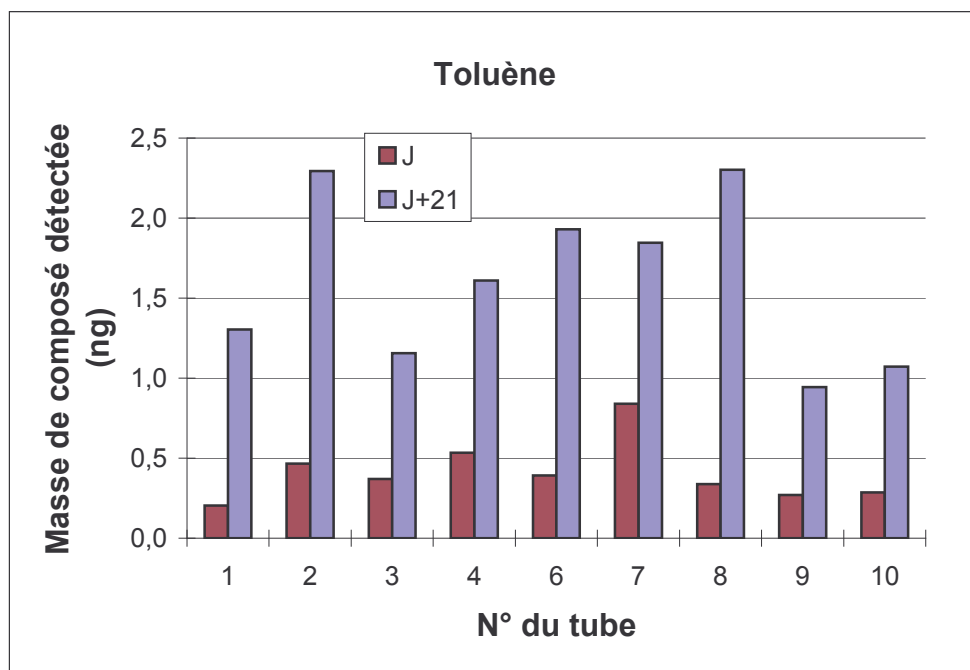


Figure 11 : Masses de toluène observées à J et J + 21 sur un tube conditionné

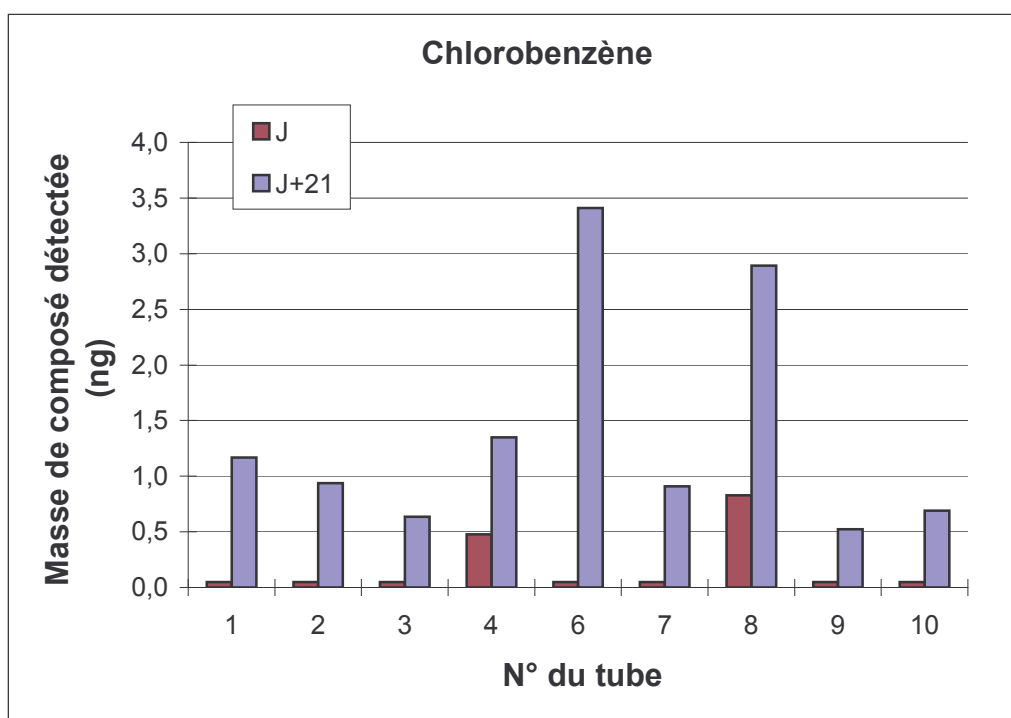


Figure 12 : Masses de chlorobenzène observées à J et J + 21 sur un tube conditionné

- ceux enfin pour lesquels quelques tubes seulement sont contaminés (Figures 13 et 14 : tétrachloroéthylène : 3 tubes, et 1,4-dichlorobenzène : 1 tube).

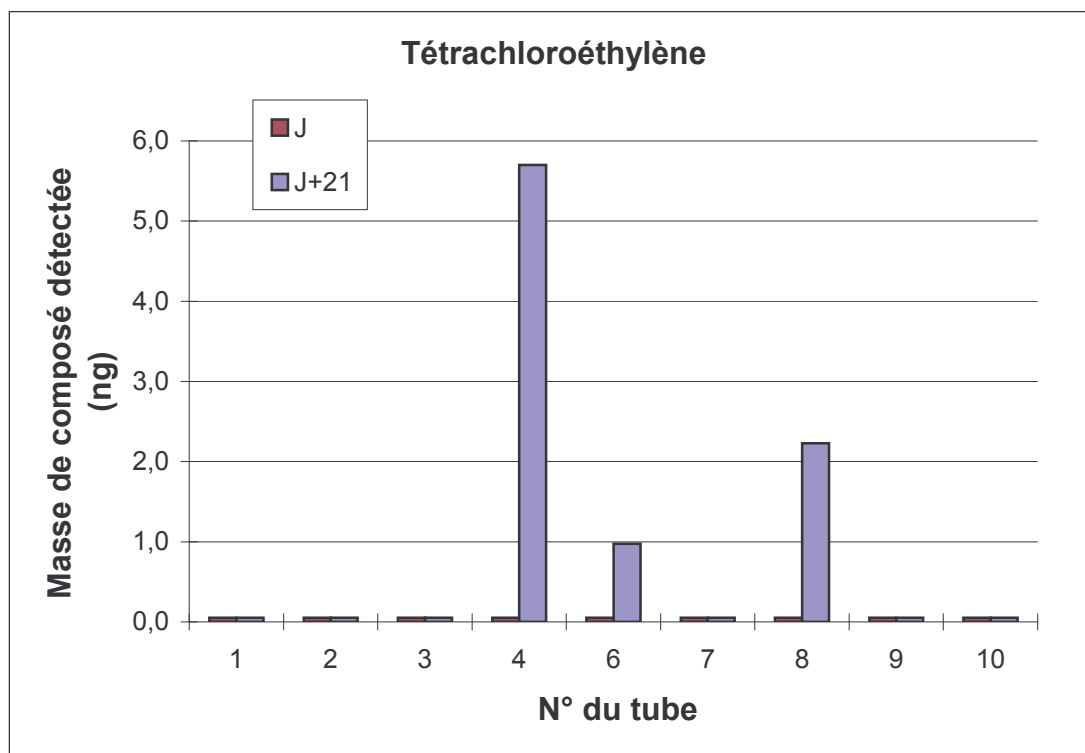


Figure 13 : Masses de tétrachloroéthylène observées à J et J + 21 sur un tube conditionné

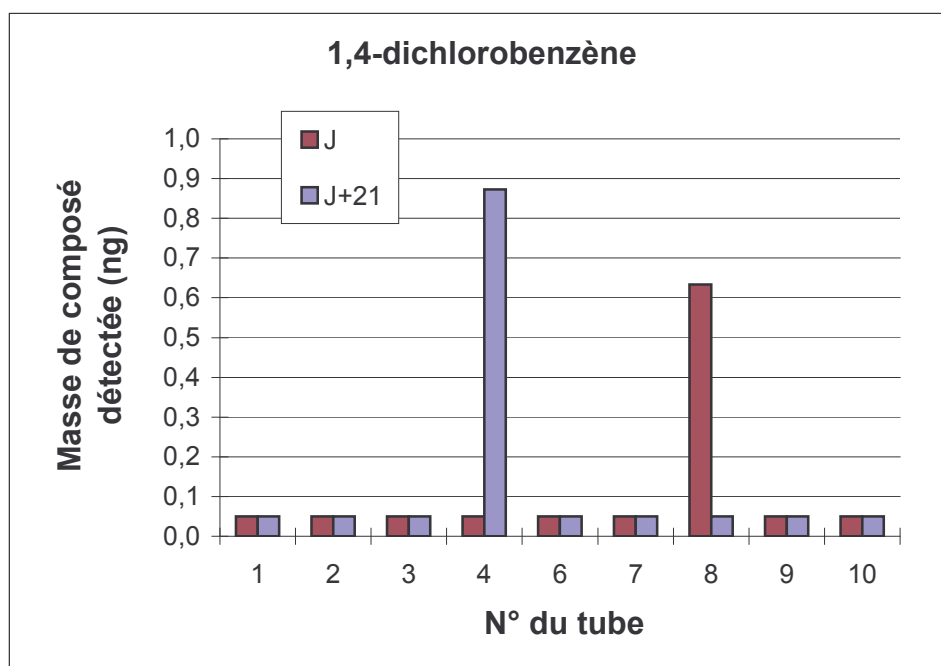


Figure 14 : Masses de 1,4-dichlorobenzène observées à J et J + 21 sur un tube conditionné

A propos du 1,4-dichlorobenzène, on remarque que le tube contaminé 21 jours après la première analyse (tube n°4) est différent de celui qui présentait un blanc contaminé (tube n°8), pour lequel l'analyse après 21 jours ne révèle aucune contamination. Ceci semble confirmer la thèse de la contamination accidentelle au chlorobenzène et au 1,4-dichlorobenzène lors de l'analyse des blancs. Remarquons enfin que les teneurs observées, de l'ordre de quelques ng, devraient rester faibles



relativement aux masses susceptibles d'être adsorbées lors de l'échantillonnage passif (pour le benzène par exemple, les masses sont d'environ 250 ng pour une exposition de 7 jours à  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Dans le Tableau 6 sont reportés les moyennes et écart-types des valeurs de blancs après 21 jours d'exposition à température ambiante. Dans le cas où le composé n'est pas détecté sur la cartouche, c'est la valeur de la limite de détection analytique qui est utilisée (voir paragraphe 4.5). Une valeur moyenne nulle signifie que le composé n'a été détecté sur aucun tube.

**Tableau 6 : Moyennes et écart-types des valeurs des blancs**

	Moyenne (ng) (jour J) n = 9	Moyenne (ng) (jour J + 21) n = 9
dichlorométhane	n.d.	n.d.
1,1,1-trichloroéthane	n.d.	n.d.
1,2-dichloroéthane	n.d.	n.d.
trichloroéthylène	n.d.	$2,11 \pm 0,95$
toluène	$0,41 \pm 0,19$	$1,61 \pm 0,52$
tétrachloroéthylène	n.d.	$1,02 \pm 1,90$
chlorobenzène	$0,18 \pm 0,28$	$1,39 \pm 1,04$
1,4-dichlorobenzène	$0,11 \pm 0,19$	$0,14 \pm 0,27$

n.d. : non détecté

#### 4.2.2 Conservation des cartouches après l'exposition

14 cartouches sont dopées par vaporisation le même jour avec une solution identique. Les masses déposées correspondent à des concentrations ambiantes de l'ordre de  $5 - 10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Une première moitié, soit 7 cartouches, est analysée le jour même, l'autre moitié étant conservée pendant 21 jours à température ambiante puis analysée. L'évolution des teneurs mesurées est évaluée en comparant les moyennes des teneurs des 2 séries de tubes analysés à 21 jours d'intervalle. Les résultats sont reportés dans le Tableau 7.

Les 2 premiers composés du tableau – dichlorométhane et 1,1,1-trichloroéthane – voient leurs teneurs chuter de 30 - 60 %. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que ces 2 composés ont les plus faibles températures d'ébullition parmi les composés de la liste (respectivement  $40,0 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $74,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et ont ainsi plus de chance d'être désorbés au cours de la conservation des tubes. Le 1,2-dichloroéthane, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le chlorobenzène, qui possèdent des températures d'ébullition plus élevées, restent stables pendant toute la durée de conservation. A l'inverse, le 1,4-dichlorobenzène voit sa concentration augmenter en moyenne de 44 % ; cette observation reste pour le moment inexpiquée. Le test ANOVA appliqué aux séries de données montrent que les écarts sont significativement différents pour les deux premiers composés (dichlorométhane et 1,1,1-trichloroéthane), le 1,4-dichlorobenzène et le toluène. Pour ce dernier, l'écart entre les moyennes, de  $-5,9 \%$ , reste toutefois raisonnable.

**Tableau 7 : Tests de conservation de tubes dopés – Résultats des analyses à J et J + 21. Les effets significatifs à un niveau de confiance de 99 % sont notés par \* ; ceux sans effet par -.**

	<b>Série 1 (jour J) Moyenne (ng)</b>	<b>Série 2 (jour J + 21) Moyenne (ng)</b>	<b>Écart entre les moyennes (%)</b>	<b>Test ANOVA</b>
<b>dichlorométhane</b>	237 ± 7,6	164 ± 20	- 31	*
<b>1,1,1-trichloroéthane</b>	158 ± 7,1	56 ± 5,8	- 64	*
<b>1,2-dichloroéthane</b>	208 ± 4,6	201 ± 6,0	+ 3,4	-
<b>trichloroéthylène</b>	188 ± 4,1	192 ± 5,6	+ 3,2	-
<b>toluène</b>	169 ± 2,4	159 ± 3,8	- 5,9	*
<b>tétrachloroéthylène</b>	203 ± 3,8	204 ± 4,7	+ 0,5	-
<b>chlorobenzène</b>	226 ± 2,3	229 ± 5,7	+ 1,8	-
<b>1,4-dichlorobenzène</b>	160 ± 5,1	230 ± 14	+ 44	*

### 4.3 Répétabilité

La répétabilité est évaluée en déterminant le coefficient de variation (CV) sur les aires des pics chromatographiques pour une série de 7 analyses consécutives de tubes dopés par vaporisation avec la même masse de COV. Les résultats, reportés sur la Figure 15, montrent une bonne maîtrise de l'ensemble du dispositif analytique, depuis le dopage par vaporisation jusqu'à l'analyse, ce qui confirme d'ailleurs les résultats sur la linéarité. Les CV varient de 1,0 % pour le trichloroéthylène à 3,8 % pour le 1,4-dichlorobenzène (Tableau 7). Même le dichlorométhane offre une répétabilité tout à fait satisfaisante (CV = 2,4 %). Compte tenu du rapport de split (8,83), les masses au détecteur choisies pour l'essai de répétabilité sont de l'ordre de 300 ng. En tablant sur un débit d'échantillonnage moyen de 25 mL.min<sup>-1</sup> sur 7 jours, les masses de composés chlorés injectées correspondent à des teneurs ambiantes d'environ 10 µg.m<sup>-3</sup>.

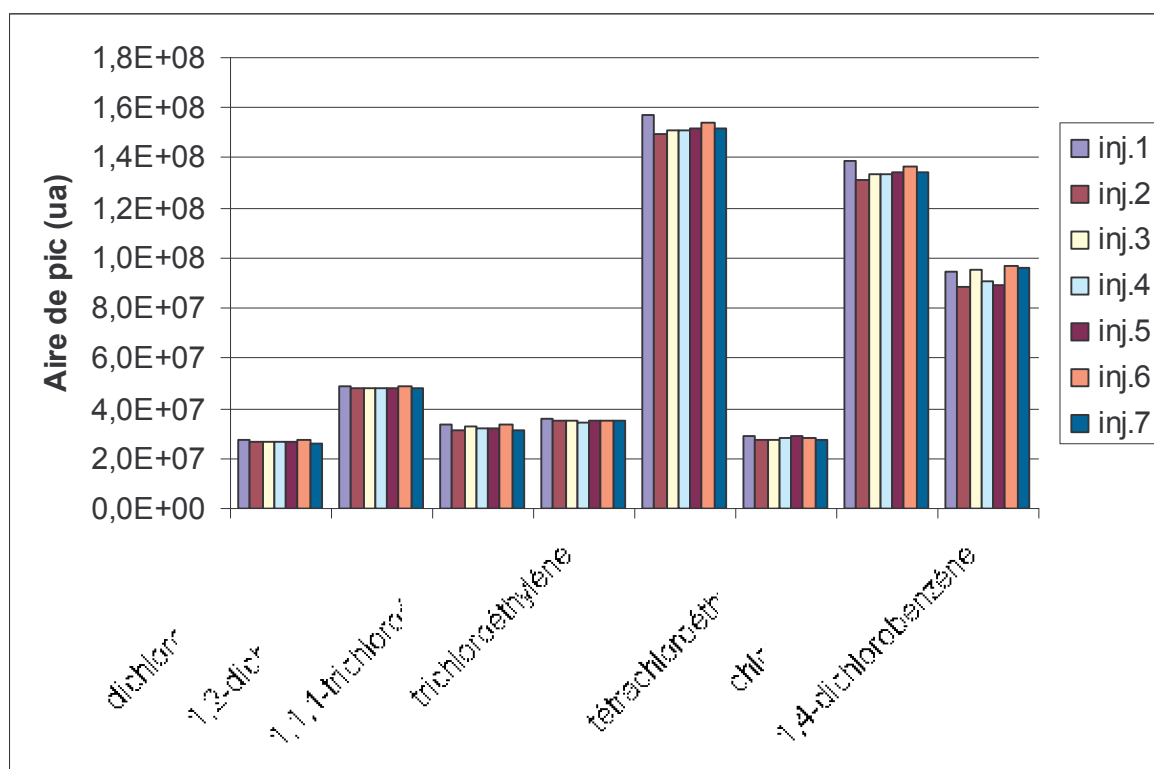


Figure 15 : Tests de répétabilité : aire des pics chromatographiques des 7 injections consécutives pour chacun des composés étudiés

Tableau 7 : Tests de répétabilité : coefficients de variation (CV en %) calculés pour les 7 injections consécutives pour chacun des composés étudiés

<b>Composé</b>	dichlorométhane	1,2-dichloroéthylène	1,1,1-trichloroéthylène	toluène
<b>CV (%)</b>	2,4	1,1	3,3	1,6
	trichloroéthylène	tétrachloroéthylène	chlorobenzène	1,4-dichlorobenzène
	1,0	2,2	1,8	3,8

#### 4.4 Débits d'échantillonnage

Une série de 7 tubes (et un blanc non exposé) a été exposée de façon homogène à des conditions contrôlées de concentrations en COV chlorés, humidité relative, température et vitesse de vent pendant 7 jours grâce à la chambre d'exposition annulaire du laboratoire. Les 3 paramètres - humidité relative (HR), température et vitesse de vent - sont suivis en temps réel par une sonde multifonction Testo. Les COV chlorés (et le toluène) sont générées à partir de la bouteille Air Products via un système de dilution et les concentrations mesurées en sortie de chambre d'exposition par un analyseur TD-GC Perkin-Elmer avec un pas de temps horaire. Ces différentes mesures permettent de s'assurer que l'exposition de 7 jours s'est bien déroulée. Par ailleurs, afin de disposer d'un suivi de l'évolution des teneurs de la bouteille étalon sur l'ensemble de l'étude, des mesures ponctuelles par prélèvement actif (dopage gaz) directement en sortie de bouteille étalon ( $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant 10 min) sont effectuées (typiquement 2 par semaine). Cette carte de contrôle, établie pour chacun des 8 composés de la bouteille, est disponible en Annexe 2. Trois composés présentent une instabilité importante : il s'agit du chlorure

de vinyle (CV = 42,4 %), du 1,1,1-trichloroéthane (CV = 19,6 %) et du 1,4-dichlorobenzène (CV = 14,5 %). Pour tous les autres composés, l'écart de concentration par rapport au premier prélèvement est inférieur à 10 % et les CV inférieurs à 4 %.

Au bout des 7 jours d'exposition, les tubes sont analysés rapidement (en l'espace d'une semaine maxi). A ce stade, il peut être utile de rappeler que, dans cette partie de l'étude, le thermodésorbiteur TurboMatrix utilisé pour l'analyse des tubes était équipé d'un piège CarboPack B – Carbosieve SIII. Pour des raisons de cohérence, les droites d'étalonnage ont été, de ce fait, re-déterminées (Annexe 3).

Les débits d'échantillonnage  $D_i$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) sont calculés pour chaque composé  $i$  à partir de la relation suivante :

$$D_i = \frac{(m_i - m_b) \times 1000 \times s}{t \times C_i}$$

où  $m_i$  est la masse du composé  $i$  adsorbée sur le tube Radiello (ng) ;  
 $m_b$  est la masse du composé  $i$  dans une cartouche non exposée (le blanc) (ng)  
 $s$  est le rapport de split ;  
 $t$  est le temps d'exposition (min) ;  
 $C_i$  est la concentration du composé  $i$  dans la chambre d'exposition ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

Le dichlorométhane n'a été détecté sur aucun tube Radiello exposé. La raison invoquée est probablement l'absence d'affinité du composé avec l'adsorbant (Carbograph 4). Le débit d'échantillonnage relatif à ce composé n'a donc pu être déterminé.

#### 4.4.1 Conditions standard

Les conditions standard correspondent à une température de 20°C, une humidité relative de 50 % et une vitesse de vent inférieure à 1  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Quatre expositions de 7 jours ont été réalisées dans ces conditions, détaillées dans le Tableau 8.

Les résultats des débits d'échantillonnage sont reportés dans le Tableau 9, en parallèle avec les valeurs de débits d'échantillonnage pour 4 composés chlorés et le toluène obtenues par la FSM à 25°C, ainsi que la mesure effectuée par Pennequin-Cardinal et al., 2005 pour le toluène.

Les valeurs les plus faibles de débits d'échantillonnage sont obtenues pour le 1,2-dichloroéthane, le chlorure de vinyle et le 1,1,1-trichloroéthane.

**Tableau 8 : conditions d'exposition (moyenne des facteurs) dans la chambre d'exposition**

		Essai n°1	Essai n°2	Essai n°3	Essai n°4 <sup>a</sup>
<b>Concentration (<math>\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	chlorure de vinyle	6,43	6,13	6,27	6,83
	dichlorométhane	9,33	9,13	9,30	9,24
	1,2-dichloroéthane	11,69	12,39	12,33	11,41
	1,1,1-trichloroéthane	18,89	19,87	19,80	19,10
	toluène	7,61	7,31	7,19	7,65
	trichloroéthylène	13,02	13,17	12,99	12,76
	tétrachloroéthylène	15,34	14,86	14,44	13,65
	chlorobenzène	6,78	6,60	6,56	6,45
	1,4-dichlorobenzène	2,59	2,69	2,72	1,65
<b>Température (°C)</b>		20,0	20,0	19,9	20,5
<b>Humidité relative (%)</b>		52,3	52,4	52,4	53,5
<b>Vitesse du vent (<math>\text{m}\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>		0,7	0,7	0,7	0,7

<sup>a</sup> : dans cet essai, les concentrations en COV chlorés sont les teneurs générées et non les teneurs mesurées (problème d'analyse on-line lors de cet essai) ; par ailleurs, les tubes Radiello utilisés étaient neufs (cartouches et corps diffusifs), n'ayant jamais servis mais ayant été préalablement conditionnés.

**Tableau 9 : débits d'échantillonnage du tube Radiello dans les conditions standard et valeurs de la FSM**

Composé	Débits d'échantillonnage $\pm \sigma$ ( $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ) (n = 27)	Débits d'échantillonnage FSM ( $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ )	Écart relatif <sup>d</sup> (%)
Chlorure de vinyle	18,8 $\pm$ 1,5 <sup>a</sup>	-	-
1,2-dichloroéthane	7,7 $\pm$ 1,7	-	-
1,1,1-trichloroéthane	15,2 $\pm$ 2,4 <sup>a</sup>	20,0	- 27
Toluène	32,8 $\pm$ 2,6	30,0 <sup>b</sup> 28,1 <sup>c</sup>	+ 9 + 15
Trichloroéthylène	27,1 $\pm$ 2,2	27,1	0
Tétrachloroéthylène	22,8 $\pm$ 2,8	25,4	- 11
Chlorobenzène	29,9 $\pm$ 2,3	-	-
1,4-dichloro-benzène	27,5 $\pm$ 14,6 <sup>a</sup>	22,0 <sup>b</sup>	+ 22

<sup>a</sup> : résultats issus de l'essai n°4 réalisé avec les tubes Radiello neufs (cartouches et membranes neufs ; n = 7).

<sup>b</sup> : valeur déterminée pour une exposition de 14 jours.

<sup>c</sup> : valeur issue des travaux de Pennequin-Cardinal et al., 2005.

<sup>d</sup> : défini par :  $2 \times (D_i - D_{FSM}) / (D_i + D_{FSM})$

La valeur de D obtenue pour le toluène est en bon accord avec les 2 valeurs de la littérature. L'écart relatif de + 15 % avec la valeur issue des travaux de Pennequin-Cardinal et al., 2005 est sans doute dû à une différence d'étalonnage. L'essai n°4, réalisé avec des tubes Radiello neufs, a systématiquement fourni des écart-types plus petits, en particulier pour le chlorure de vinyle, le 1,1,1-trichloroéthane et le 1,4-dichlorobenzène. Nous avons donc choisi de conserver, pour ces trois composés seulement, les valeurs de débits d'échantillonnage fournis par cet essai. L'effet observé pourrait s'expliquer par un conditionnement à trop haute température (~ 400°C) des cartouches utilisées lors des premiers essais, entraînant une détérioration de l'adsorbant.

Les débits d'échantillonnage obtenus pour le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène sont en très bon accord avec les données de la FSM. L'accord est moins bon pour le 1,1,1-trichloroéthane et le 1,4-dichlorobenzène, mais compte tenu des difficultés de manipulation et d'analyse rencontrées avec ces deux composés, l'accord reste satisfaisant.

#### 4.4.2 Conditions extrêmes

Deux types de conditions extrêmes ont été abordés :

- des conditions « hautes », dans lesquelles la température est portée à 30°C, l'humidité relative à 80 % et la vitesse de vent à 0,8 m.s<sup>-1</sup> ; 3 expositions de 7 jours ont été réalisées dans ces conditions, avec des teneurs en COV chlorés plus élevées que dans les conditions standard ;
- des conditions « basses », dans lesquelles la température est réduite à 10°C, l'humidité relative à 20 % et la vitesse de vent à 0,6 m.s<sup>-1</sup> ; 2 expositions de 7 jours ont été réalisées dans ces conditions, avec des teneurs en COV chlorés plus faibles que dans les conditions standard.

Ces tests permettent d'observer l'effet de la température, de l'humidité relative et des niveaux de concentration sur les débits d'échantillonnage. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 10 et les résultats sont reportés dans le Tableau 11. On peut noter que les concentrations moyennes habituellement rencontrées dans l'atmosphère peuvent atteindre 10 à 20 µg.m<sup>-3</sup> en zone urbaine, avec des pointes nettement plus élevées près de sites de production, par exemple (OMS, 2000).

On observe une influence très importante des paramètres environnementaux sur les débits de 3 composés : le chlorure de vinyle, le 1,2-dichloroéthane et le 1,4-dichlorobenzène, et une influence moindre pour le 1,1,1-trichloroéthane et le trichloroéthylène. La diminution du débit d'échantillonnage avec une augmentation de température peut s'expliquer par un phénomène de re-désorption du composé pendant l'exposition (chlorure de vinyle et 1,2-dichloroéthane). L'augmentation du débit d'échantillonnage avec une augmentation de température (pour le 1,1,1-trichloroéthane et le 1,4-dichlorobenzène entre les conditions basses et standard) s'explique plus aisément par l'augmentation du coefficient de diffusion dans l'air (en T<sup>1,5</sup>). Ce phénomène n'est toutefois pas suffisant pour justifier l'amplitude observée pour ces 2 composés et l'humidité relative et les niveaux de concentration pourraient aussi jouer un rôle important.

**Tableau 10 : conditions d'exposition (moyenne des facteurs)  
dans la chambre d'exposition**

		Conditions « hautes »			Conditions « basses »	
		Essai n°5	Essai n°6	Essai n°7 <sup>a</sup>	Essai n°8	Essai n°9 <sup>a</sup>
<b>Concentration (µg.m<sup>-3</sup>)</b>	chlorure de vinyle	13,22	15,45	17,60	5,42	6,43
	dichlorométhane	18,15	18,74	21,82	6,68	6,70
	1,2-dichloroéthane	23,16	23,67	28,44	8,99	9,22
	1,1,1-trichloroéthane	37,46	38,35	45,54	14,55	15,17
	toluène	14,12	14,49	15,40	5,13	5,16
	trichloroéthylène	24,79	24,98	28,62	9,21	9,02
	tétrachloroéthylène	26,67	27,06	32,17	9,95	10,01
	chlorobenzène	13,22	13,76	14,94	4,94	5,25
	1,4-dichlorobenzène	5,64	6,02	7,47	2,61	3,01
<b>Température (°C)</b>		30,0	30,0	30,1	10,1	10,2
<b>Humidité relative (%)</b>		80,0	79,2	80,2	22,5	21,0
<b>Vitesse du vent (m.s<sup>-1</sup>)</b>		0,8	0,7	0,7	0,5	0,6

<sup>a</sup> : dans ces 2 essais, les tubes Radiello utilisés étaient neufs, n'ayant jamais servis mais ayant été préalablement conditionnés.

**Tableau 11 : débits d'échantillonnage du tube Radiello dans les 2 conditions extrêmes et dans les conditions standard**

Composé	Débits d'échantillonnage ± σ (cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> )		
	Conditions basses (essais n°8 et 9) n = 14	Conditions standard (essais n° 1 – 4) n = 27	Conditions hautes (essais n° 5 – 7) n = 21
Chlorure de vinyle <sup>a</sup>	51,3 ± 11,2	18,8 ± 1,5	2,3 ± 0,8
1,2-dichloroéthane	17,0 ± 2,3	7,7 ± 1,7	2,3 ± 0,7
1,1,1-trichloroéthane <sup>a</sup>	5,8 ± 5,5	15,2 ± 2,4	6,0 ± 1,1
Toluène	32,9 ± 2,6	32,8 ± 2,6	32,1 ± 4,1
Trichloroéthylène	28,9 ± 1,5	27,1 ± 2,2	19,1 ± 4,1
Tétrachloroéthylène	24,8 ± 1,3	22,8 ± 2,8	21,3 ± 3,5
Chlorobenzène	27,4 ± 2,0	29,9 ± 2,3	27,5 ± 3,4
1,4-dichloro-benzène <sup>a</sup>	6,60 ± 4,9	27,5 ± 14,6	11,3 ± 3,2

<sup>a</sup> : résultats issus des essais n°4, 7 et 9 réalisés avec les tubes Radiello neufs (n = 7).

Pour le toluène, les travaux de Pennequin-Cardinal et al., 2005 renvoient les valeurs suivantes pour des conditions basses (10°C, 20 % HR) et hautes (30°C, 73 % HR), respectivement : 26,8 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> et 27,4 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont, comme dans les conditions standard, environ 15 – 20 % plus faibles que celles obtenues dans cette étude.

#### 4.5 Limites de détection

La valeur de la limite de détection (LD) de la méthode est liée, d'une part, au bruit de fond généré par le détecteur FID (LD analytique) et à la présence du composé dans le « blanc » et, d'autre part, aux valeurs des débits d'échantillonnage déterminées précédemment.

Les limites de détection analytiques LD<sub>a</sub> ont été calculées à partir du rapport signal/bruit. Les calculs sont effectués à partir de chromatogrammes où le bruit de fond est visible à l'échelle des pics chromatographiques, c'est-à-dire les chromatogrammes résultant de l'analyse de cartouches dopées à l'aide des solutions parmi les plus diluées utilisées lors de l'étude de la linéarité. La limite de détection est déterminée pour un pic chromatographique dont la hauteur est égale à 3 fois l'amplitude du bruit de fond au pied du pic, soit un rapport signal/bruit = 3. Mathématiquement, la limite de détection s'écrit :

$$LD_a = \frac{(3 \times bf \times m)}{h}$$

où,

- bf est l'amplitude du bruit de fond ;
- m est la masse du composé au détecteur ;
- h est la hauteur du pic.

Lorsque les valeurs des blancs obtenues lors des tests de conservation des cartouches avant l'exposition sont non nulles après 21 jours de conservation, la LD<sub>a</sub> est calculée à partir de l'expression suivante :

$$LD_a = 3 \times \sigma_b$$

où  $\sigma_b$  est l'écart type sur les valeurs des blancs (cf. tableau 6).

Les limites de détection analytiques obtenues sont présentées dans la deuxième colonne du Tableau 12. Les limites de détection de la méthode, exprimées en µg.m<sup>-3</sup> (colonne 3), ont été calculées à partir des débits d'échantillonnage déterminés précédemment dans les conditions standard, pour une exposition de 7 jours (t = 10080 min) et un rapport de split d'environ 10, et en utilisant la relation :

$$LD_m = \frac{LD_a \times 1000}{d \times t \times D_i}$$

où d est le taux de recouvrement analytique (tableau 4).

Les valeurs en ppt (colonne 4) ont été calculées à 25°C et 1 atm.



**Tableau 12 : limites de détection analytiques LD<sub>a</sub> (ng) et de la méthode LD<sub>m</sub> (µg.m<sup>-3</sup> et ppt)**

Composé	LD <sub>a</sub> (ng)	LD <sub>m</sub> (µg.m <sup>-3</sup> )	LD <sub>m</sub> (ppt)
Chlorure de vinyle <sup>a</sup>	0,2	0,0021	0,8
1,2-dichloroéthane	0,2	0,0028	0,07
1,1,1-trichloroéthane	0,3	0,0022	0,4
trichloroéthylène	2,8	0,011	2,0
toluène	1,5	0,0048	1,3
tétrachloroéthylène	5,7	0,026	3,9
chlorobenzène	3,1	0,011	2,4
1,4-dichlorobenzène	0,8	0,0031	0,5

<sup>a</sup> : pour le chlorure de vinyle, la LD<sub>a</sub> correspond à un pic chromatographique de rapport signal/bruit de 3 ; la LD a été ensuite calculée en supposant un taux de recouvrement de 50 %.

Les limites de détection obtenues sont suffisantes pour détecter ces 7 composés toxiques chlorés dans l'atmosphère. Il s'agit maintenant de déterminer le niveau d'incertitude de la mesure effectuée (quantitative, semi-quantitative ou qualitative).

#### 4.6 Estimation simplifiée des incertitudes de mesure

L'estimation des incertitudes de mesure sur les concentrations calculées à partir de mesures par échantillonnage passif est indispensable pour déterminer le niveau de confiance accordé à la mesure, autrement dit si la mesure est quantitative, semi-quantitative ou simplement qualitative. Les concentrations C<sub>i</sub> (µg.m<sup>-3</sup>) sont tirées de la formule :

$$C_i = \frac{m_i \times 1000}{d_i \times t \times D_i}$$

Rappelons les signification et unité des différents termes :

- m<sub>i</sub> est la masse du composé i adsorbé sur le tube pendant l'exposition (ng) ;
- d<sub>i</sub> est le taux de recouvrement analytique du composé i ;
- t est le temps d'exposition (min) ;
- D<sub>i</sub> est le débit d'échantillonnage du composé i (cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>).

En appliquant la loi de propagation des incertitudes à cette formule et en supposant que les différentes variables sont indépendantes, on obtient la relation suivante pour l'incertitude u(C<sub>i</sub>) :

$$\frac{u^2(C_i)}{C_i^2} = \frac{u^2(m_i)}{m_i^2} + \frac{u^2(d_i)}{d_i^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} + \frac{u^2(D_i)}{D_i^2}$$

Ces incertitudes-type relatives ont été calculées selon les définitions proposées dans la norme CEN 14662-4 relative à la mesure du benzène par échantillonnage passif. L'incertitude sur la masse u(m<sub>i</sub>) prend en compte seulement les incertitudes-type de répétabilité et d'écart à la linéarité. Les incertitudes sur le temps d'exposition u(t) et sur le débit d'échantillonnage u(D<sub>i</sub>) sont calculées en supposant une distribution rectangulaire dans les deux cas. Pour le temps, l'erreur

est estimée à 5 min ; pour  $D_i$ , la distribution s'étale entre les débits minimum et maximum obtenus sur l'ensemble des mesures.

Le tableau 13 renvoie les incertitudes élargies  $U(C_i)$  en pourcentage déterminées pour chaque composé en appliquant la relation :

$$U(C_i) = \frac{2 \times u(C_i)}{C_i} \times 100$$

**Tableau 13 : incertitudes-types non étendues sur les débits d'échantillonnage et incertitudes élargies estimées sur les concentrations en COV chlorés mesurées par échantillonnage passif**

Composé	$u(D_i)/D_i$ en %	$U(C_i)$ en %
<b>Chlorure de vinyle</b>	95	> 100 <sup>a</sup>
<b>1,2-dichloroéthane</b>	87	> 100
<b>1,1,1-trichloroéthane</b>	35	72
<b>trichloroéthylène</b>	19	39
<b>toluène</b>	14	28
<b>tétrachloroéthylène</b>	18	36
<b>chlorobenzène</b>	12	25
<b>1,4-dichlorobenzène</b>	42	85

<sup>a</sup> : pour le chlorure de vinyle, il est difficile d'estimer précisément l'incertitude élargie, vu les nombreuses variables inconnues (taux de recouvrement, répétabilité, ...)

Le calcul de l'incertitude de mesure montre que c'est la contribution de l'incertitude sur le débit d'échantillonnage qui est majoritaire (> 95 %). Les résultats obtenus montrent que la mesure de concentration pourra être considérée comme quantitative pour 3 composés chlorés : le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le chlorobenzène. Pour tous les autres composés chlorés, l'estimation sera uniquement qualitative. Pour le toluène, on note que l'incertitude élargie est en très bon accord avec les précédents travaux de Pennequin-Cardinal et al., 2005, qui ont calculé une valeur de  $U(C_{tol})$  de 27 %.

## 5. Conclusion

L'étude de la faisabilité de la mesure de COV toxiques chlorés par échantillonnage passif s'est déroulée en 2 étapes. Les tests effectués au cours de la première année ont permis de s'assurer que le dispositif d'analyse des tubes – thermodésorbeur et chromatographe – était adapté. L'efficacité de thermodésorption est satisfaisante pour l'ensemble des composés, excepté le dichlorométhane, pour lequel le taux de recouvrement analytique est de l'ordre de 80 % ; le piège froid du thermodésorbeur, composé uniquement de Carbo-pack B, semble être à l'origine de ce comportement (phénomène de perçage). Des tests complémentaires avec un nouveau piège de type Carbo-pack B – Carbosieve SIII ont permis de palier ce problème ; les composés les plus lourds ont toutefois alors présenté des efficacités de thermodésorption beaucoup moins satisfaisantes. Nous recommandons par conséquent de conserver un piège de type Carbo-pack B. Ce choix est d'ailleurs conforté dans la mesure où le dichlorométhane n'a jamais été détecté lors des expositions ultérieures.

La répétabilité et les limites de détection analytiques ont été déterminées et sont cohérentes avec les résultats obtenus dans une précédente étude (Tomas et al., 2004) ou sur d'autres composés hydrocarbonés.

Les tests de conservation à température ambiante de cartouches vierges conditionnées ont donné des résultats globalement positifs. Seuls le trichloroéthylène et le chlorobenzène sont présents à l'état de traces (de l'ordre du nanogramme) dans tous les tubes après 21 jours de conservation. En ce qui concerne les tests de conservation à température ambiante de cartouches dopées, nous avons observé une diminution importante des teneurs pour les 2 composés les plus légers étudiés (dichlorométhane et 1,1,1-trichloroéthane) entre J et J + 21, et une augmentation nette du 1,4-dichlorobenzène (+ 44 %). Une bonne stabilité a été notée pour les autres composés. Dans le cas où l'on vise la mesure de (l'un de) ces 3 composés, il sera préférable d'analyser si possible immédiatement les tubes exposés.

Les derniers points abordés portaient sur la détermination des débits d'échantillonnage dans les conditions standard et l'étude de l'influence de conditions extrêmes en température et humidité relative sur ces débits d'échantillonnage. Il ressort tout d'abord que le dichlorométhane ne semble pas présenter d'affinité avec l'adsorbant (il n'a été détecté sur aucun tube). Pour le chlorure de vinyle, le 1,2-dichloroéthane, le 1,4-dichlorobenzène et le 1,1,1-trichloroéthane, une grande variabilité des débits d'échantillonnage a été observée avec les conditions d'exposition (température, humidité relative et niveaux de concentration), en sorte que la mesure de ces composés par échantillonnage passif sera purement qualitative. Enfin, trois composés chlorés – le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le chlorobenzène – semblent bien se prêter à une mesure par échantillonnage passif et des données quantitatives pourront être obtenues.

En conclusion, les campagnes de mesure par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello sont susceptibles de donner des informations quantitatives sur les niveaux de concentration du trichloroéthylène, du tétrachloroéthylène et du chlorobenzène en sus des BTX, et des informations qualitatives sur le chlorure de vinyle, le 1,2-dichloroéthane, le 1,4-dichlorobenzène et le 1,1,1-trichloroéthane.



## Références

**CEN 14662-4**, (2005) Ambient air quality – Standard method for measurement of benzene concentrations – Part 4: Diffusive sampling followed by thermal desorption and gas chromatography, *Afnor*, Paris.

**Dewulf J., Huybrechts T., Van Langenhove H.**, (2006) Developments in the analysis of volatile halogenated compounds, *Trends in Analytical Chemistry*, 25, 300.

**Guo H., Lee S.C., Chan L.Y., Li W.M.**, (2004) Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments, *Environmental Research*, 94, 57.

**Harner T., Bartkow M., Holoubek I., Klanova J., Wania F., Gioia R., Moeckel C., Sweetman A.J., Jones K.C.**, (2006) Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarks to the special issue, *Environmental Pollution*, 144, 361.

**Jia C., Batterman S., Godwin C.**, (2007) Continuous, intermittent and passive sampling of airborne VOCs, *Journal of Environmental Monitoring*, 9, 1220.

**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.

**Lee S.C., Chiu M.Y., Ho K.F., Zou S.C., Wang X.M.**, (2002) Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong, *Chemosphere*, 48, 375.

**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.

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

**OQAI** (Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur), Campagne nationale logements, Etat de la pollution dans les logements français, Document de travail du conseil scientifique, 30 août 2006.

**Pankow J.F., Luo W., Isabelle L.M., Bender D.A., Baker R.J.**, (1998) Determination of a wide range of volatile organic compounds in ambient air using multisorbent adsorption/thermal desorption and gas chromatography/mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 70, 5213.

**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.

**Pennequin-Cardinal A., Plaisance H., Locoge N., Ramalho O., Kirchner S., Galloo J.C.**, (2005) Performances of the Radiello diffusive sampler for BTEX measurements: influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates, *Atmospheric Environment*, 39, 2535.

**Plaisance H., Pennequin A., Léonardis T., Locoge N.**, (2004) Programme d'évaluation du tube Radiello pour la mesure des BTEX, étude LCSQA-EMD n°7.

- Plaisance H., Pennequin-Cardinal A., Léonardis T., Locoge N.,** (2005) Echantillonnage passif des éthers de glycol dans l'air intérieur, Projet de recherche de l'APR 2001 du programme PRIMEQUAL 2, rapport final.
- Singh H.B, Salas L., Viezee W., Sittton B., Ferek R.,** (1992) Measurement of volatile organic chemicals at selected sites in California, *Atmospheric Environment*, 26A (16) 2929.
- Tomas A., Troussier F., Locoge N.,** (2004) Mise au point de la mesure en continu de COV toxiques dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air, étude LCSQA-EMD n°8.
- Violante F.S., Barbieri A., Curti S., Sanguinetti G., Graziosi F., Mattioli S.,** (2006) Urban atmospheric pollution: Personal exposure versus fixed monitoring station measurements, *Chemosphere*, 64, 1722.
- 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*, 51, 1015.

# **ANNEXE 1**

## **Documents de référence de l'étude (fiche 2007)**

THEME GENERAL : METROLOGIE  
**DES POLLUANTS NON REGLEMENTES**

**Etude n° 21 : Mesure des COV toxiques chlorés par tubes passifs**

*Responsable de l'étude : EMD*

**Objectif**

Etudier la possibilité de mesurer les COV toxiques chlorés à l'aide des échantillonneurs passifs utilisés pour les BTX.

**Contexte et travaux antérieurs**

- Etudes LCSQA de 2002-2004 portant sur l'évaluation du tube Radiello pour la mesure des BTEX (estimation des paramètres métrologiques de la méthode, évaluation des performances en chambre d'exposition et évaluation sur site)
- Essais d'évaluation complémentaires menés sur le tube Radiello pour la mesure du benzène effectués dans le cadre des activités du GT "Incertitudes" et du GT "Surveillance du benzène"
- Etudes LCSQA de 2003 et 2004 sur la mise au point de la mesure en continu de COV toxiques (développement de la méthode et définition des conditions analytiques pour la quantification de 11 composés toxiques chlorés à l'aide de l'analyseur Perkin Elmer en mode on-line)
- Etude LCSQA 2006 sur la faisabilité de la mesure des COV toxiques chlorés à l'aide du tube Radiello (validation de la méthode analytique, tests de conservation des cartouches et détermination des premiers paramètres métrologiques de la méthode d'échantillonnage passif)

**Travaux proposés pour 2007**

**Poursuite de l'étude de la faisabilité de la mesure des COV toxiques chlorés à l'aide du tube Radiello analysé par thermodésorption.**

Les composés visés sont les cinq composés chlorés de la liste de l'OMS (1,2-dichloroéthane, dichlorométhane, chloroéthylène, trichloroéthylène et tétrachloroéthylène) et quelques autres composés d'intérêt pour les AASQA (1,1,1-trichloroéthane, chlorobenzène et dichlorobenzène par ex., qui ont été détectés dans des canisters prélevés à proximité de sites industriels). Le programme d'évaluation prévu dans cette étude se basera sur les essais spécifiées dans la norme CEN 13528 (2003) relative à l'évaluation des performances d'un échantillonneur passif.

Ce programme comprend une série de tests à mener via la chambre d'exposition pour déterminer les débits d'échantillonnage des composés organiques chlorés visés dans les conditions standard et estimer les effets des facteurs environnementaux sur les mesures du tube. Les résultats seront confrontés aux exigences de la norme pour les différents critères d'évaluation.

Le programme de travail est prévu sur l'année 2007 et comprendra les éléments suivants :

- la détermination des débits d'échantillonnage obtenus avec le capteur pour les composés organiques volatils visés (essais en chambre d'exposition dans des conditions standard)
- les essais en chambre d'exposition sur l'influence du phénomène de rétrodiffusion sur les débits d'échantillonnage. En accord avec le MEDAD et l'ADEME, cette partie a été remplacée par l'étude des débits d'échantillonnage dans des conditions extrêmes.

**Renseignements synthétiques – étude 21**

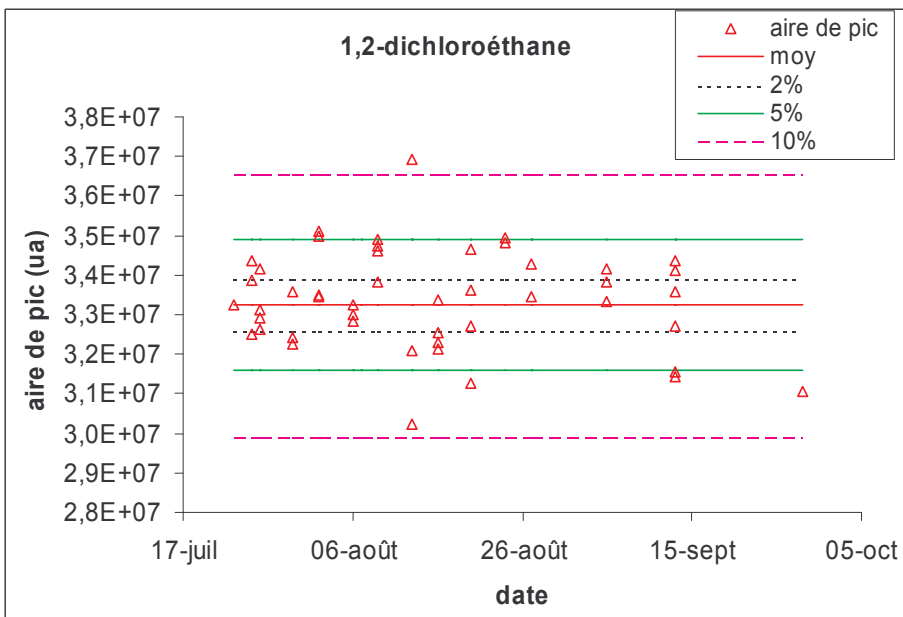
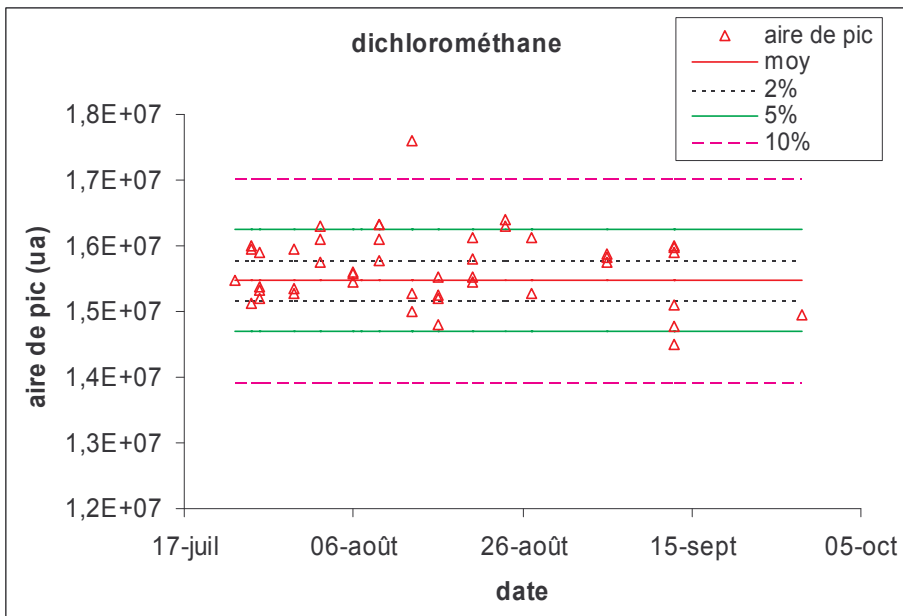
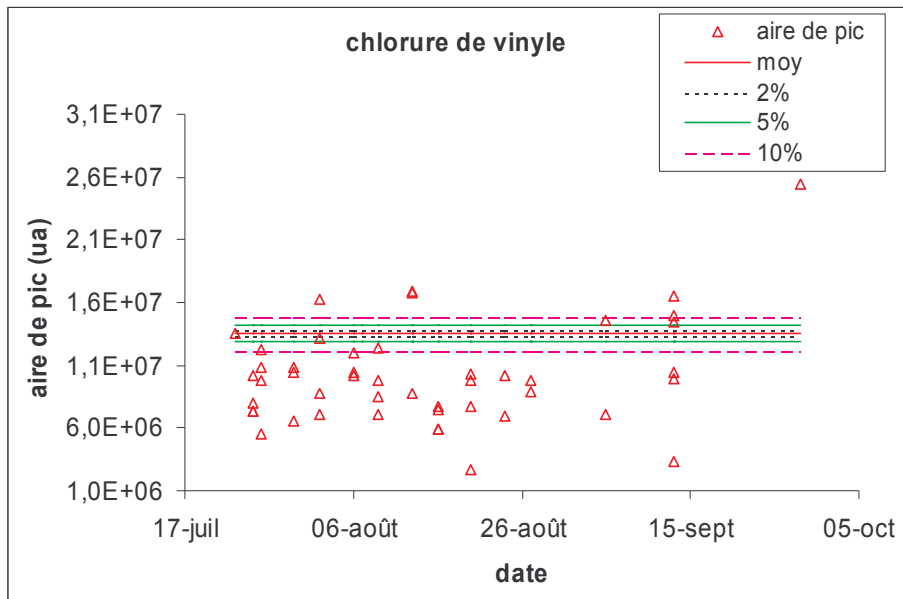
Titre de l'étude	Mesure des COV toxiques chlorés
Personne responsable de l'étude	A. TOMAS

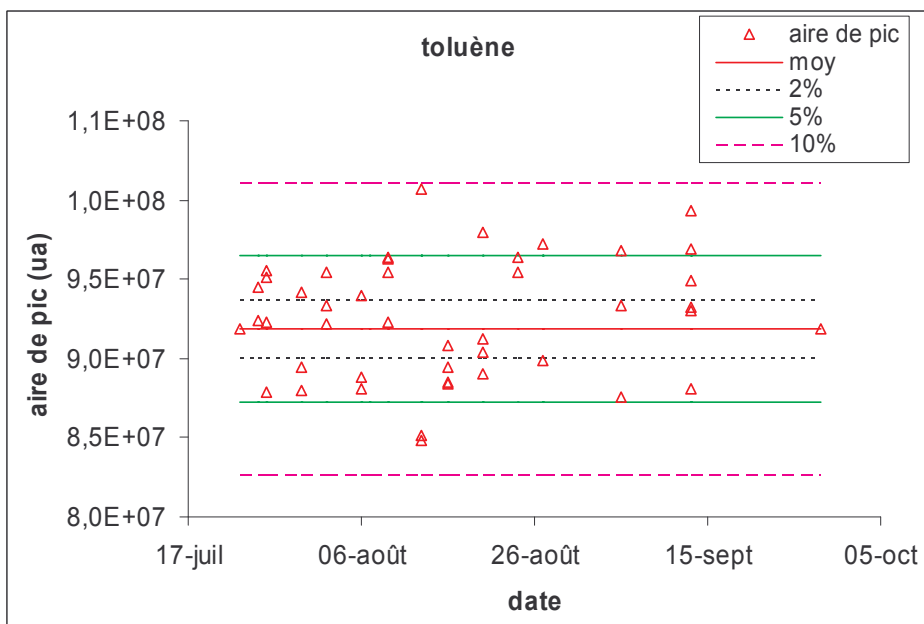
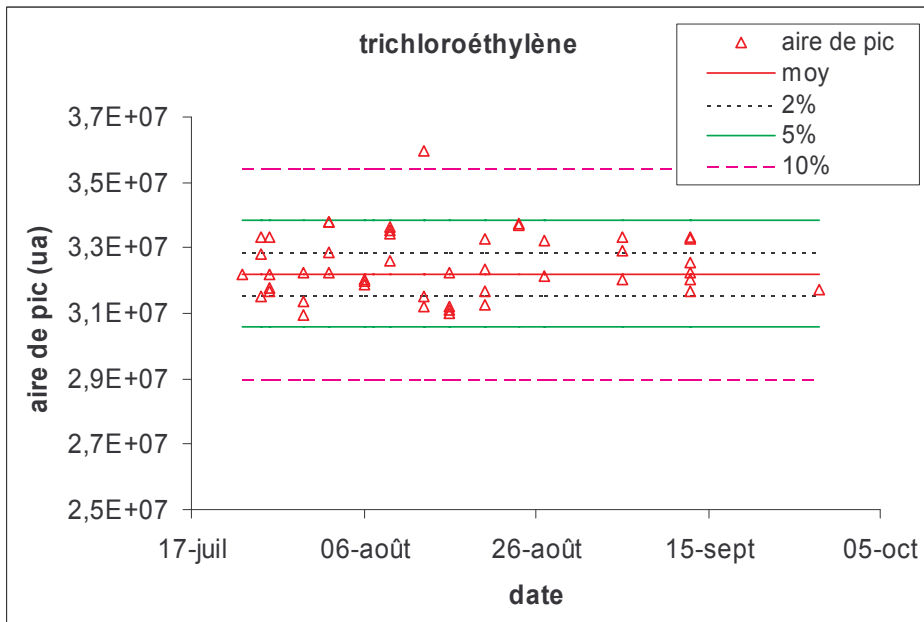
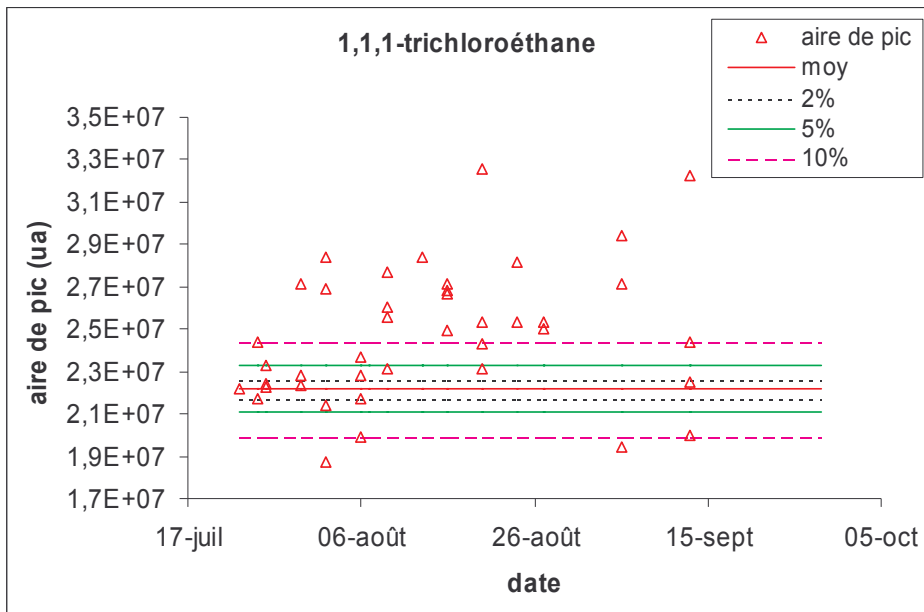


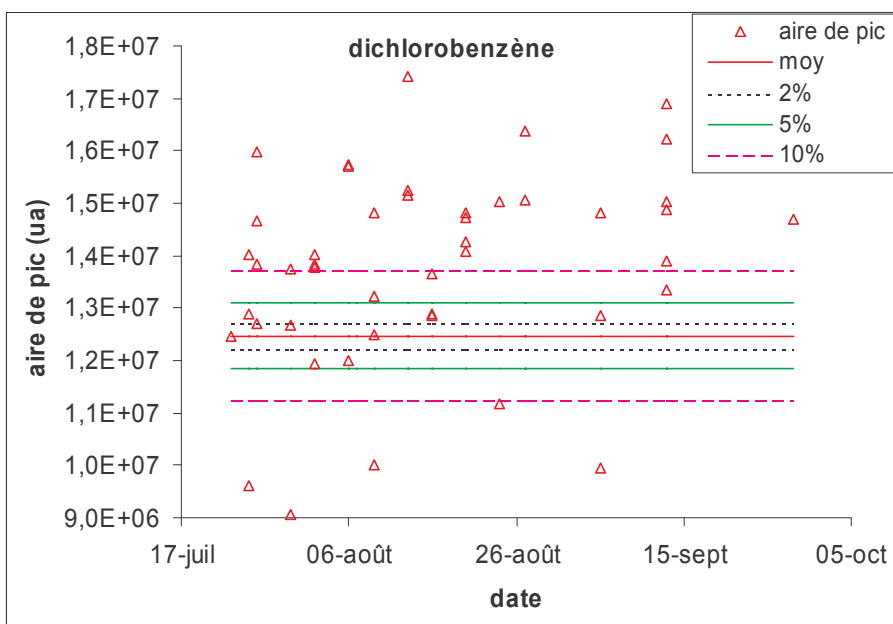
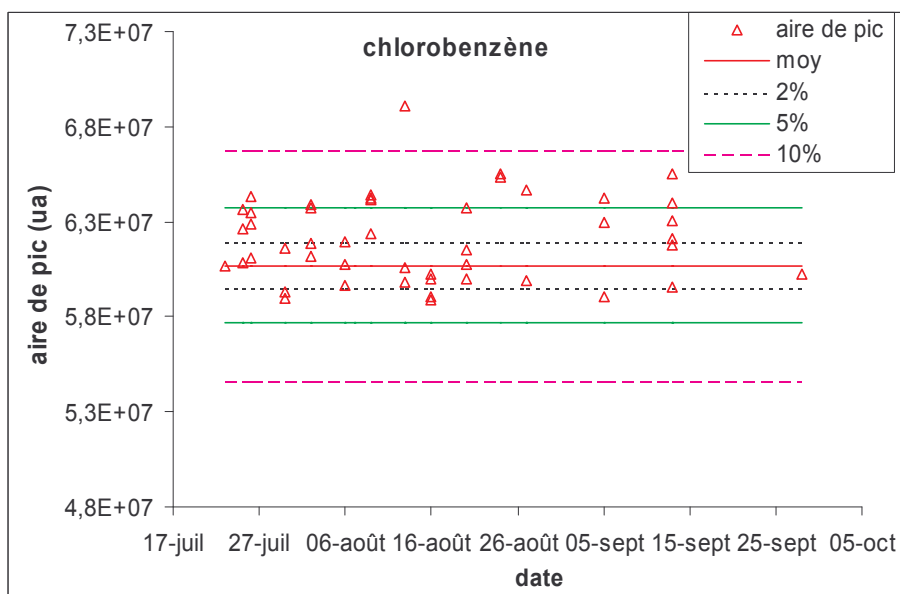
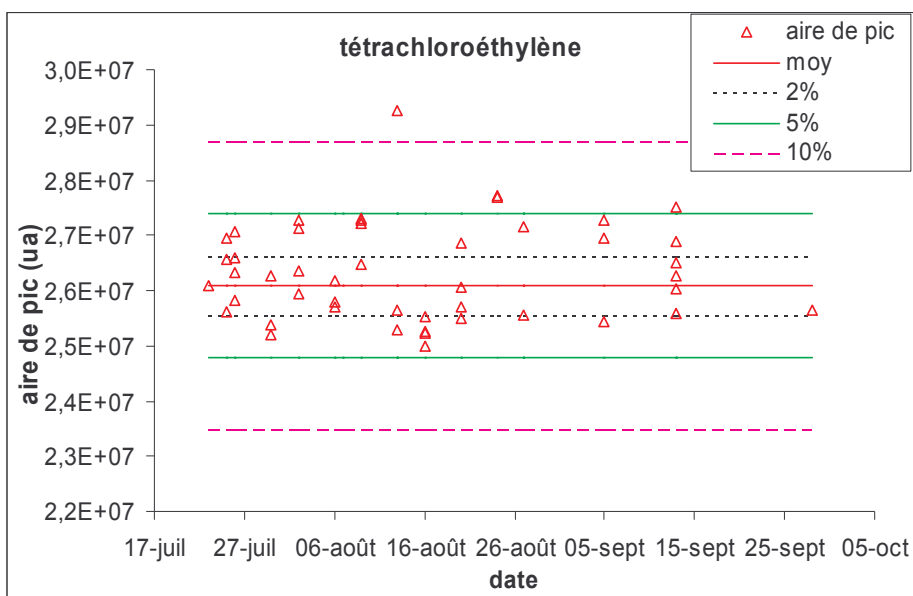
Travaux	pluri-annuels		
Durée des travaux pluriannuels	2 ans (2006, 2007)		
Collaboration AASQA			
Heures d'ingénieur	EMD : 200	INERIS : 0	LNE : 0
Heures de technicien	EMD : 250	INERIS : 0	LNE : 0
Document de sortie attendu	rapport		
Lien avec le tableau de suivi CPT	2) La métrologie – polluants non réglementés		
Lien avec un groupe de travail	non		
Matériel acquis pour l'étude			

## **ANNEXE 2**

### **Carte de contrôle des teneurs de la bouteille étalon Air Products**







**ANNEXE 3**  
**Droites d'étalonnage des COV toxiques chlorés**  
**(piège Carbopack B – Carbosieve SIII)**

