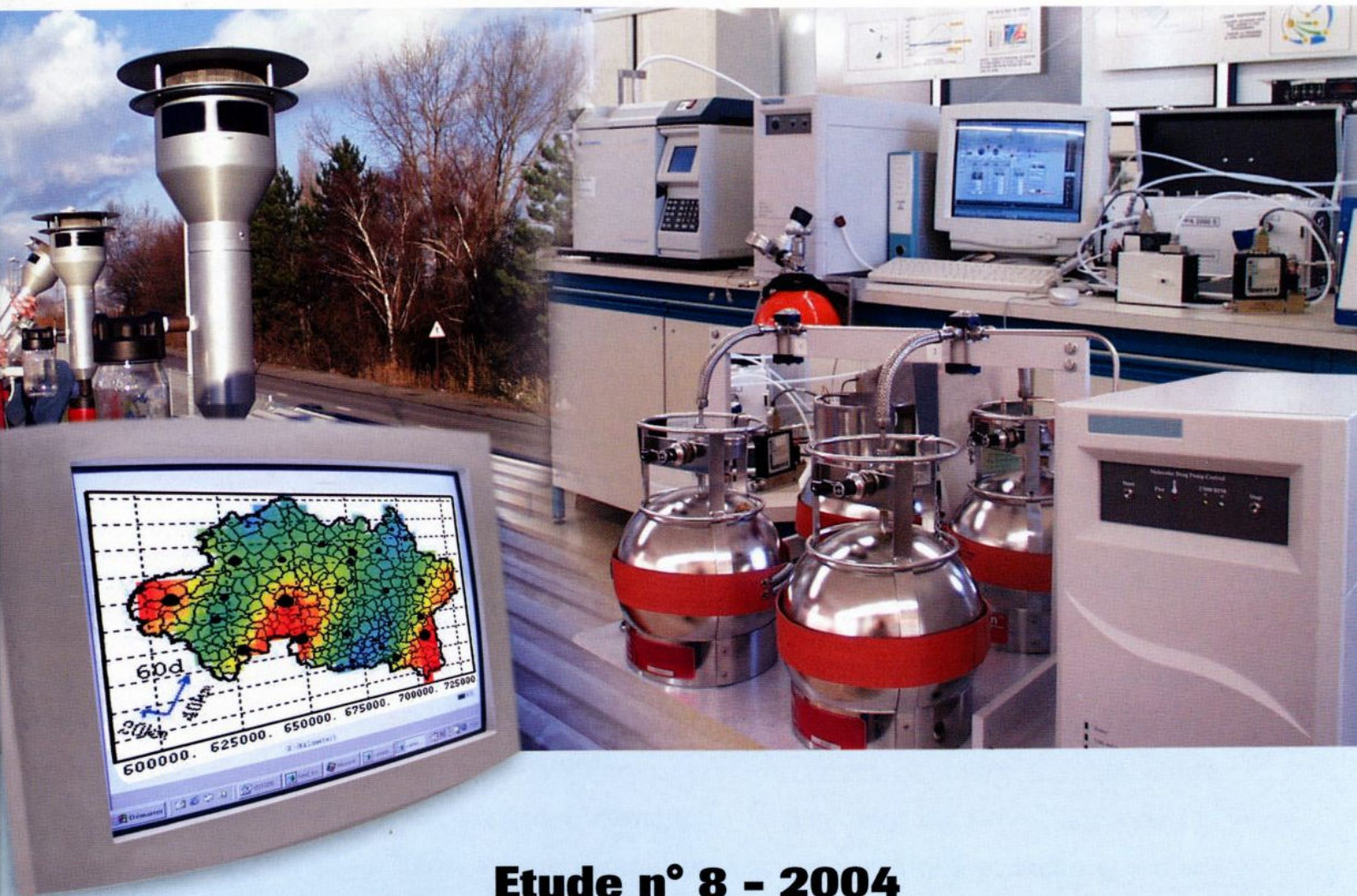




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

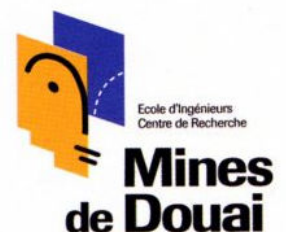


Etude n° 8 - 2004 **Mise au point de la mesure en continu de** **COV toxiques dans les réseaux de** **surveillance de la qualité de l'air**

Décembre 2004 - version définitive

Convention : CV 04 000 088

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





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'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches en liaison avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable et l'ADEME. Ces travaux supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable sont réalisés avec le souci constant d'apporter l'appui scientifique et technique indispensable aux AASQA et d'assurer la liaison entre la recherche en matière de pollution atmosphérique et son application sur le terrain.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées en France, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre notamment des Directives européennes mais aussi dans un cadre prospectif pour fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper sur les évolutions futures.

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

ETUDE n°8

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

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

Mai 2005

RESUME de l'étude n°8 du rapport d'activités de l'EMD 2004**Etude suivie par Alexandre TOMAS****Tél. : 03 27 71 26 51****MISE AU POINT DE LA MESURE EN CONTINU DE COV
TOXIQUES DANS LES RESEAUX DESURVEILLANCE
DE LA QUALITE DE L'AIR**

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

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

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

qu'entre le 1,4-dichlorobenzène et l'isobutylbenzène, rendant par conséquent délicat le dosage de ces composés avec un détecteur non spécifique comme le FID. La connaissance des coélutions permettra d'éviter les biais dans les analyses, en particulier lors de campagnes de mesure ciblées.

L'étape suivante consistait en l'étude de trois paramètres analytiques : le volume de perçage des composés visés, la température de thermodésorption du piège et la membrane Nafion. Après vérification de l'efficacité du piège relativement aux 31 COV, aucun phénomène de perçage n'a pu être décelé jusqu'à un volume échantillonné de 1800 mL, en particulier pour les composés chlorés les plus légers. Une température de thermodésorption de 300°C s'est avérée être un bon compromis. Enfin, la membrane Nafion n'a pas présenté d'influence majeure sur la rétention des composés étudiés.

Après l'optimisation des conditions d'échantillonnage et d'analyse requises pour une séparation chromatographique de qualité, la dernière partie de l'étude s'intéressait à la quantification des composés chlorés visés. Pour la plupart des composés, les limites de détection obtenues sont suffisantes (de l'ordre de la dizaine de ppt) et la linéarité garantie jusqu'à des teneurs de 50 ppb, de sorte que leur mesure dans l'air ambiant peut être envisagée. Les coefficients de réponse pratiques seront utilisés de préférence aux coefficients de réponse théoriques, ce qui nécessitera un étalonnage régulier de l'analyseur par des bouteilles étalon type TO-14 associées à un dispositif de dilution. Deux composés, le chlorométhane et le chloroéthane, ont cependant manifesté un comportement atypique (manque de répétabilité et/ou de sensibilité important) et une mesure fiable de leur concentration nécessitera l'utilisation d'autres méthodes/techniques analytiques.

En conclusion, l'analyse quantitative en automatique dans l'air ambiant de 11 des 17 composés toxiques chlorés de la liste de l'US-EPA est aujourd'hui possible dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air, grâce à la méthode analytique développée dans ce travail. Appliquée avec succès à l'analyse de quelques canisters prélevés à proximité de sites industriels, elle a montré tout l'intérêt de pouvoir mesurer en automatique sur certains sites ce type de composés toxiques, ceux-ci pouvant être majoritaires dans le prélèvement. La mesure de 6 chlorés (chlorure de vinyle, 1,2-dichloroéthane, 1,1,2,2-tétrachloroéthane, 1,4-dichlorobenzène, chlorométhane, chloroéthane), pour des questions de coélution ou de sensibilité, est clairement problématique dans la configuration analytique adoptée. En outre, le jeu de colonnes choisi ne permettra pas une mesure fiable de l'acétylène (coélution partielle avec l'isobutane), ce qui pourrait être gênant dans certains cas.

1. Introduction

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

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

2. Contexte et observations

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

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

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

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

Il apparaît donc opportun de développer une méthode analytique permettant la mesure automatique des composés organochlorés dans les réseaux français. Les 17 composés chlorés de la liste de l'US-EPA ont été sélectionnés. Les campagnes de mesures des COV spéciées organisées par certains réseaux (Ascoparg et Airfobep par exemple) ont mis en évidence la présence, parfois majoritaire sur certains sites, de plusieurs de ces composés toxiques. L'effort sera toutefois porté sur la mesure des 11 composés suivants, principalement en raison de leur toxicité aiguë et de leur présence notable dans l'atmosphère (Rivett et al., 2003): dichlorométhane, trichlorométhane, tétrachlorométhane, chloroéthane, 1,2-dichloroéthane, 1,1,1-trichloroéthane, chloroéthylène, dichloroéthylène, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et 1,4-dichlorobenzène.

3. Etude bibliographique

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

En général bons solvants organiques, les composés chlorés sont utilisés dans de très nombreuses applications, comme, par exemple, le dégraissage des métaux, le décapage des peintures, l'extraction en pharmacie, et jusqu'au domaine alimentaire (McCulloch et Midgley, 1996). Plusieurs d'entre eux constituent par ailleurs la matière première des industries de fabrication des plastiques : par exemple, le chloroéthylène (ou chlorure de vinyle) est transformé en PVC ; selon l'US-EPA, le chloroéthylène constitue le polluant industriel le plus répandu. Passablement volatils, ces composés sont ainsi principalement émis dans l'atmosphère lors de leurs diverses utilisations. Une autre source ponctuelle importante semble être les décharges et les incinérateurs d'ordures ménagères (Leach et al., 1999 ; Zou et al., 2003). Les sources de composés chlorés dans l'atmosphère sont par conséquent à la fois ponctuelles (industries, ...) et diffuses (utilisation domestique) et ces composés se révèlent être de très bons marqueurs de la pollution de l'air d'origine humaine.

Les durées de vie de ces composés dans l'atmosphère vont de quelques jours (trichloroéthylène) à plusieurs dizaines d'années (tétrachlorométhane). Leur impact environnemental n'est donc généralement pas limité à la proximité du lieu d'émission, mais peut toucher des régions de type rurales de fond. Mis à l'index entre autres par les organismes européen et américain de l'environnement (European Environment Agency, US-EPA), la plupart des composés organochlorés sont dangereux pour l'environnement (de par leur propre toxicité) et impliqués dans les problèmes d'ozone stratosphérique et de changement climatique.

Au cours de leur dégradation dans l'atmosphère, un ou plusieurs atomes de chlore sont libérés, et ce processus est aujourd'hui reconnu pour participer à la formation d'ozone troposphérique (IPCC, 2000 ; Tanaka et al., 2003). Le mesurage en continu des composés organochlorés est donc nécessaire pour estimer l'exposition des personnes, les effets à long terme et formuler des stratégies de contrôle des émissions.

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

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

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

Enfin, il convient de citer l'étude expérimentale réalisée au département Chimie et Environnement de l'EMD pour la mise au point de la mesure des COV sur un site industriel (Veillerot et Locoge, 2001). L'objectif de cette étude était de permettre la mesure horaire d'une fraction étendue des COV observés sur le site de la campagne ESCOMPTE (région de Marseille – Fos/Berre). Ce site étant caractérisé par la présence d'un grand nombre d'industries (raffineries, stockage

d'hydrocarbures, ...) et par un réseau routier très dense, plusieurs composés organiques majoritaires outre ceux inclus dans la liste des 31 HCNM ont été mis en évidence, dont six composés chlorés. La méthode d'analyse développée au laboratoire (pour un total de 55 COV) a ensuite été mise en place dans une station de mesure du réseau AIRMARAIX à l'occasion de la campagne de mesure du programme ESCOMPTE, ce qui a permis la constitution d'une base de données plus complète de la fraction gazeuse organique. Les limites de détection obtenues sont en général meilleures que 10 ppt, à quelques exceptions près (en particulier le tétrachloroéthylène, dont la limite de détection est de 50 ppt). Les teneurs observées en composés toxiques chlorés sont de l'ordre de 0.2-0.3 ppb. L'utilisation d'une colonne PLOT $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ pour la séparation des composés légers a montré une rétention irréversible du chlorométhane et du dichlorométhane sur cette colonne, de sorte que ces deux derniers composés n'ont pu être mesurés pendant la campagne.

4. Matériel et méthode analytique

Rappelons tout d'abord que l'objectif de cette étude est d'étendre la gamme des composés mesurés en mode automatique à d'autres espèces observables sur les sites où sont installés les analyseurs de COV. Par conséquent, l'outil et la méthode analytiques utilisés pour réaliser l'ensemble des travaux présentés sont identiques à ceux implantés dans les réseaux équipés pour la mesure automatique des 31 COV. L'analyseur, fonctionnant en mode on-line, est constitué d'une unité de préconcentration / thermodésorption TurboMatrix Perkin-Elmer et d'un chromatographe en phase gazeuse Perkin-Elmer équipé de deux colonnes chromatographiques capillaires permettant une analyse chromatographique bidimensionnelle des HCNM. Les conditions d'échantillonnage et d'analyse habituellement employées sont celles préconisées dans la méthode d'analyse des 31 COV développée au laboratoire (Locoge et al., 1997). Rappelons simplement que le volume échantillonné est de 600 mL et le débit de split d'environ $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. L'objectif étant essentiellement d'étendre la liste des COV mesurés en mode automatique dans les réseaux, nous n'avons pas cherché à optimiser la composition du piège dans le module de préconcentration cryogénique de l'unité de prélèvement.

Des bouteilles étalons ppm de type TO-14 (Supelco, Restek) ont majoritairement été utilisées pour les différents tests effectués dans cette étude. Elles sont associées à un dispositif de dilution à l'air zéro et le mélange gazeux obtenu, à des teneurs du ppb, est directement échantillonné par l'analyseur (mode on-line). La composition chimique de ce type de bouteille, reprise dans le tableau 1, permet non seulement de couvrir la gamme des 17 composés chlorés visés, mais d'atteindre aussi d'autres composés chlorés ainsi que quelques-uns des principaux COV présents dans la liste des 31 COV (en particulier les composés aromatiques).

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

Tableau 1 : Liste et teneur des composés présents dans l'une des bouteilles étalon TO-14 utilisées

Un dispositif d'injection en verre muni d'un septum (figure 1) a, par ailleurs, été installé sur la ligne d'échantillonnage afin de faciliter l'injection des COV, individuellement ou en mélange. Ce dispositif a été utilisé principalement dans la première partie de l'étude (paragraphe 5. Analyse qualitative) pour l'identification des COV chlorés et pour l'étude des cas de coélution entre les chlorés et d'autres HCNM. En effet, la plupart des composés appréhendés dans cette étude (HCNM et chlorés) se trouvent, à 20°C et à pression atmosphérique, à l'état liquide ; trois chlorés sont gazeux : le chlorométhane, le chlorure de vinyle et le chloroéthane ; un seul, le 1,4-dichlorobenzène, est solide et sera mis en solution dans le trichlorométhane lors de son utilisation.

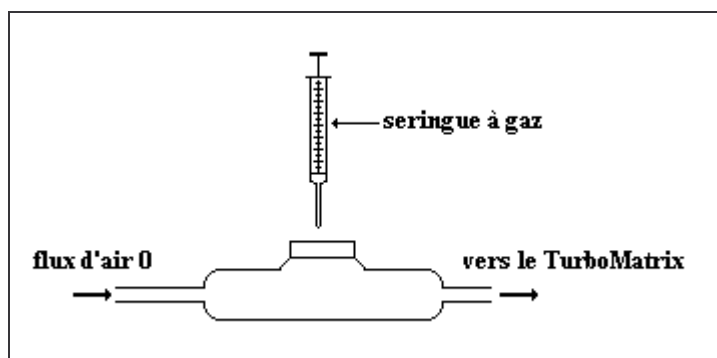


Figure 1 : dispositif d'injection de gaz

Pour injecter un ou plusieurs composés (chlorés ou non), environ 100 μL de chacun des composés choisis sont injectés et vaporisés dans un ballon (d'un volume d'environ 12 litres) préalablement mis sous vide. Après la remise à pression atmosphérique, une centaine de μL issus du mélange gazeux contenu dans le ballon sont injectés à l'aide d'une seringue à gaz dans le flux de gaz échantillonné par le TurboMatrix. La teneur ainsi générée pour chaque composé est de l'ordre de quelques ppb.

5. Analyse qualitative

5.1 Mise au point des conditions de séparation chromatographique

Comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie 2, les composés toxiques chlorés présents dans l'air ambiant peuvent être de bons traceurs d'une pollution de type industrielle. En effet, la majorité de ces composés sont largement utilisés dans de nombreuses applications industrielles et sont principalement rejetés dans l'atmosphère à cette occasion. Or, lors de l'expérience menée dans le cadre de la mise au point de la mesure des COV sur un site industriel (Veillerot et Locoge, 2001), il est apparu que 2 composés chlorés légers (chlorométhane et dichlorométhane) élués très rapidement sur la colonne CP Sil 5CB et donc séparés sur la colonne Plot Alumine n'étaient pas détectables par le FID lorsqu'une colonne Plot $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ était utilisée. Une rétention irréversible de ces COV lors de l'utilisation d'une phase stationnaire contenant Na_2SO_4 semblait être à l'origine de ce phénomène.

Le premier objectif de l'étude de la séparation chromatographique a donc été de changer la colonne permettant la séparation des COV de 2 à 5 atomes de carbone. Compte tenu du fait qu'il était nécessaire de conserver une séparation de bonne qualité pour les COV hydrocarbonés en C_2 (éthane et éthylène en particulier, qui sont les 2 composés les moins retenus par la colonne chromatographique), sans possibilité d'utiliser un fluide cryogénique pour réguler la température du four chromatographique, nous avons opté pour une phase stationnaire contenant toujours Al_2O_3 , l'autre constituant Na_2SO_4 étant remplacé par KCl. L'élution des COV les plus légers a donc été étudiée sur une colonne Plot $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$. Les résultats obtenus, en terme de finesse et symétrie des pics, ont été satisfaisants pour l'ensemble des COV élués sur cette colonne, et en particulier pour le chlorométhane et le dichlorométhane.

5.2 Identification des COV chlorés

A la suite du changement de colonne chromatographique pour la séparation des organochlorés les plus légers, la deuxième étape a consisté en la détermination des temps de rétention de tous les composés visés.

Les composés sont injectés un à un en utilisant le dispositif d'injection décrit au paragraphe 4. L'apparition d'un nouveau pic sur le chromatogramme correspondait au dernier composé injecté. Les 17 composés chlorés ont ainsi été identifiés et les temps de rétention déterminés (tableau 2). L'empreinte chromatographique des 17 composés chlorés est donnée en annexe 2.

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

Tableau 2 : Temps de rétention des composés chlorés

Nous pouvons remarquer que la totalité des composés chlorés est bien séparée : il n'existe aucune coélution entre eux. Cinq composés sont élués sur la colonne Plot Al₂O₃/KCl (chlorométhane, chlorure de vinyle, 1,1-dichloroéthylène, chloroéthane et dichlorométhane) alors que tous les autres sont élués sur la colonne CP Sil 5CB. L'ordre d'élué des composés chlorés est présenté dans le tableau 2. Il est intéressant de signaler que l'ordre de sortie des pics suit les valeurs de température des points d'ébullition pour la famille des composés chlorés. La courbe temps de rétention $T_R = f(\text{température d'ébullition})$, présentée en annexe 3, permet ainsi, connaissant le point d'ébullition d'un autre composé chloré, de déterminer la colonne sur laquelle il sera élué et d'estimer son temps de rétention.

5.3 Séparation composés chlorés – composés hydrocarbonés

5.3.1 Séparation des composés chlorés avec les 31 COV

Afin d'étudier la séparation des composés chlorés avec les 31 COV hydrocarbonés préconisés par la directive 2002/3/CE, nous avons procédé de manière identique au paragraphe précédent : le dispositif d'injection était cette fois balayé, non plus par de l'air zéro, mais par le mélange gazeux issu d'une bouteille étalon contenant les 31 COV à des teneurs de l'ordre du ppb. La séparation des composés chlorés avec les 31 COV a ainsi pu être observée, les temps de rétention de tous les composés étant maintenant connus. Les résultats sont présentés en annexe 4.

Nous pouvons noter 4 coélutions entre les composés chlorés et les 31 COV. Deux sont totales : il s'agit d'une part du chlorure de vinyle et du 1-butène (colonne Al₂O₃/KCl) à 18,1 min, d'autre part du 1,1,2,2 tétrachloroéthane et de l'oxyène (colonne CPSIL 5CB) à 24,9 min. Malgré les essais de modification de la programmation en température du four du chromatographe, il est apparu impossible de les séparer sans entraîner une augmentation importante de la durée de l'analyse chromatographique. Pour les deux autres composés chlorés coélusés (colonne CPSIL

5CB), le trichlorométhane avec le n-hexane à 12,7 min et le trichloroéthylène avec l'isooctane à 17,1 min, la coélution n'est pas totale et la qualité de la séparation dépend des quantités relatives des deux composés.

Coélutions totales	Temps de rétention (min)
1-butène/chlorure de vinyle	18,1
o-xylène/1,1,2,2-tétrachloroéthane	24,9
Coélutions partielles	
n-hexane/trichlorométhane	12,7
Isooctane/trichloroéthylène	17,1

Tableau 3 : Coélutions observées entre les composés chlorés et les 31 COV

5.3.2 Séparation des composés chlorés avec d'autres HCNM

Au cours des dernières années, les différentes études menées sur les composés hydrocarbonés non-méthaniques ont montré que la liste des 31 COV (préconisée par la directive européenne 2002/3/CE du 12 février 2002) ne reflétait pas toujours les composés majoritairement présents, en particulier en atmosphère urbaine ou industrielle. Il s'avère que certains composés que l'on retrouve fréquemment lors de campagnes de mesure ne sont pas inclus dans cette liste. Nous avons donc jugé utile de compléter l'étude de la séparation chromatographique des composés halogénés en s'intéressant à d'autres hydrocarbures non-méthaniques différents de ceux présents dans la liste des 31 COV. Une liste complémentaire de 35 HCNM a été établie sur la base des nombreuses études antérieures réalisées au laboratoire (cf. tableau 4). Les composés ont été répartis en cinq sous-familles : les alcanes, les alcanes cycliques, les alcènes, les aromatiques et les pinènes.

Liste des composés par famille		
2,2-diméthylbutane	Cyclohexane	sec-butylbenzène
2,3-diméthylbutane	Méthylcyclohexane	n-butylbenzène
2-méthylpentane	1,2-diméthylcyclohexane	Isobutylbenzène
3-méthylpentane	1,3-diméthylcyclohexane	Propylbenzène
2,4-diméthylpentane	Cyclopentane	Isopropylbenzène
2,3-diméthylpentane	Méthylcyclopentane	1,2-diéthylbenzène
2,2-diméthylpentane		1,3-diéthylbenzène
2-méthylhexane	3-méthyl-2-pentène	1,4-diéthylbenzène
3-méthylhexane	2-méthyl-1-pentène	2-éthyltoluène
2,4,4-triméthylpentane	2,4,4-triméthyl-1-pentène	3-éthyltoluène
2-méthylheptane		4-éthyltoluène
3-méthylheptane	α -pinène	
4-méthylheptane	β -pinène	

Tableau 4 : Liste complémentaire des HCNM

Le dispositif d'injection en verre décrit dans la partie « Matériel et méthode » a été utilisé pour injecter des mélanges des 17 chlorés et des 35 HCNM sélectionnés. Ces derniers sont ajoutés progressivement de manière à pouvoir être facilement identifiés sur le chromatogramme. Le flux d'air dans lequel sont injectés

les COV est issu d'un banc de dilution d'une bouteille ppm des 31 COV. Les chromatogrammes obtenus présentent donc, outre les pics correspondants aux composés injectés via le dispositif en verre, l'empreinte des 31 COV.

Les 2 chromatogrammes finaux, incluant les 31 COV et l'ensemble des composés chlorés visés et des 35 HCNM sélectionnés sont présentés en annexe 5. Outre les 4 coélutions mentionnées dans le paragraphe précédent, on remarque 2 autres coélutions totales sur la colonne CPSIL 5CB, l'une entre le méthylcyclopentane et le 1,2-dichloroéthane, l'autre entre l'isobutylbenzène et le 1,4-dichlorobenzène (cf. tableau 5 et annexe 5).

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

Tableau 5 : Coélutions observées entre les composés chlorés et les 35 HCNM

Il conviendra de tenir compte des différents cas de coélutions mis en évidence lors du dosage de ces composés chlorés.

5.3.3 Volumes de perçage

5.3.3.1 Vérification de l'efficacité du piège

Le volume de perçage est le volume de gaz échantillonné au-delà duquel le composé (présent dans l'échantillon) n'est plus retenu par le piège. Cela se traduit par une stagnation de la quantité de composé retenue par le piège et cela même si l'on augmente le volume de prélèvement.

Une étude réalisée récemment sur le volume de perçage des 31 COV (BORBON, 2002) mettait en évidence le fait que l'on pouvait prélever jusqu'à 600 mL sans risque de perçage. Avant d'entreprendre l'étude des volumes de perçage des composés chlorés, nous avons souhaité contrôler l'efficacité du piège utilisé, celui-ci ayant été changé au début de l'étude.

Pour cela, un volume croissant de gaz étalon contenant les 31 COV (de 200 à 800 mL à un débit de 20 mL.min⁻¹) a été prélevé et les aires des pics chromatographiques de chacun des composés mesurées. Le perçage se manifeste par la perte de proportionnalité entre les aires des pics chromatographiques et le volume prélevé. Les résultats sont présentés sur la figure 2 pour quelques composés.

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

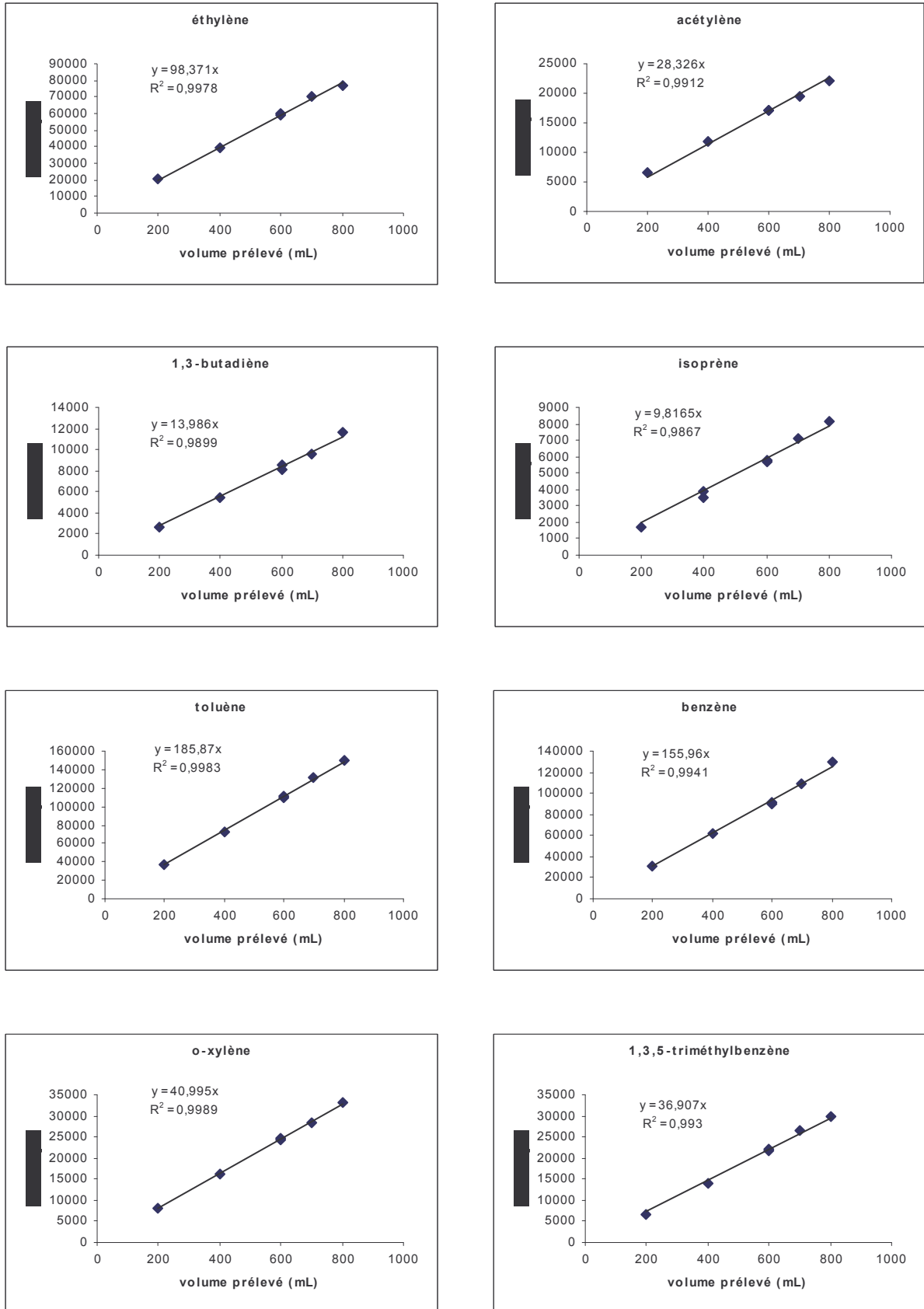


Figure 2 : Vérification des volumes de perçage de quelques uns des 31 COV

5.3.3.2 Etude du volume de perçage des composés chlorés

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

Aucun phénomène de perçage n'est observé pour les composés chlorés, même pour les plus légers (figure 3), et ce, jusqu'à 1800 mL de gaz étalon échantillonné. Cependant, sur les courbes aire de pic = f(volume échantillonné), on observe une irrégularité pour le chlorométhane et le chloroéthane. Les mesures de ces deux composés semblent manquer de répétabilité ; d'un autre côté, les aires des pics chromatographiques sont particulièrement faibles, ce qui se manifeste par une pente à faible coefficient directeur (2,6 pour le chloroéthane contre 81,3 pour le 1,1-dichloroéthane, alors que le nombre d'atomes de carbone est le même). Ce manque de répétabilité et de sensibilité rend l'étude des volumes de perçage difficile pour le chlorométhane et le chloroéthane.

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

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

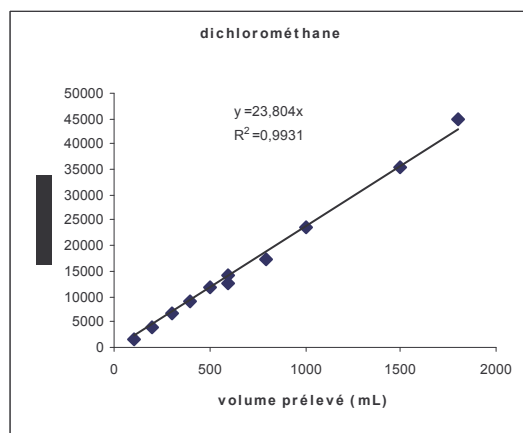
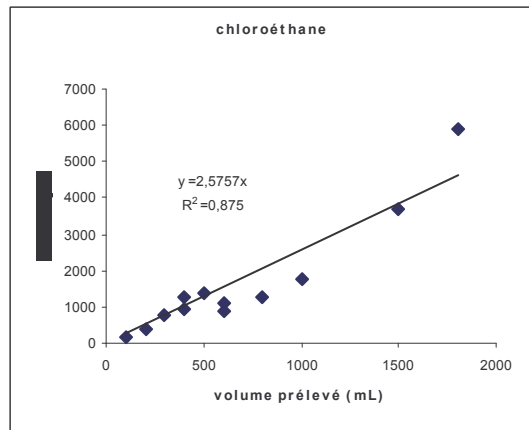
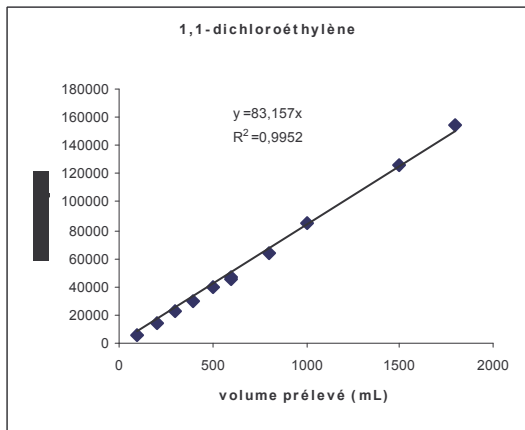
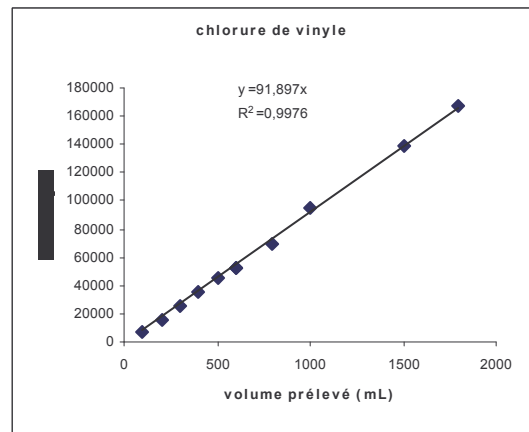
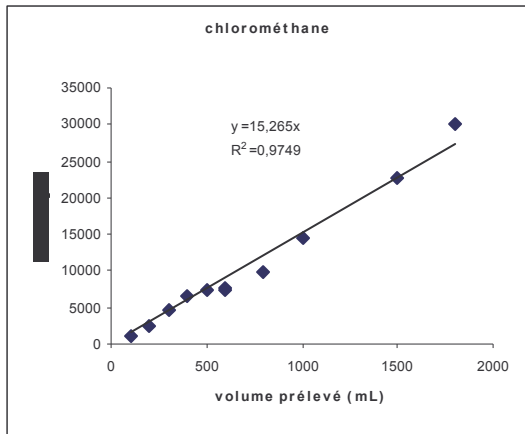


Figure 3 : Vérification des volumes de perçage de quelques composés chlorés

Plusieurs pistes peuvent être envisagées pour expliquer ces observations. Les deux plus probables sont, soit que ces deux composés sont retenus partiellement par la colonne (ces 2 composés étant élués sur la colonne $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$), soit que ces composés sont thermodégradés lors de la thermodésorption. Afin de vérifier une de ces deux hypothèses, nous avons étudié l'influence de la température de thermodésorption.

5.3.4 Influence de la température de thermodésorption

A l'issue de l'étape de prélèvement, le piège passe rapidement de -30°C à une température de thermodésorption de 300°C . Il s'agit de vérifier si cette température assure une désorption complète et non destructive de l'ensemble des composés organochlorés visés. En effet, les composés lourds sont souvent difficilement désorbés du piège et les composés légers et/ou thermosensibles peuvent subir une dégradation due à un chauffage excessif. L'étude de l'influence de la température de thermodésorption a été effectuée pour des températures de 200, 250, 300, 350 et 400°C (trois essais ont été réalisés à chaque température) et cela sans membrane Nafion. Les résultats sont présentés sur la figure 4 et en annexe 7. Les valeurs reportées dans les histogrammes correspondent aux moyennes des 3 essais, les barres d'erreurs représentent les valeurs minimales et maximales.

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

- ◆ pour le dichlorométhane, le trichloroéthylène, le 1,1,2-trichloroéthane et le tétrachloroéthylène, pas de variations significatives quelle que soit la température ;
- ◆ pour le chlorobenzène, le 1,1,2,2-tétrachloroéthane et le 1,4-dichlorobenzène, augmentation de la réponse de l'analyseur de 15 à 27 % avec l'augmentation de la température de 200 à 300°C et d'au plus 10% lors du passage de 300°C à 400°C . Le chlorométhane, composé le plus léger de la famille, présente un comportement similaire à ces 3 derniers composés. Ceci est étonnant sachant que ce comportement est caractéristique des composés les plus lourds ;
- ◆ pour le 1,1-dichloroéthylène, le 1,1-dichloroéthane, le cis-1,2-dichloroéthylène, le trichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le 1,1,1-trichloroéthane et le tétrachlorométhane, diminution de 10 à 20% de la réponse de l'analyseur quand on passe d'une température de 200°C à 250°C , puis pas de variations significatives pour des températures allant de 250 à 400°C .

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

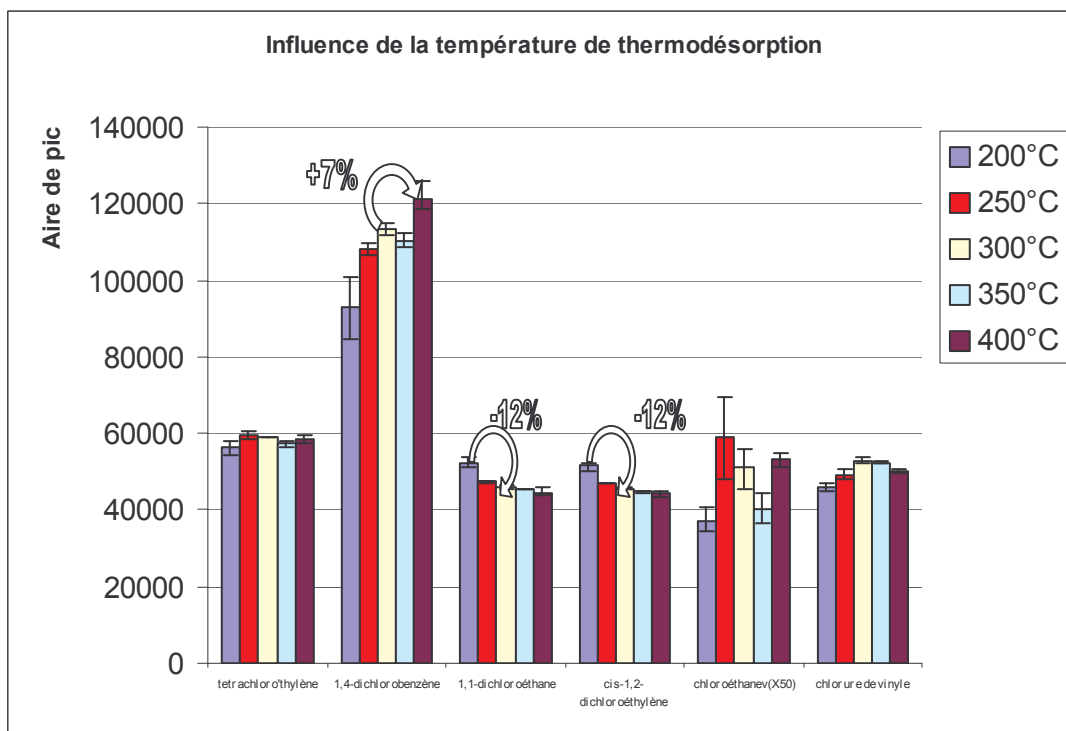


Figure 4 : Influence de la température de thermodésorption

Au vu de ces résultats, il semble que la température de 300°C soit un bon compromis à l'obtention de résultats corrects, que ce soit pour les composés lourds ou les composés légers, avec des écarts qui n'excèdent pas 20% dans la plupart des cas.

5.3.5 Influence du dispositif de déshydratation

Le premier maillon de la chaîne analytique est représenté par l'unité de déshydratation constituée d'une membrane Nafion perméable aux composés polaires, et en particulier à l'eau. Certains composés chlorés étant polaires, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de la membrane Nafion. Dans ce but, nous avons procédé à trois séries de trois mesures. La première série a été effectuée avec un gaz sec (en l'occurrence le mélange gazeux de la bouteille TO-14 dilué) sans membrane Nafion, la deuxième avec un gaz sec avec membrane Nafion et enfin la dernière avec un gaz humide (RH=50%) avec membrane Nafion. Les résultats sont présentés sur la figure 5 (quelques composés en exemple) et en annexe 8. Les valeurs reportées dans les histogrammes correspondent aux moyennes des 3 essais, les barres d'erreurs représentent les valeurs minimales et maximales.

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

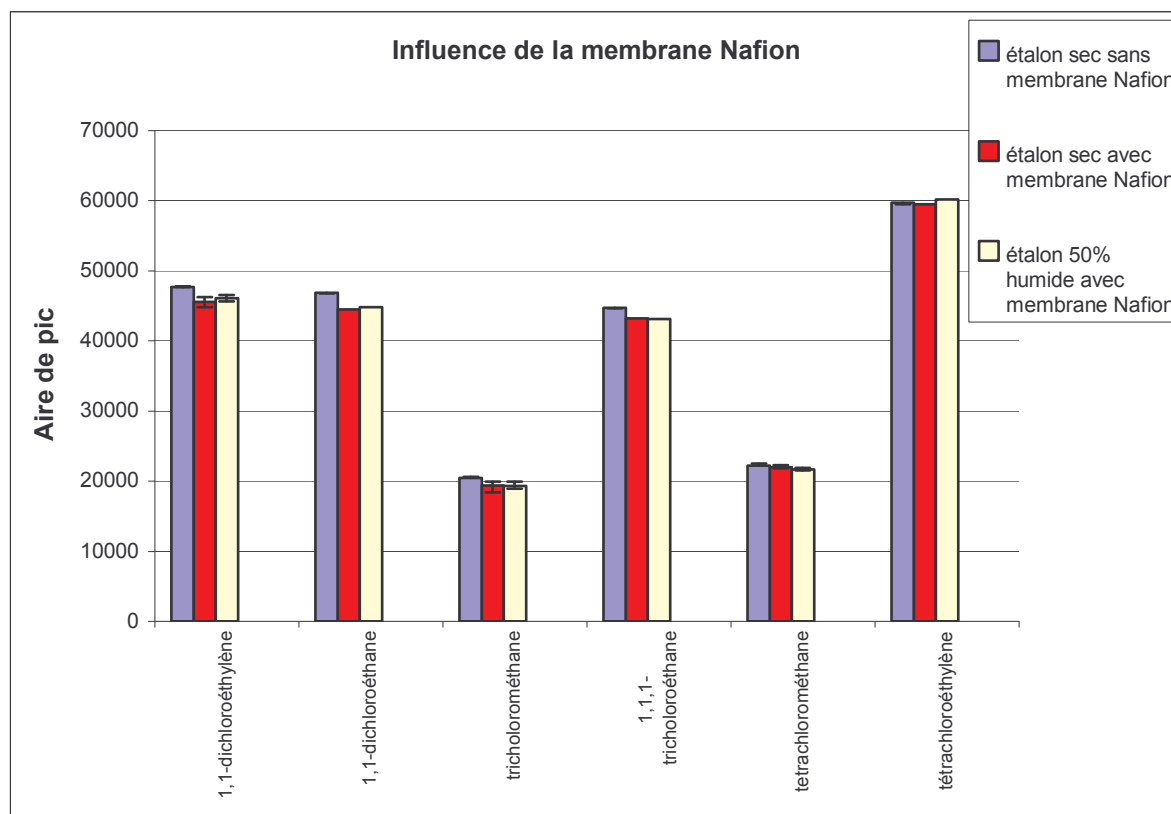


Figure 5 : Influence de la membrane Nafion

6. Quantification des composés chlorés

L'étude qualitative décrite dans les paragraphes précédents a permis d'optimiser le dispositif analytique utilisé dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air et de définir les conditions analytiques pour l'identification de 17 composés chlorés toxiques. La mise en évidence de coélutions entre certains chlorés et des HCNM manifeste les limitations de la configuration adoptée. L'étape suivante consiste à réaliser la quantification de ces composés. Simultanément, la limite de détection du dispositif analytique pour chacun des composés chlorés sera déterminée.

6.1 Linéarité

Les concentrations en COV chlorés varient de façon assez importante dans l'atmosphère, de quelques ppt à quelques ppb, ce qui nécessite une bonne linéarité du système analytique sur une large gamme de concentrations. La vérification de la linéarité du système consiste donc à vérifier que la relation reliant concentration (C) et aire de pic (A) est linéaire pour chaque composé.

Des mélanges gazeux de concentrations C_i en COV chlorés, préparés par dilutions successives du mélange étalon TO-14, sont injectés, et les aires A_i de chaque composé visé sont mesurées afin de tracer la courbe $A_i=f(C_i)$. D'après la bibliographie, les valeurs de concentration mesurées pour les COV chlorés dépassent très rarement la valeur de 50 ppb. Nous allons donc étudier la variation de l'aire des pics de 50 ppt, valeur de l'ordre de grandeur des limites de détection d'un

FID vis-à-vis de ce type de composé (voir paragraphe 6.3), à 50 ppb. Les résultats sont fournis en annexe 9.

A l'exception du chlorométhane, tous les composés ont une réponse linéaire et sont susceptibles d'être quantifiés sur une plage de concentration allant de la limite de détection du composé à 50 ppb.

6.2 Coefficients de réponse expérimentaux

Cette étape consiste à calculer le coefficient permettant de convertir l'aire du pic chromatographique mesurée en concentration dans l'échantillon gazeux prélevé. Deux types de coefficients ont été calculés pour chaque composé : le coefficient de réponse théorique et le coefficient de réponse pratique. Le premier est calculé à partir des coefficients de réponse de 2 composés de référence : le propane pour les composés élués sur la colonne Plot et le benzène pour les composés élués sur la colonne CP Sil. Le deuxième coefficient est directement issu des expériences : il correspond au coefficient de la régression linéaire sur les points du graphe $A_i=f(C_i)$.

◆ Les coefficients de réponse théoriques

La première partie du calcul de ces coefficients consiste à étalonner chaque FID de l'analyseur du laboratoire. Le laboratoire possède un étalon de référence en propane certifié COFRAC à 1,0118 ppm \pm 0,0085 ppm. Cet étalon, dilué à une teneur de l'ordre du ppb, est analysé plusieurs fois et l'aire du pic du propane est mesurée à la fois sur le FID1 et sur le FID2, en ajustant le temps de commutation.

Les coefficients de réponse pratiques du propane k_1 et k_2 sont alors calculés pour le FID1 et pour le FID2 de l'analyseur :

$$k_1 = \frac{A_1}{C} \quad \text{et} \quad k_2 = \frac{A_2}{C}$$

où,

C est la concentration du propane dilué ;

A_1 et A_2 sont, respectivement, l'aire moyenne du pic du propane pour le FID1 et pour le FID2.

Le dispositif de dilution étant encombrant, il est nécessaire, lors de l'étalonnage d'un dispositif analytique installé dans une station d'un réseau, d'utiliser un étalon de travail dont les teneurs sont de l'ordre du ppb. Les teneurs en propane C_p et en benzène C_b d'une bouteille étalon ppb contenant les 31 COV sont tout d'abord certifiées au laboratoire en utilisant les 2 coefficients de réponse déterminés ci-avant pour le propane :

$$C_p = \frac{A_{\text{propane}}}{k_1} \quad \text{et} \quad C_b = \frac{A_{\text{benzène}}}{k_2} \times \frac{n_p}{n_b}$$

où

n_p est le nombre d'atomes de carbone effectifs du propane ($n=3$) ;

n_b est le nombre d'atomes de carbone effectifs du benzène ($n=6$) ;

A_{propane} et $A_{\text{benzène}}$ sont les aires des pics chromatographiques du propane et du benzène mesurées sur l'analyseur du laboratoire.

Ensuite, connaissant les concentrations exactes en propane et en benzène dans la bouteille 31 COV, il est possible de déterminer les coefficients de réponse pratiques de ces 2 composés, k_p et k_b , pour l'analyseur en station (Tableau 7). Le mélange gazeux de la bouteille est dilué jusqu'au ppb et 7 injections successives sont réalisées. k_p et k_b sont déterminés à partir de la moyenne des aires des pics chromatographiques mesurées sur l'analyseur en station :

$$k_p = \frac{A_p}{C_p} \quad \text{et} \quad k_b = \frac{A_b}{C_b}$$

où

A_p et A_b sont les moyennes des aires des pics du propane et du benzène.

Composé	Moyenne aire (Ua)	Coefficient de variation (%)	Coefficient de réponse (Ua.ppb ⁻¹)	Nombre d'atomes de carbone effectif
propane	117868,2	0,63	11787	3
benzène	131436,6	0,61	25772	6

Tableau 7 : coefficient de réponse pratique du propane et du benzène

Pour l'ensemble des composés chlorés de la bouteille étalon TO-14, les coefficients de réponse théoriques sont calculés à partir des valeurs de leur nombre effectif d'atomes de carbone (Tranchant, 1982). Pour les molécules hydrocarbonées chlorées, le nombre d'atomes de carbone effectifs est égal au nombre de carbones présents dans ces molécules auquel il faut rajouter 0,05 pour chaque atome de chlore présent pour les atomes de carbone insaturés et soustraire 0,12 pour chaque atome de chlore présent pour les atomes de carbone saturés. Le calcul du coefficient de réponse théorique du composé chloré i s'effectue de la façon suivante :

$$k_i = \frac{k_p}{n_p} \times n_i \quad \text{pour les composés détectés sur le même FID que le propane (FID1)}$$

$$k_i = \frac{k_b}{n_b} \times n_i \quad \text{pour les composés détectés sur le même FID que le benzène (FID2)}$$

où,

k_i est le coefficient de réponse théorique du composé i ,

n_i est le nombre d'atomes de carbone effectifs du composé i ,

k_p et k_b sont les coefficients de réponse du propane et du benzène déterminés précédemment.

Les coefficients de réponse de chaque composé ainsi calculés sont présentés dans le tableau 8.

Composé	Formule	Nombre d'atomes de carbone effectif	Coefficient de réponse théorique (Ua.ppb ⁻¹)
chlorométhane	ClCH ₃	0,88	3457
chlorure de vinyle	CH ₂ =CHCl	1,95	7661
1,1-dichloroéthylène	C ₂ HCl ₂	2	7858
chloroéthane	C ₂ H ₅ Cl	1,88	7386
dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	0,76	2986
1,1-dichloroéthane	C ₂ H ₄ Cl ₂	1,76	7560
1,2-dichloroéthylène	C ₂ HCl ₂	2	8591
trichlorométhane	CHCl ₃	0,64	2749
1,2-dichloroéthane	C ₂ H ₄ Cl ₂	1,76	7560
1,1,1-trichloroéthane	C ₂ H ₃ Cl ₃	1,64	7044
tétrachlorométhane	CCl ₄	0,52	2234
trichloroéthylène	C ₂ HCl ₃	2,05	8805
1,1,2-trichloroéthane	C ₂ H ₃ Cl ₃	1,64	7044
tétrachloroéthylène	C ₂ Cl ₄	2,1	9020
chlorobenzène	C ₆ H ₆ Cl	6,05	25987
1,1,2,2-tétrachloroéthane	C ₂ Cl ₄	1,52	6529
1,4-dichlorobenzène	C ₆ H ₄ Cl ₂	6,1	26201

Tableau 8 : coefficients de réponse théoriques en Ua.ppb⁻¹ pour l'ensemble des composés chlorés

◆ Les coefficients de réponse pratiques

Nous disposons au laboratoire de 6 bouteilles étalon ppm du type TO-14 contenant l'ensemble des 17 composés chlorés. La première bouteille a été utilisée lors de l'étude de la linéarité des composés. Ainsi, le coefficient de réponse pratique de chaque composé chloré de cette bouteille est connu : il s'agit du coefficient directeur de la droite reliant l'aire du pic chromatographique à la concentration injectée. Il nous a semblé intéressant de déterminer les coefficients de réponse pratiques pour les 5 autres bouteilles, en tenant compte des teneurs nominales. Pour cela, le mélange gazeux de chacune d'entre elles a été dilué jusqu'à environ 5 ppb et injecté 5 fois consécutivement. Le coefficient de réponse pratique est obtenu en divisant la moyenne des aires de pic de chaque composé par leur concentration dans le mélange gazeux injecté. Les résultats issus de ces expériences sont présentés dans le tableau 9.

On constate que les valeurs obtenues pour les 6 bouteilles étalon sont homogènes pour l'ensemble des composés chlorés (coefficient de variation CV < 5%), à l'exception des 2 composés légers chlorométhane et chloroéthane et des 3 composés lourds trichloroéthylène, 1,1,2,2-tétrachloroéthane et 1,4-dichlorobenzène. En ce qui concerne le chlorométhane et le chloroéthane, le CV de 6-7 % sur des coefficients de réponse anormalement faibles reflète la difficulté de mesurer ces 2 composés chlorés par la méthode développée (rétention partielle dans la colonne) et rejoint nos observations lors de l'étude des volumes de perçage et de la linéarité en particulier. La valeur assez élevée du CV du coefficient de réponse pratique du trichloroéthylène est essentiellement due à la bouteille B4, qui a fourni des valeurs

de coefficient de réponse globalement plus élevées que les autres bouteilles. En enlevant la valeur pour le trichloroéthylène, on obtient un coefficient de réponse pratique moyen de 11126 associé à un CV de 3,6%, ce qui est très satisfaisant. Pour le 1,1,2,2-tétrachloroéthane, rappelons qu'il coélue avec l'ortho-xylène, ce qui pourrait expliquer le CV de 5,4%. Enfin, les valeurs assez dispersées présentées par le 1,4-dichlorobenzène sont certainement causées par des effets des parois de la bouteille.

Composé	B1	B2	B3	B4	B5	B6	moyenne	CV (%)
chlorométhane	1468	1133	901	982	1062	1151	1046	7,5
chlorure de vinyle	9234	9595	10115	9612	9908	10549	9956	1,8
1,1-dichloroéthylène	8771	9457	9591	9870	9232	9631	9556	1,6
chloroéthane	247	165	186	211	230	247	208	6,1
dichlorométhane	3082	2532	2528	3057	2562	2683	2672	3,8
1,1-dichloroéthane	10158	9952	9816	9454	9293	9818	9667	1,3
1,2-dichloroéthylène	9251	10054	9737	9747	9608	10231	9875	1,4
trichlorométhane	4238	4203	-	5636	4999	4714	4888	5,0
1,2-dichloroéthane	9194	9514	9550	9255	9094	9786	9440	1,0
1,1,1-trichloroéthane	9516	9941	10033	9330	9646	10338	9858	1,4
tétrachlorométhane	4808	4751	4710	4329	4519	4937	4649	1,8
trichloroéthylène	9891	10169	12051	18448	11797	11720	12837	9,2
1,1,2-trichloroéthane	9248	9833	9872	9770	9598	10458	9906	1,5
tétrachloroéthylène	10599	10906	10793	11590	10494	10996	10956	1,3
chlorobenzène	27933	29061	29817	32323	28202	31632	30207	2,3
1,1,2,2-tétrachloroéthane	40843	48092	50584	62129	46161	54120	52217	5,4
1,4-dichlorobenzène	22935	24695	27735	48108	25416	31753	31541	11,2

Tableau 9 : coefficients de réponse pratiques en $Ua.ppb^{-1}$ pour l'ensemble des composés chlorés pour les 6 bouteilles étalon du laboratoire

◆ Discussion

Le tableau 10 reprend les coefficients de réponse théoriques et pratiques déterminés précédemment. Dans l'ensemble, on note que la plupart des composés possèdent un coefficient de réponse pratique supérieur au coefficient de réponse théorique (20% environ), ce qui signifie que les composés chlorés, dans leur grande majorité, répondent mieux au FID que ce qui est prévu par la théorie. Il conviendra donc d'utiliser préférentiellement les coefficients de réponse pratique pour déterminer les concentrations en chlorés dans un échantillon.

Le chlorométhane et surtout le chloroéthane présentent toutefois une réponse bien inférieure à la théorie, due certainement à une rétention partielle de ces

composés dans la colonne. En dehors de ces deux composés, seul le dichlorométhane, dans une moindre mesure, possède un comportement similaire. A l'inverse, le trichlorométhane et le tétrachlorométhane présentent un coefficient de réponse pratique bien supérieur au coefficient de réponse théorique. Les quatre composés chlorés dérivés du méthane ont donc une réponse singulière au FID, peut-être due à la présence de dipôles plus marqués que dans les autres composés chlorés. Il convient de souligner d'ailleurs que le calcul du nombre d'atomes de carbone effectif précisé dans Tranchant, 1982, ne s'applique, en toute rigueur, qu'aux composés chlorés possédant au minimum 2 atomes de carbone. Enfin, le 1,1,2,2-tétrachloroéthane présente un coefficient de réponse pratique 8 fois supérieur au coefficient de réponse théorique. Cette constatation s'explique aisément par le fait que le coefficient de réponse pratique calculé est biaisé par la coélution avec l'ortho-xylène, composé présent dans les 6 bouteilles étalon.

Composé	Coefficient de réponse théorique (Ua/ppb)	Coefficient de réponse pratique (Ua/ppb)	Rapport coefficient pratique/coefficient théorique
chlorométhane	3457	1046	0,30
chlorure de vinyle	7661	9956	1,30
1,1-dichloroéthylène	7858	9556	1,22
chloroéthane	7386	208	0,03
dichlorométhane	2986	2672	0,89
1,1-dichloroéthane	7560	9667	1,28
1,2-dichloroéthylène	8591	9875	1,15
trichlorométhane	2749	4888	1,78
1,2-dichloroéthane	7560	9440	1,25
1,1,1-trichloroéthane	7044	9858	1,40
tétrachlorométhane	2234	4649	2,08
trichloroéthylène	8805	12837	1,46
1,1,2-trichloroéthane	7044	9906	1,41
tétrachloroéthylène	9020	10956	1,21
chlorobenzène	25987	30207	1,16
1,1,2,2-tétrachloroéthane	6529	52217	8,00
1,4-dichlorobenzène	26201	31541	1,20

Tableau 10 : récapitulatif des coefficients de réponse théoriques et des coefficients de réponse pratiques de l'ensemble des composés chlorés

En conclusion, l'utilisation des coefficients de réponse pratiques est préconisée pour la quantification des composés chlorés, notamment dans le cas du chlorométhane et du chloroéthane. La quantification du 1,1,2,2-tétrachloroéthane sera quant à elle impossible dans l'air ambiant car l'utilisation (en guise d'approximation) du coefficient de réponse théorique ne tient pas compte de la coélution avec l'ortho-xylène, composé présent quasiment dans tout air ambiant.

6.3 Limites de détection

La valeur de la limite de détection d'un composé est étroitement liée, d'une part, au bruit de fond généré par le détecteur FID et, d'autre part, à la présence de ce composé dans le « blanc », caractérisée par l'apparition de pics chromatographiques résiduels lors de l'analyse d'air zéro. Pour chacun des composés visés, nous avons pu vérifier l'absence de pollution issue de la chaîne analytique ou de l'air zéro, les chromatogrammes résultant de l'analyse de l'air zéro ne présentant pas de pics aux temps de rétention précédemment déterminés.

Les limites de détection ont donc été calculées par deux méthodes distinctes : à partir du rapport signal/bruit et à partir de l'écart type. La première méthode pourrait être qualifiée de méthode pratique et la deuxième de méthode théorique. Dans les deux cas, les calculs seront 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 mélanges gazeux aux plus faibles valeurs de concentrations envisagées lors de l'étude de la linéarité.

◆ Détermination à partir du rapport signal/bruit

La limite de détection (LD) 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 (figure 6). Mathématiquement, la limite de détection s'écrit :

$$LD = \frac{(3 \times bf \times C)}{h}$$

où,

bf est l'amplitude du bruit de fond ;

h est la hauteur du pic ;

C est la concentration correspondant au pic chromatographique.

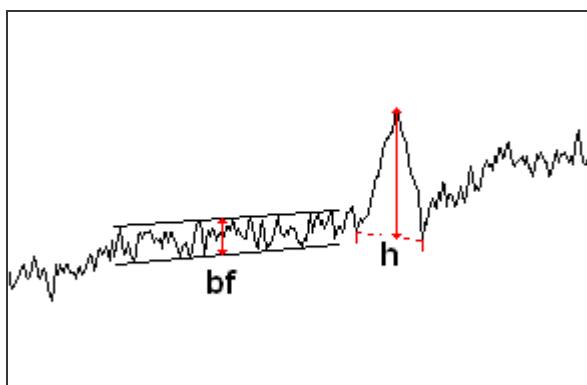


Figure 2 : calcul de la limite de détection à partir du bruit de fond

◆ Détermination à partir de l'écart type

D'après la bibliographie (Mc Clenny, 1991), il est possible de déterminer la limite de détection d'un composé à partir de l'écart type obtenu à partir

de n mesures effectuées à des concentrations proches de la limite de détection (hauteur de pic chromatographique environ dix fois supérieur au bruit de fond).

$$LD = k \times \sigma$$

où,

σ est l'écart type sur l'aire du pic calculé pour n mesures,

k est un paramètre statistique, dit coefficient de Student, correspondant à n mesures.

Dans notre cas, l'écart type a été calculé à partir des résultats de 7 injections d'un mélange gazeux étalon dilué à une même concentration. Pour 7 mesures, le paramètre k est égal à 3,14 pour un niveau de confiance de 99%. Par conséquent, la limite de détection s'écrit :

$$LD = 3,14 \times \sigma$$

◆ Résultats

Les limites de détections obtenues pour chaque méthode sont présentées dans le tableau 11.

Composé	LD Student (ppt)	LD 3xbf (ppt)	LD retenue (ppt)
chlorométhane	90	500	500
chlorure de vinyle	20	25	25
1,1-dichloroéthylène	10	35	35
chloroéthane	1200	1500	1500
dichlorométhane	35	150	150
1,1-dichloroéthane	15	35	35
1,2-dichloroéthylène	55	35	55
chloroforme	55	80	80
1,2-dichloroéthane	30	30	30
1,1,1-trichloroéthane	20	30	30
tétrachlorométhane	40	60	60
trichloroéthylène	30	35	35
1,1,2-trichloroéthane	15	30	30
tétrachloroéthylène	20	35	35
chlorobenzène	10	10	10
1,1,2,2-tétrachloroéthane	10	10	10
1,4-dichlorobenzène	20	10	20

Tableau 11 : récapitulatif des limites de détection obtenues par les deux méthodes de calcul

Pour 15 composés sur 17, la limite de détection obtenue graphiquement est supérieure à celle calculée par la méthode proposée par Mc Clenny. En effet, cette dernière méthode, en utilisant le concept d'écart type, reflète davantage la répétabilité de la mesure, tandis que la méthode graphique met en évidence la capacité de l'outil analytique et de la méthode développée à détecter ou

non un pic chromatographique au milieu du bruit de fond. Pour l'ensemble des composés, la limite de détection la plus élevée a été choisie parmi celles calculées par les deux méthodes.

Comme pour les expériences précédentes, le dichlorométhane, le chlorométhane et surtout le chloroéthane possèdent un comportement atypique. Leur limite de détection est très élevée, soulevant ainsi le problème de leur quantification. Par exemple, le chloroéthane ne pourra être quantifié pour des teneurs atmosphériques inférieures au ppb (environ $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), ce qui correspond aux situations les plus fréquentes dans l'atmosphère. Pour l'ensemble des autres composés, la limite de détection se situe en dessous de 100 ppt, permettant ainsi de les quantifier aisément même lorsque ceux-ci se trouvent en faible quantité dans l'atmosphère. Rappelons toutefois que la quantification des 4 composés chlorés présentant des coélutions totales (chlorure de vinyle, 1,2-dichloroéthane, 1,1,2,2-tétrachloroéthane et 1,4-dichlorobenzène) ne pourra être réalisée avec l'outil analytique utilisé.

6.4 Tests de conservation

L'objectif principal de cette étude était l'adaptation de la chaîne analytique de mesure des 31 COV classiques dans l'air ambiant à la mesure en mode on-line de 17 COV supplémentaires chlorés. Les tests effectués précédemment montrent à la fois les performances et les limites de la méthode développée. Cette méthode pourrait, a priori, être appliquée à des prélèvements par canisters. Ces derniers sont en effet largement utilisés comme supports de prélèvement et permettent de réaliser un grand nombre de mesures en différents points du territoire. Il est toutefois nécessaire de s'assurer de la stabilité des composés chlorés dans les canisters.

Les tests de conservation des composés chlorés a été étudiée à partir de la variation au cours du temps de la concentration des 17 COV chlorés présents dans un canister. Deux canisters ont été remplis de façon identique avec un mélange gazeux à 50 % d'humidité issu d'une bouteille étalon TO-14. Les teneurs générées étaient de l'ordre de 5 ppb. Le contenu du premier canister a été analysé plusieurs fois le jour même du remplissage (jour J_0), permettant ainsi de définir une concentration moyenne initiale pour chaque composé. Pour le second canister, les injections ont été réalisées entre J_0+1 et J_0+56 afin de caractériser la conservation d'un mélange gazeux sur deux mois. Les résultats obtenus sont donnés en annexe 10.

A l'exception du chlorométhane et du chloroéthane dont les comportements sont erratiques (ce qui rejoint les différentes observations faites dans les paragraphes précédents), l'ensemble des composés présente des valeurs à ± 12 % de la valeur de référence jusqu'à J_0+28 . Ce résultat est très satisfaisant, compte tenu d'un écart type relatif moyen de 2 à 3% sur les analyses du premier canister et globalement cohérent avec la littérature (Kelly et Holdren, 1995). Pour quelques composés (chlorure de vinyle, 1,1,2-trichloroéthane, tétrachloroéthylène, chlorobenzène et 1,1,2,2-tétrachloroéthane), la stabilité est même meilleure puisque leurs valeurs n'excèdent pas $\pm 5\%$ de la valeur de référence. A *contrario*, les dernières valeurs à J_0+56 sont toutes (à l'exception du 1,2-dichloroéthylène)

inférieures de plus de 20% à la valeur de référence. Ce phénomène trouve probablement son origine dans la conjonction de deux facteurs : une pression insuffisante dans le canister et une adsorption des composés sur les parois.

Ces quelques tests permettent d'envisager l'utilisation de canisters lors de campagnes de mesure visant à déterminer la fraction en chlorés dans l'air échantillonné, en assurant toutefois une analyse dans le mois qui suit le prélèvement.

6.5 Prélèvements canister

La dernière étape a consisté à appliquer la méthode développée à l'analyse de canisters échantillonnés dans des atmosphères susceptibles de contenir des composés chlorés. Trois canisters (ci-dessous dénommés RD, CHD et PDC) ont été prélevés à proximité de sites industriels de l'agglomération grenobloise par le réseau de surveillance de la qualité de l'air Ascoparg. Chaque canister a été analysé deux fois, une première fois suivant la méthode décrite dans ce rapport, puis une deuxième fois avec une détection par spectrométrie de masse (pour les composés élués sur la colonne CPSil 5 CB), ceci afin de contrôler que l'identification automatique des composés chlorés par la première méthode était correcte. Les concentrations en composés chlorés ont ensuite été calculées en utilisant les coefficients de réponse pratiques déterminés dans cette étude (paragraphe 6.2).

Les chromatogrammes obtenus sont reportés en annexes 11, 12 et 13 et les concentrations en composés chlorés identifiés dans les canisters RD et CHD sont donnés dans le tableau 12. Suite à différents problèmes techniques, le canister PDC n'a pu être analysé qu'en spectrométrie de masse. Concernant les canisters RD et CHD, on remarque tout d'abord un assez grand nombre de composés chlorés présents dans les prélèvements, avec des quantités correspondantes toutefois plutôt faibles, comparativement au benzène ou au toluène. L'identification automatique des COV chlorés a été confirmée par l'analyse en spectrométrie de masse (pour les composés élués sur la colonne CP Sil 5 CB). En particulier, les cas de coélution mis en évidence dans ce rapport (1,2-dichloroéthane, 1,1,2,2-tétrachloroéthane et 1,4-dichlorobenzène, sauf le chlorure de vinyle élué sur la colonne Plot) ont fait l'objet d'une étude attentive, et il s'est avéré que les pics identifiés comme étant le 1,2-dichloroéthane et le 1,4-dichlorobenzène correspondaient bien à ces composés.

A l'inverse, le canister PDC a présenté un profil atypique, avec un pic chromatographique de chlorobenzène très important (aire du pic 100 fois supérieure à celle du benzène en détection MS), pour une concentration dans le prélèvement estimée à 7 ppb environ, ainsi qu'un pic de dichlorométhane et un de tétrachlorométhane. Le cas de ce dernier prélèvement démontre l'intérêt indéniable d'être capable de mesurer de façon automatique et en continu ce type de composés toxiques sur certains sites, puisque ces derniers peuvent parfois représenter les composés majoritaires d'un prélèvement.

Composé chloré	Aire du pic		Concentration (ppb)	
	RD	CHD	RD	CHD
chlorométhane	188	ND	0,36	-
chlorure de vinyle	ND	ND	-	-
1,1-dichloroéthylène	ND	ND	-	-
chloroéthane	385	80	3,70	0,76
dichlorométhane	350	411	0,26	0,31
			-	-
1,1-dichloroéthane	ND	ND	-	-
1,2-dichloroéthylène	ND	ND	-	-
chloroforme	282	ND	0,12	-
1,2-dichloroéthane	4647	6347	0,98	1,34
1,1,1-trichloroéthane	894	1082	0,18	0,22
<i>benzène</i>	<i>6383</i>	<i>4370</i>	<i>0,45</i>	<i>0,31</i>
tétrachlorométhane	252	ND	0,11	-
trichloroéthylène	259	565	0,04	0,09
1,1,2-trichloroéthane	ND	ND	-	-
<i>toluène</i>	<i>86325</i>	<i>16351</i>	<i>5,18</i>	<i>0,98</i>
tétrachloroéthylène	537	546	0,10	0,10
chlorobenzène	1135	199	0,08	0,01
1,1,2,2-tétrachloroéthane	ND	ND	-	-
1,4-dichlorobenzène	872	502	0,06	0,03

Tableau 11 : Concentrations en composés chlorés identifiés dans les échantillons des canisters RD et CHD (ND : non détecté)

7. Conclusion

L'ensemble des tests effectués dans cette étude a permis d'évaluer les conditions nécessaires à la mise en place de la mesure en continu des composés chlorés dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Tout d'abord, en raison d'une rétention irréversible de trois composés chlorés légers sur la colonne Plot Alumine, il a été nécessaire d'adapter les colonnes chromatographiques. Le choix s'est porté sur les colonnes Plot $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ et CP Sil 5CB ; l'ensemble des essais conduits par la suite a été effectué à l'aide de ce jeu de colonnes. Il convient de signaler ici que l'utilisation de la colonne Plot $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ entraîne une coélution partielle acétylène-isobutane.

Les temps de rétention de chacun des 17 composés chlorés ont ensuite été déterminés et les éventuelles coélutions de ces derniers avec les composés de la liste des 31 COV et avec d'autres HCNM majeurs ont été examinées : quatre coélutions totales ont ainsi pu être mises en évidence, rendant impossible la quantification précise de ces quatre composés chlorés (chlorure de vinyle, 1,2-dichloroéthane, 1,1,2,2-tétrachloroéthane, 1,4-dichlorobenzène) avec l'utilisation d'un détecteur FID. La connaissance de ces quatre coélutions permettra d'éviter les biais dans les analyses, en particulier lors de campagnes de mesure ciblées.

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

La quantification des composés chlorés visés a fait l'objet d'une troisième et dernière partie. Pour la plupart des composés, les limites de détection sont suffisantes (de l'ordre de la dizaine de ppt) et la linéarité garantie jusqu'à des teneurs de 50 ppb, de sorte que leur mesure dans l'air ambiant peut être envisagée. Les coefficients de réponse pratique seront utilisés de préférence aux coefficients de réponse théorique, ce qui nécessitera un étalonnage régulier de l'analyseur par des bouteilles étalon type TO-14. Deux composés, le chlorométhane et le chloroéthane, ont cependant manifesté un comportement atypique (manque de répétabilité et/ou de sensibilité important) et une mesure fiable de leur concentration nécessitera l'utilisation d'autres méthodes/techniques analytiques.

En conclusion, l'analyse quantitative en automatique dans l'air ambiant de 11 des 17 composés toxiques chlorés de la liste de l'US-EPA est aujourd'hui possible, grâce à la méthode analytique développée dans ce travail. Elle a été appliquée avec succès à l'analyse de quelques canisters prélevés à proximité de sites industriels. La mesure de 6 chlorés (chlorure de vinyle, 1,2-dichloroéthane, 1,1,2,2-tétrachloroéthane, 1,4-dichlorobenzène, chlorométhane, chloroéthane), pour des questions de coélutions ou de sensibilité, est problématique dans la configuration analytique adoptée.

Références

- Dewulf J., van Langenhove H.**, (1997) Analytical techniques for the determination and measurement data of 7 chlorinated C₁- and C₂-hydrocarbons and 6 monocyclic aromatic hydrocarbons in remote air masses: an overview, *Atmospheric Environment*, 31 (20) 3291
- Haselmann K.F., Ketola R.A., Laturus F., Lauritsen F.R., Gron C.**, (2000) Occurrence and formation of chloroform at Danish forest sites, *Atmospheric Environment*, 34, 187
- IPCC** (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2000) Emissions scenarios, ed. N. Nakićenović, Cambridge University Press, Cambridge, UK
- Kelly T.J., Holdren M.W.**, (1995) Applicability of canisters for sample storage in the determination of hazardous air pollutants, *Atmospheric Environment*, 29, 2595
- 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
- McCulloch A., Midgley P.M.**, (1996) The production and global distribution of emissions of trichloroethene, tetrachloroethene and dichloroethane over the period 1988-1992, *Atmospheric Environment*, 30 (4) 601
- Na K., Kim Y.P.**, (2001) Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, 35, 2603
- Na K., Kim Y.P., Moon K., Moon I., Fung K.**, (2001) Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea, *Atmospheric Environment*, 35, 2747
- Pankow J.F., Luo W., Bender D.A., Isabelle L.M., Hollingsworth J.S., Chen C., Asher W.E., Zogorski J.S.**, (2003) Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States, *Atmospheric Environment*, 37, 5023
- Singh H.B., Salas L., Viezee W., Sitton B., Ferek R.**, (1992) Measurement of volatile organic chemicals at selected sites in California, *Atmospheric Environment*, 26A (16) 2929
- Tanaka P.L., Riemer D.D., Chang S., Yarwood G., McDonald-Buller E.C., Apel E.C., Orlando J.J., Silva P.J., Jimenez J.L., Canagaratna M.R., Neece J.D., Buddie Mullins C., Allen D.T.**, (2003) Direct evidence for chlorine-enhanced urban ozone formation in Houston, Texas, *Atmospheric Environment*, 37, 1393
- Veillerot M., Locoge N.**, (2001) Etude de la mise au point de la mesure des COV sur un site industriel, *Rapport d'activités n°3 de l'EMD*, Décembre 2001, Etude n°9, convention n°43/2000

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

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

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

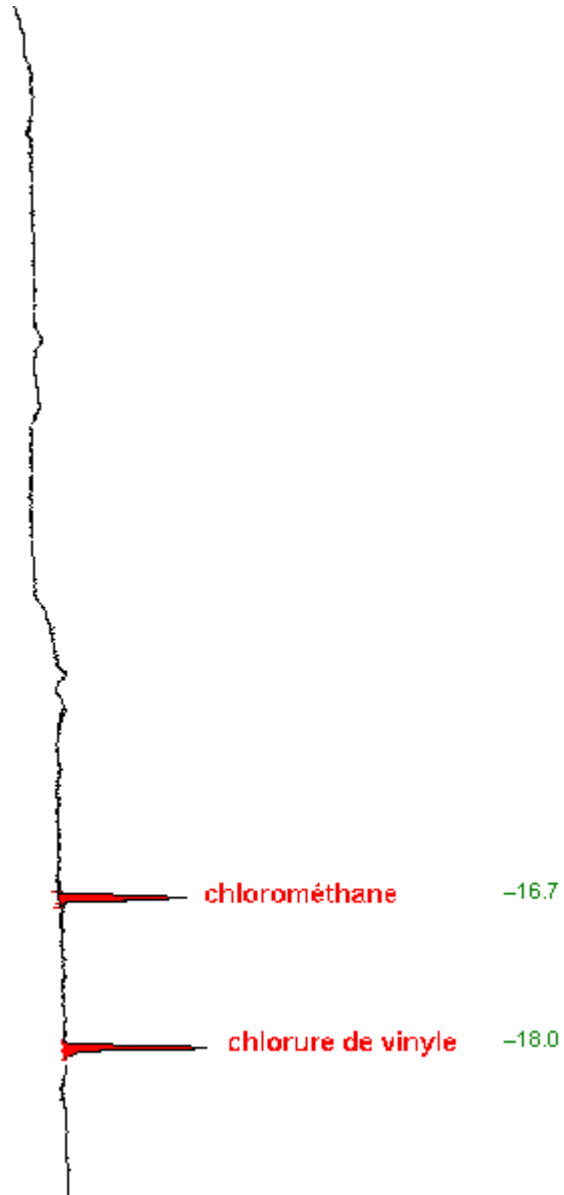
ANNEXES

ANNEXE 1 : Liste des COV toxiques chlorés

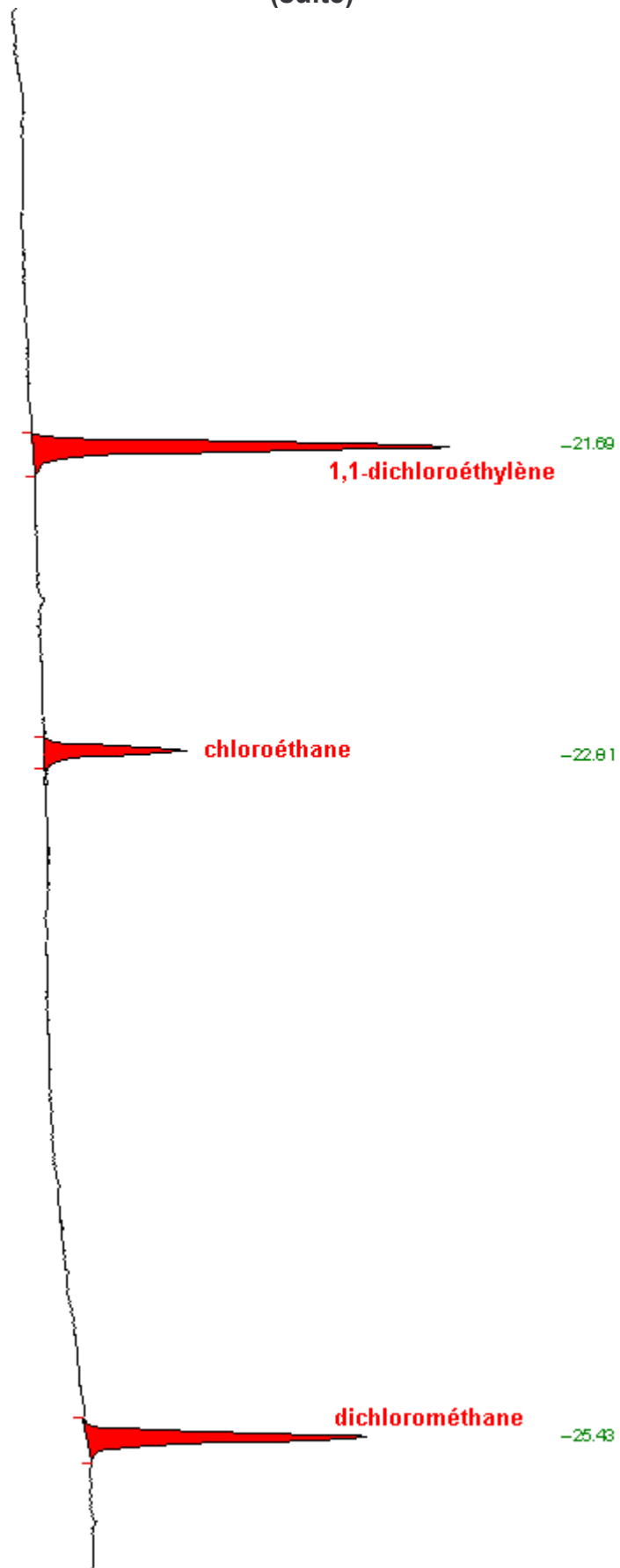
- arrêté ministériel du 2 février 1998 (rejets dans l'atmosphère des installations classées pour la protection de l'environnement et soumises à autorisation)
- norme TO-14 US-EPA
- recommandations de l'OMS (Air Quality Guidelines for Europe, 2000)
- arrêté du 24 décembre 2002 et protocole européen (Pollutant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

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

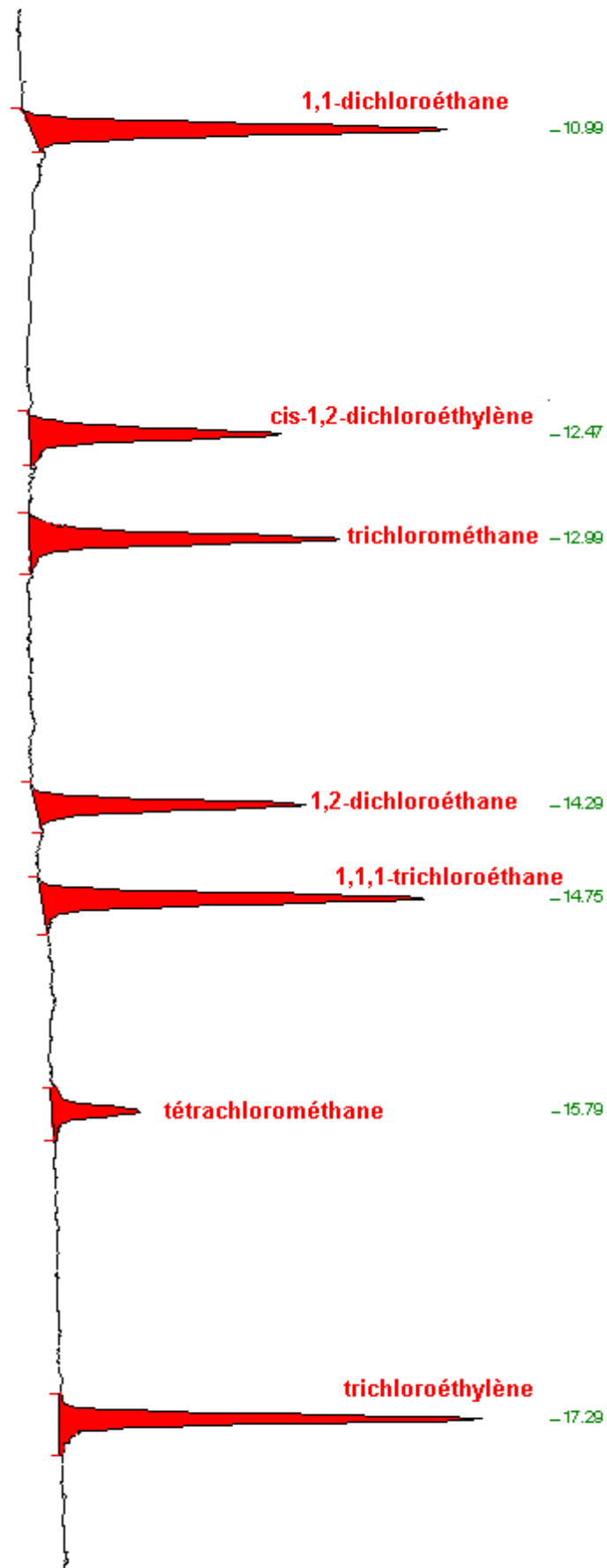
* : composés mesurés en automatique par le réseau CARB (California Air Resources Board)

ANNEXE 2 : Empreinte des 17 composés chlorés sur colonne Plot Al₂O₃/KCl

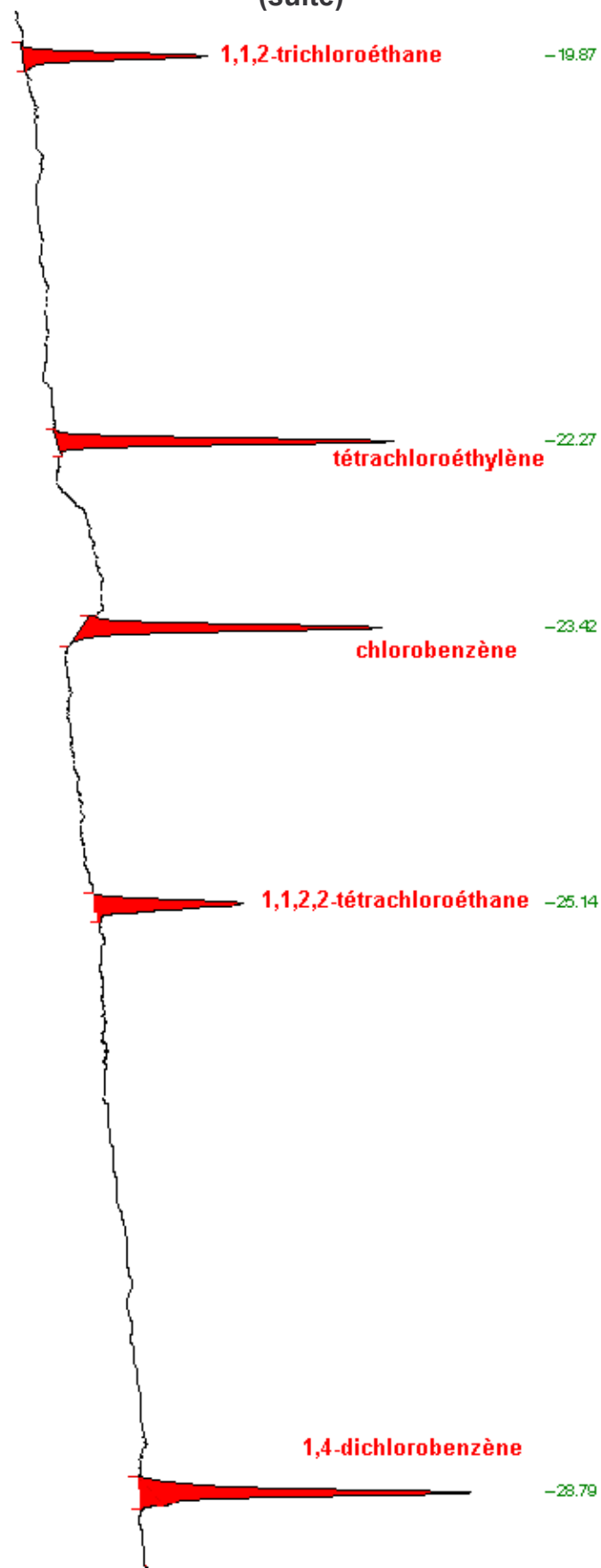
**ANNEXE 2 : Empreinte des 17 composés chlorés sur colonne Plot Al₂O₃/KCl
(suite)**

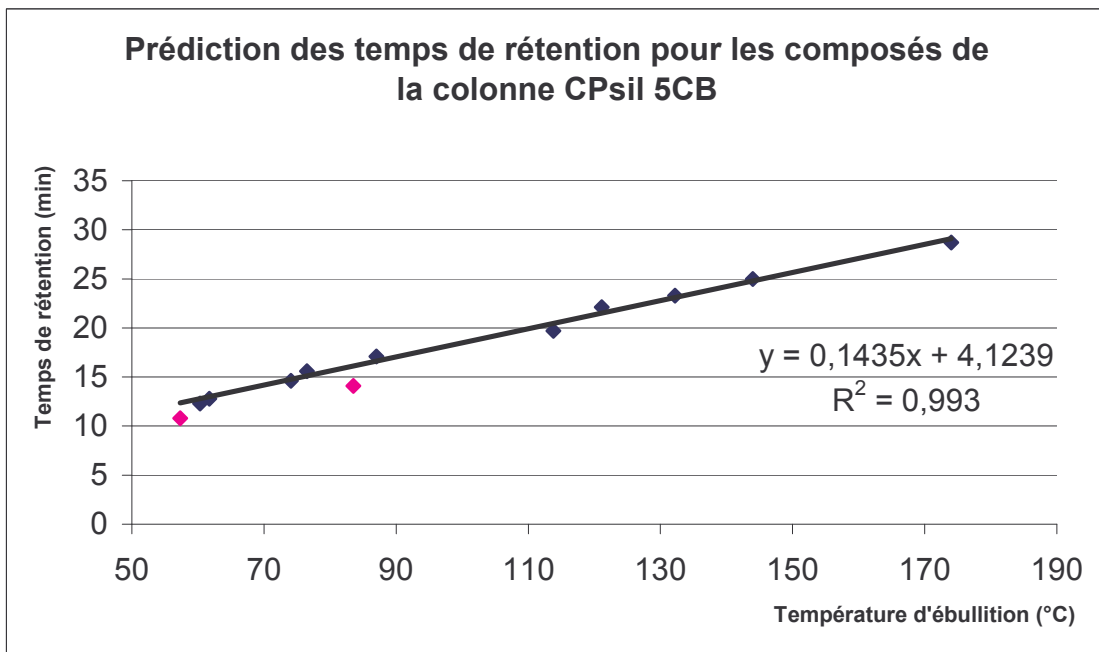
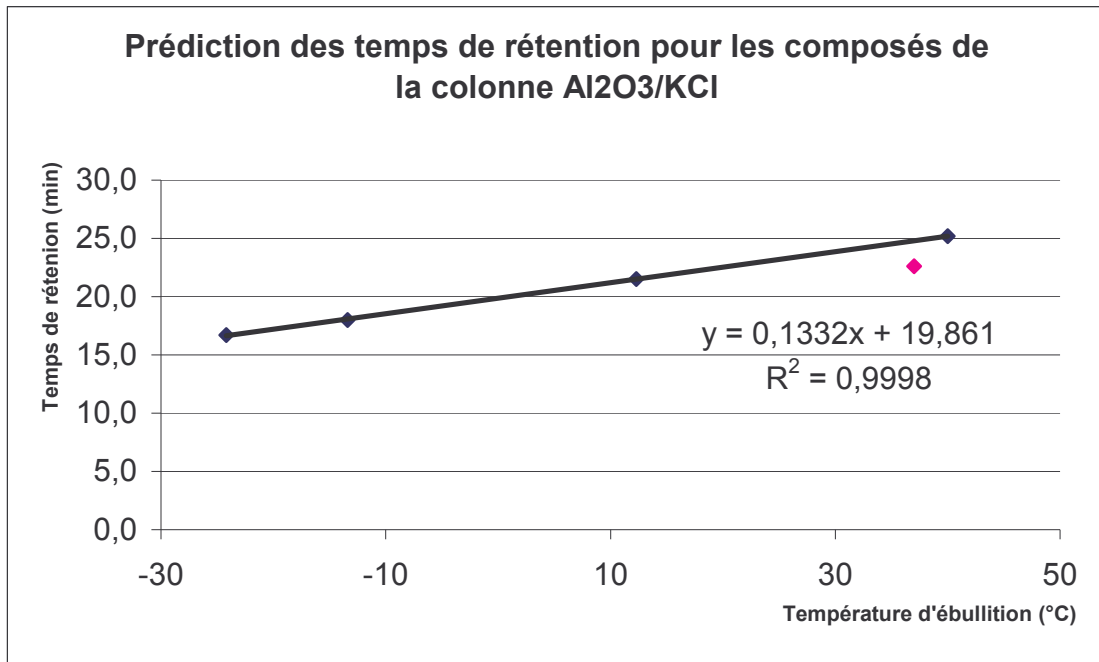


**ANNEXE 2 : Empreinte des 17 composés chlorés sur colonne CP Sil 5CB
(suite)**

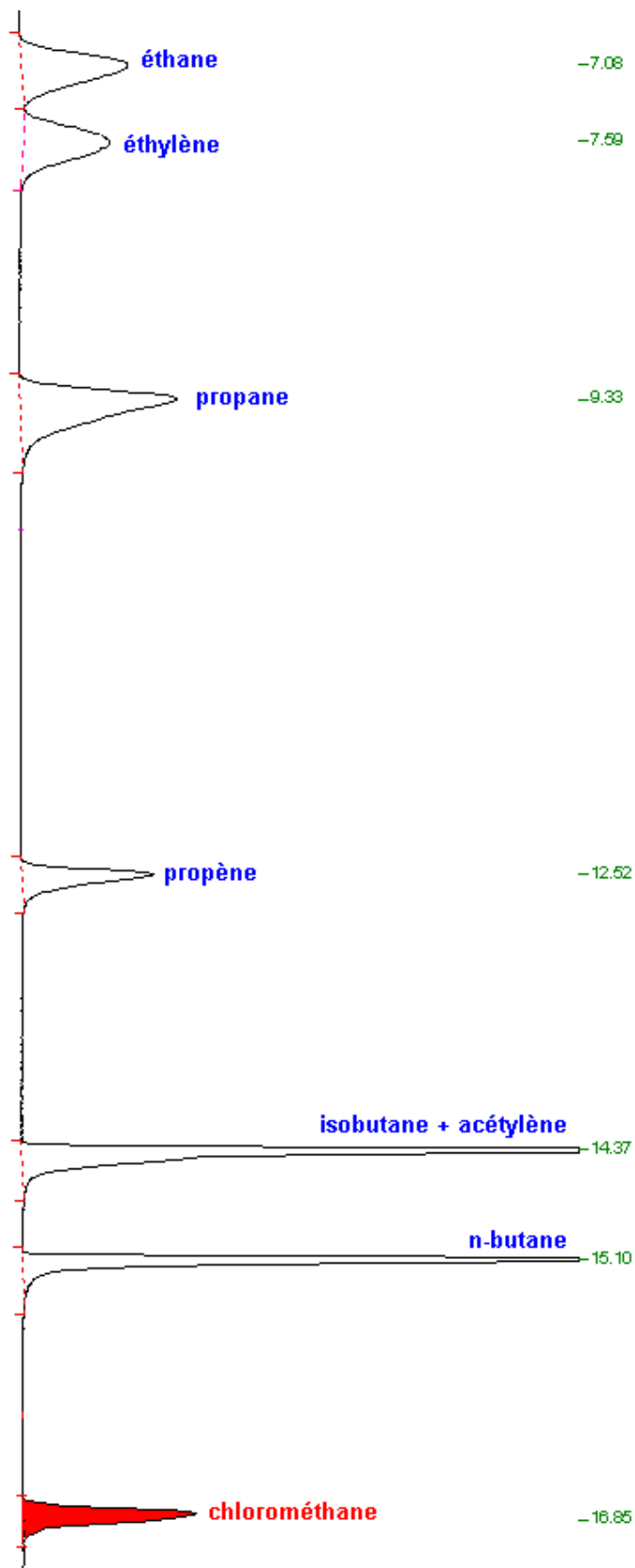


**ANNEXE 2 : Empreinte des 17 composés chlorés sur colonne CP Sil 5CB
(suite)**

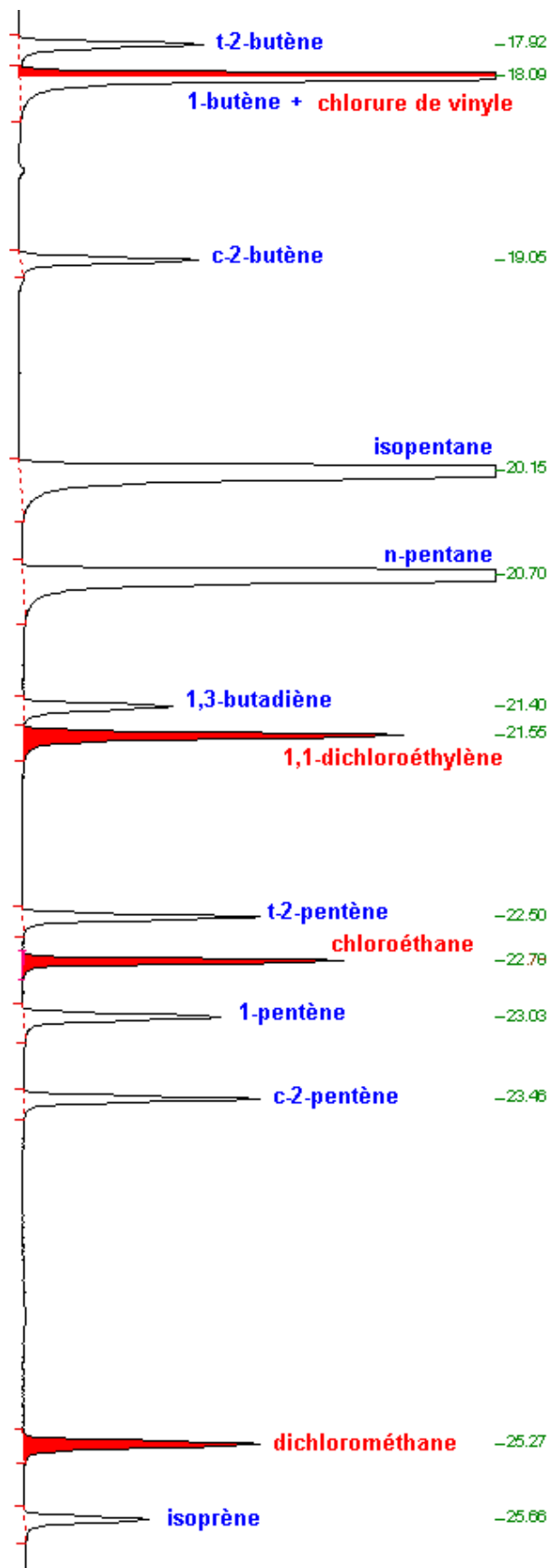


ANNEXE 3 : Courbes temps de rétention = f(température d'ébullition)

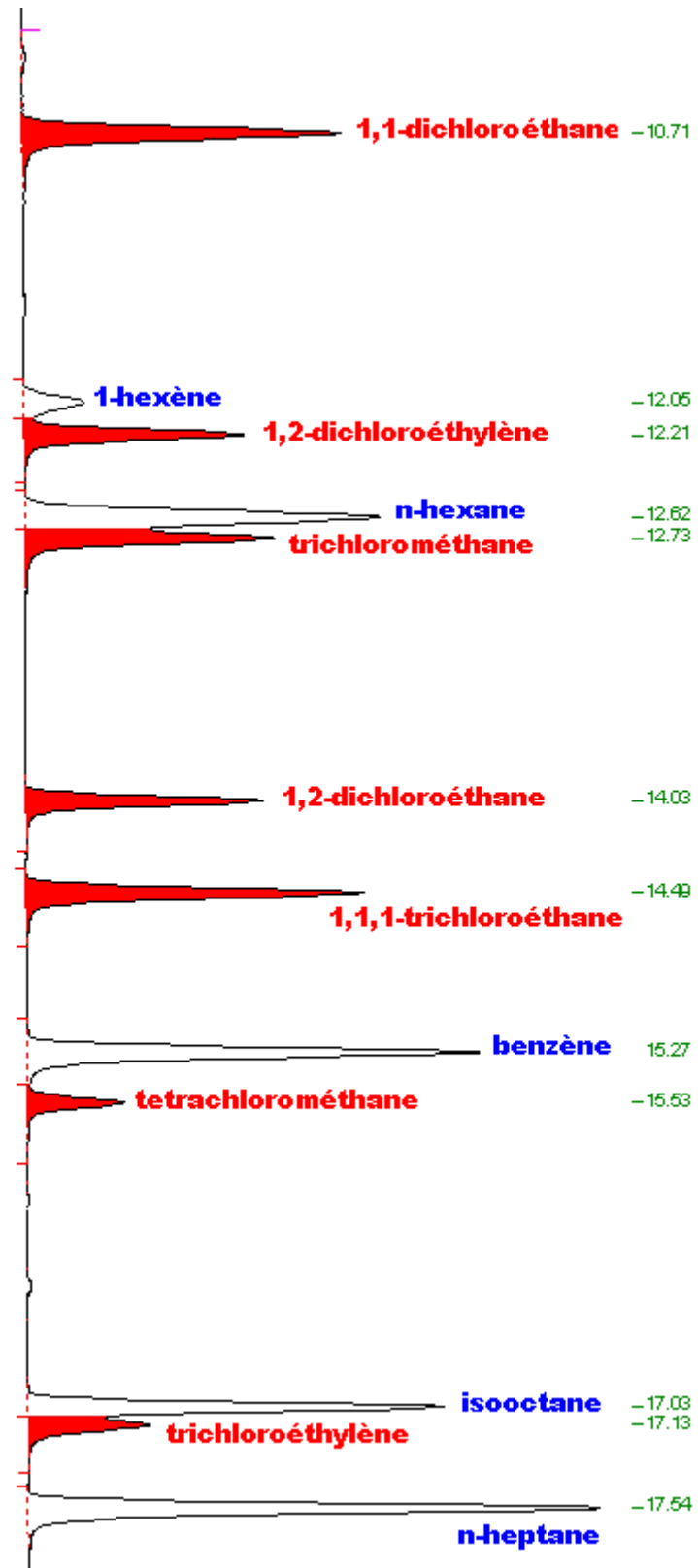
**ANNEXE 4 : Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés sur
colonne Plot Al₂O₃/KCl**



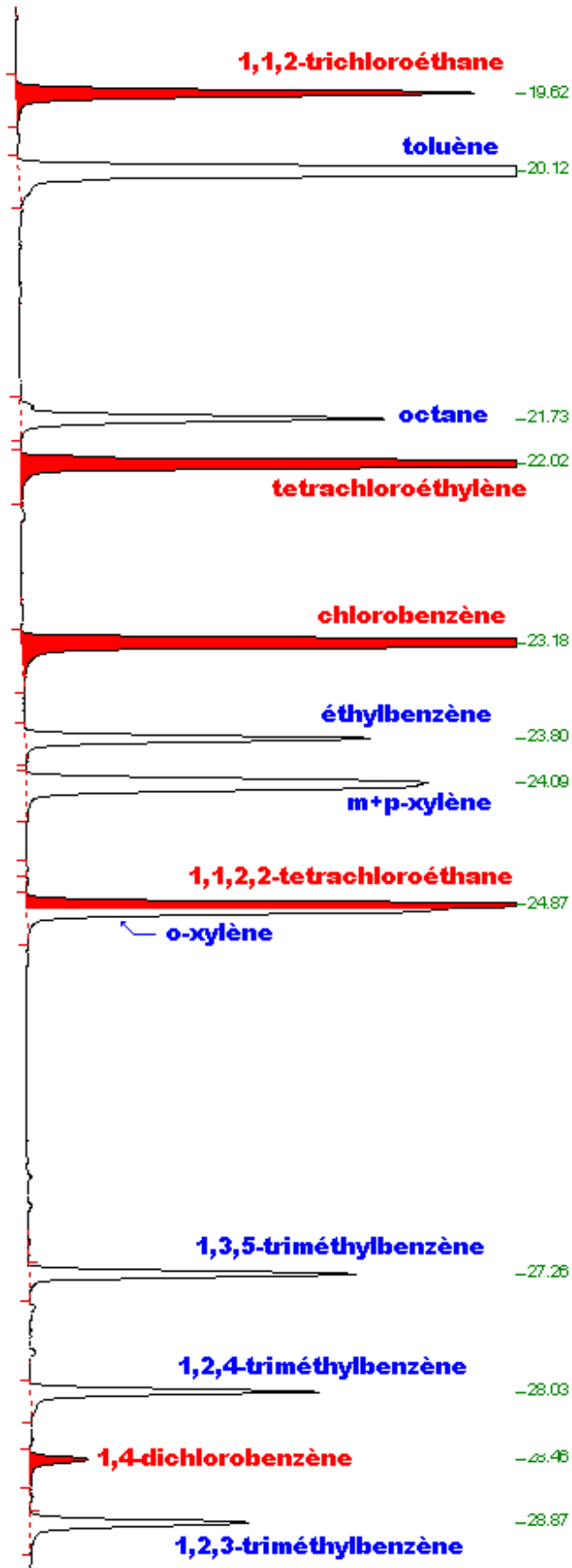
ANNEXE 4 : Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés sur
colonne Plot Al₂O₃/KCl (suite)



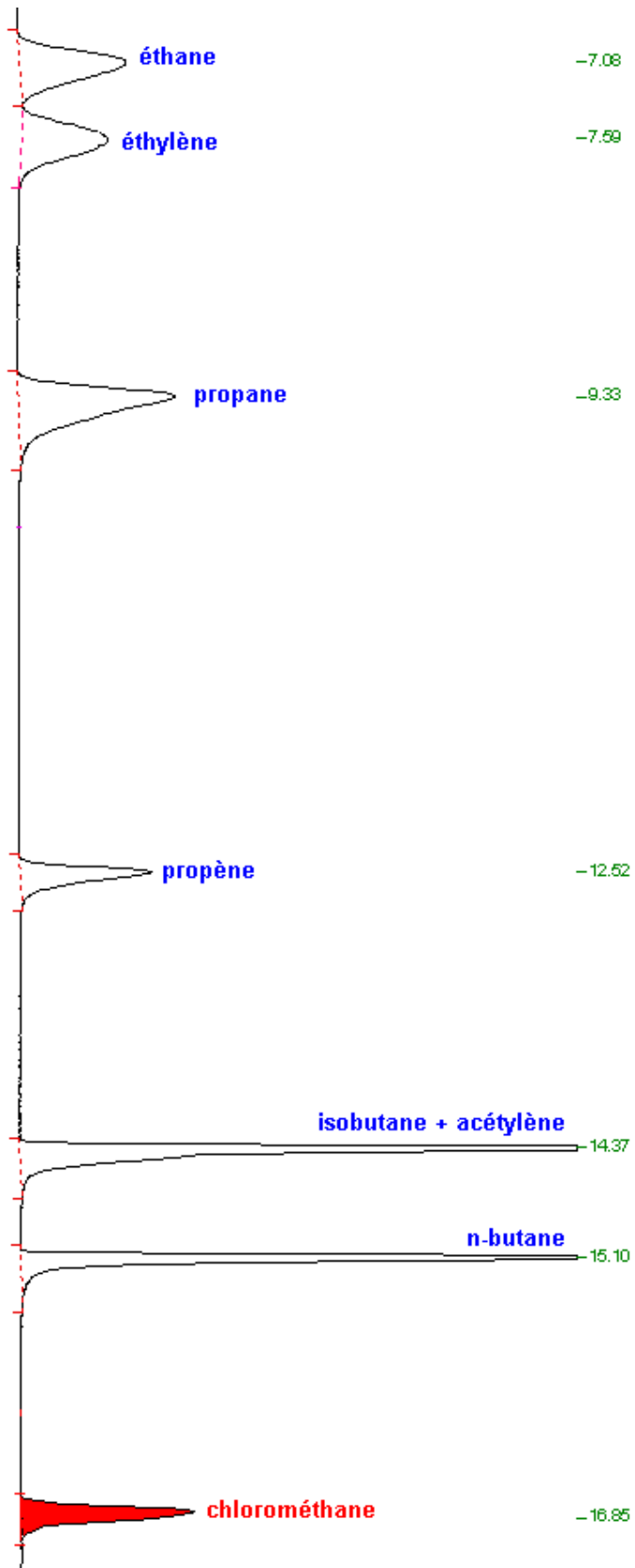
ANNEXE 4 : Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés sur colonne CP Sil 5CB (suite)



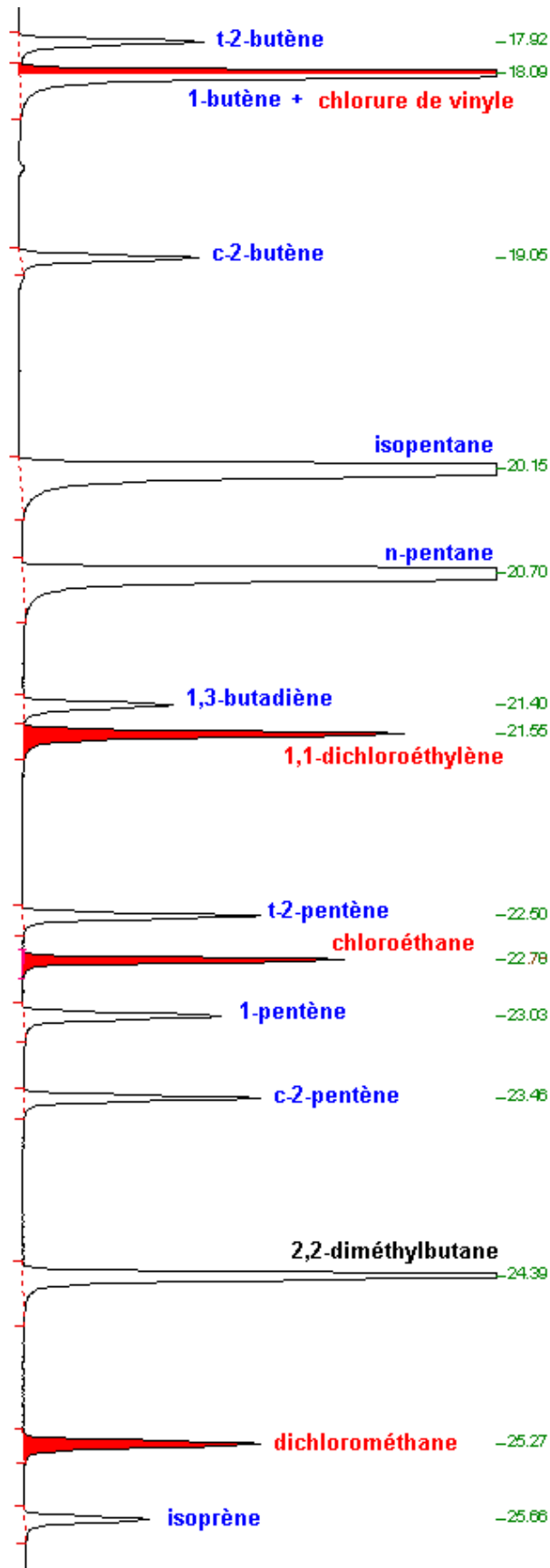
ANNEXE 4 : Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés sur colonne CP Sil 5CB (suite)



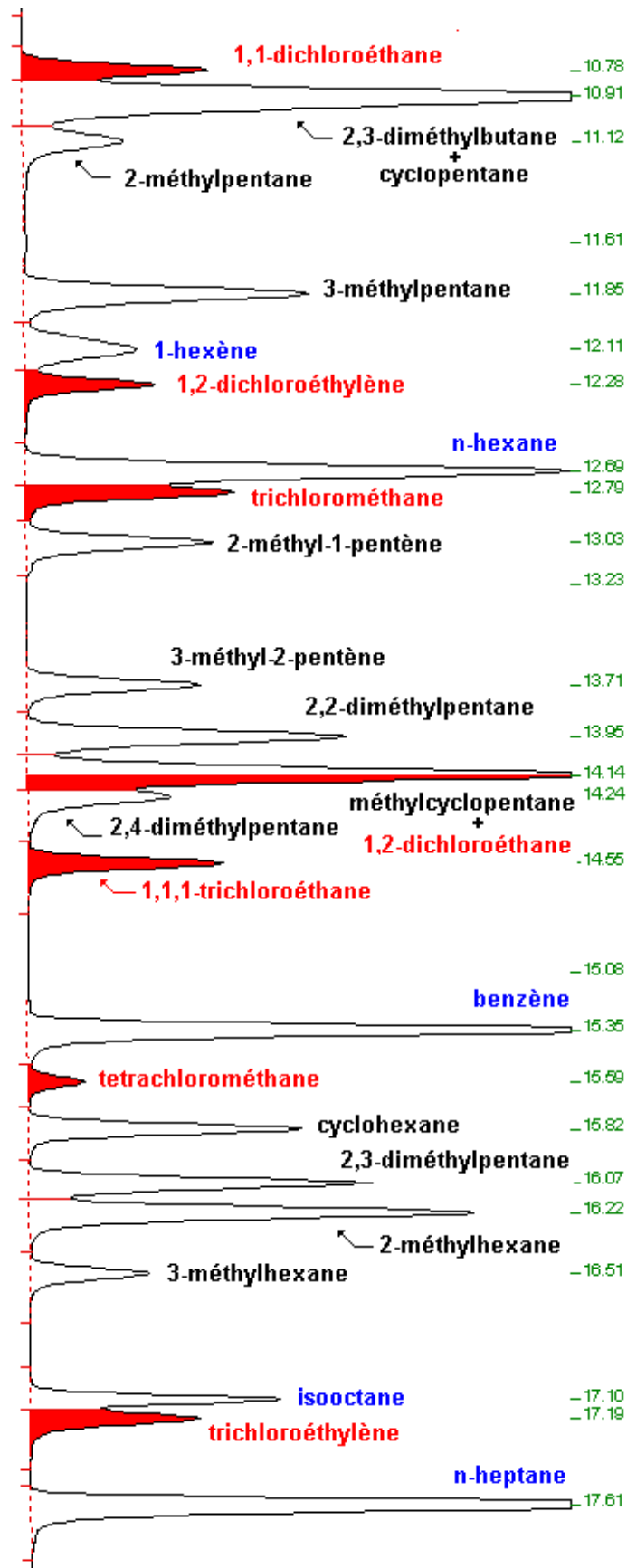
ANNEXE 5 : Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés/HCNM supplémentaires sur colonne Plot Al₂O₃/KCl



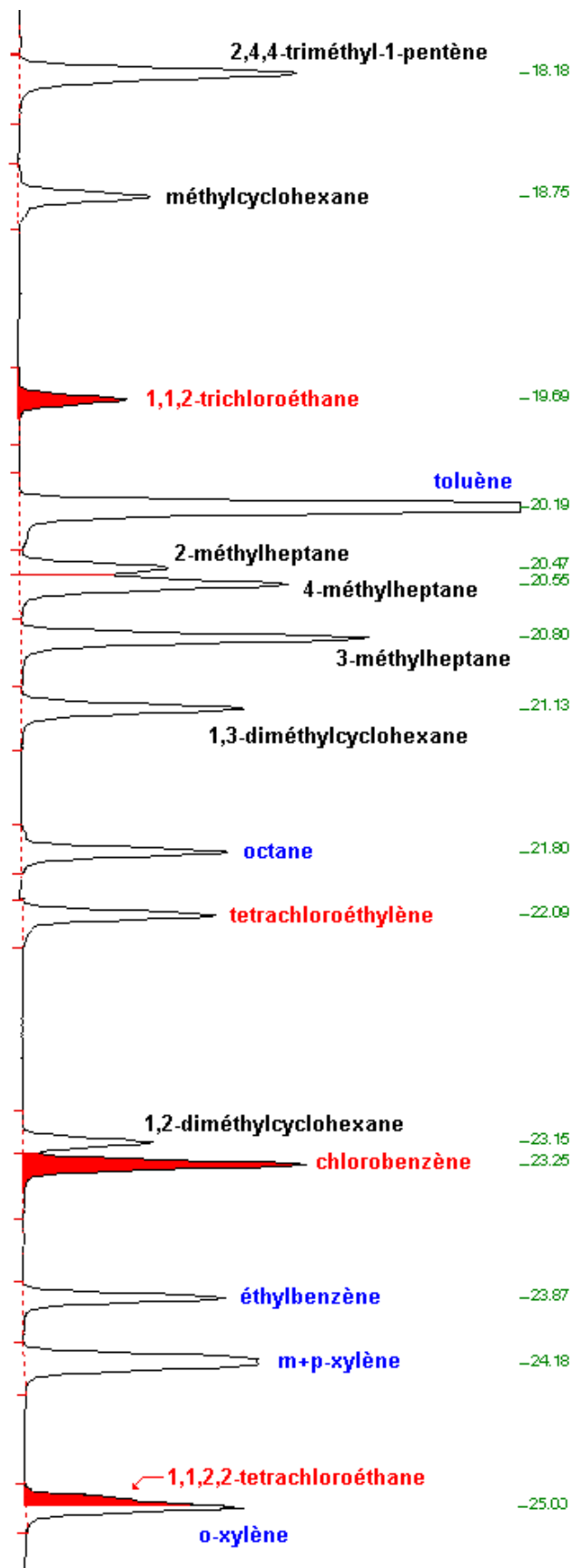
ANNEXE 5 : Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés/HCNM supplémentaires sur colonne Plot Al₂O₃/KCl (suite)



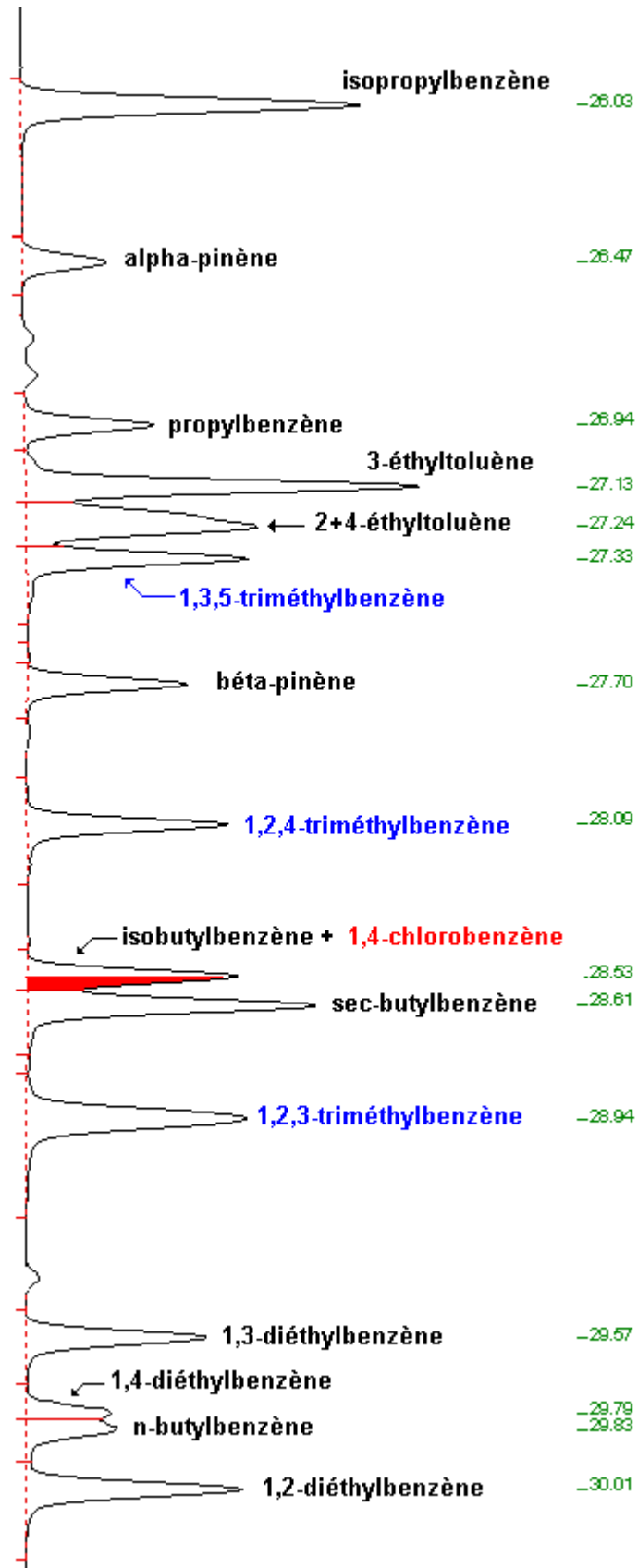
ANNEXE 5 : Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés/HCNM supplémentaires sur colonne CP Sil 5CB (suite)



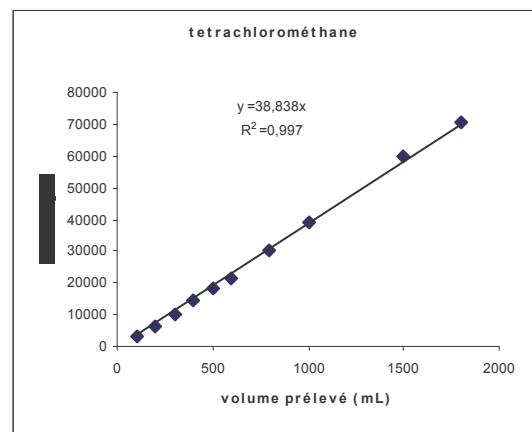
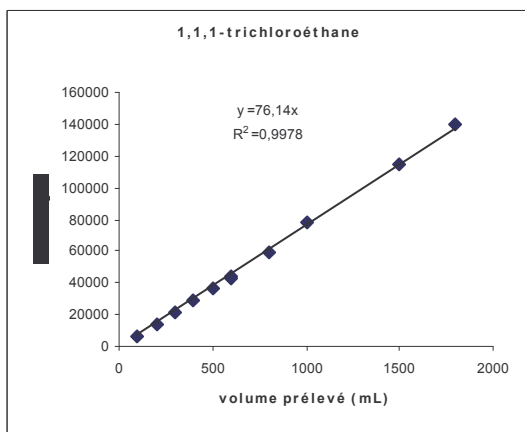
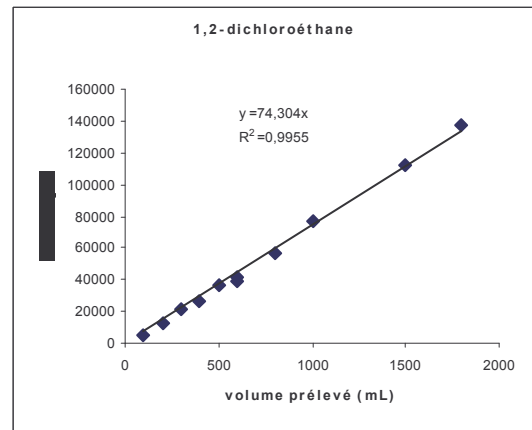
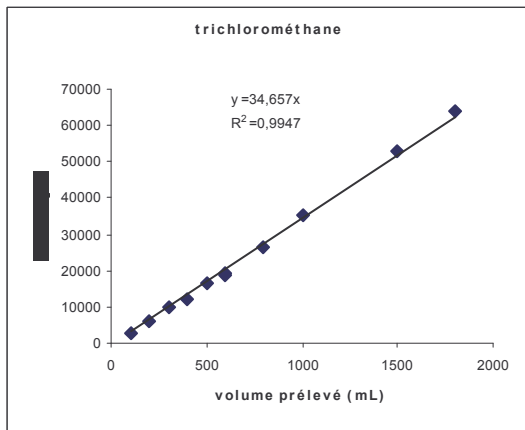
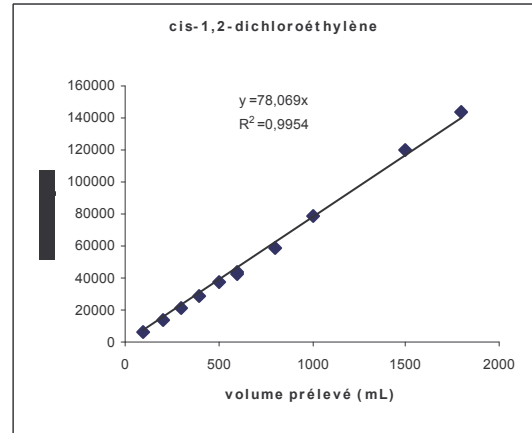
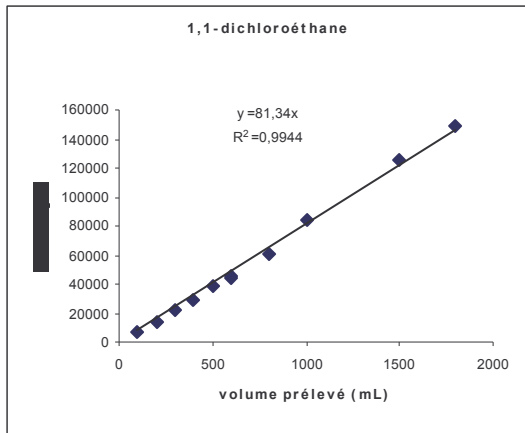
ANNEXE 5 : Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés/HCNM supplémentaires sur colonne CP Sil 5CB (suite)



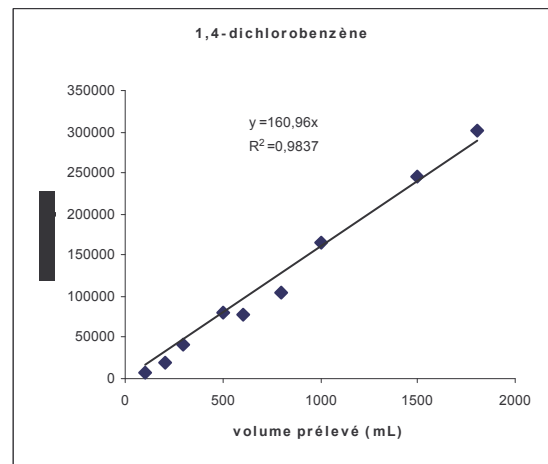
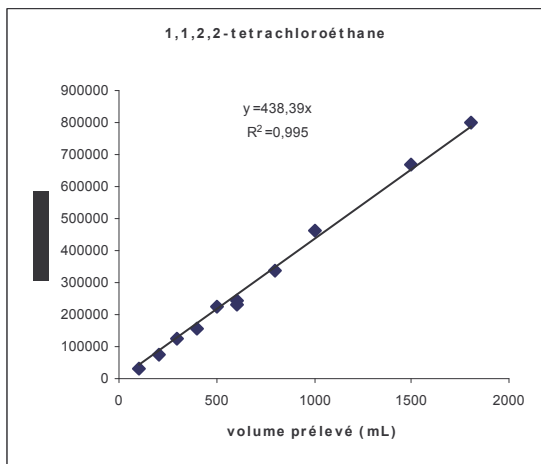
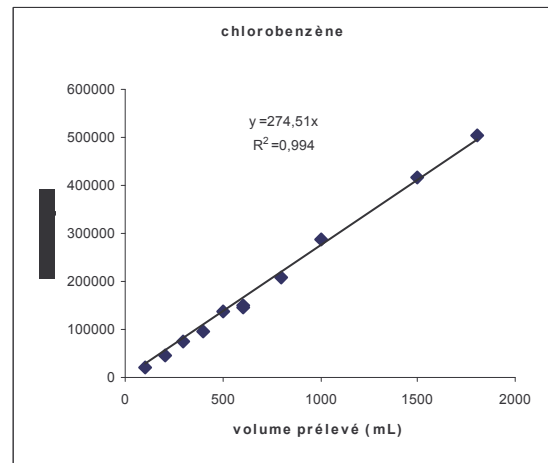
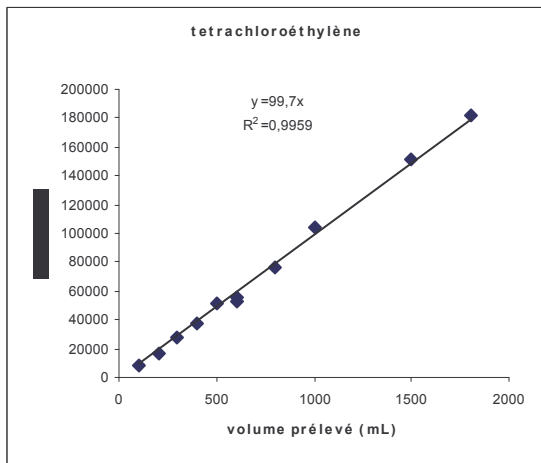
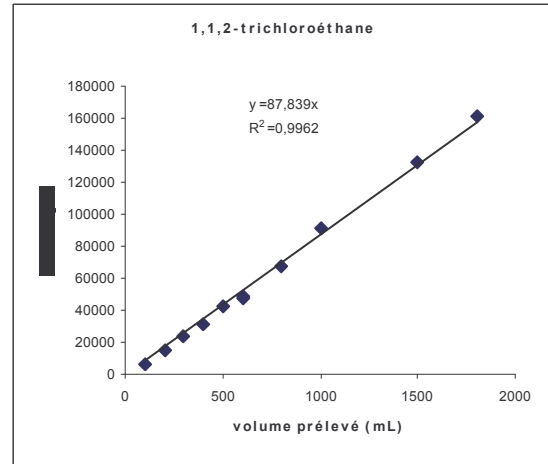
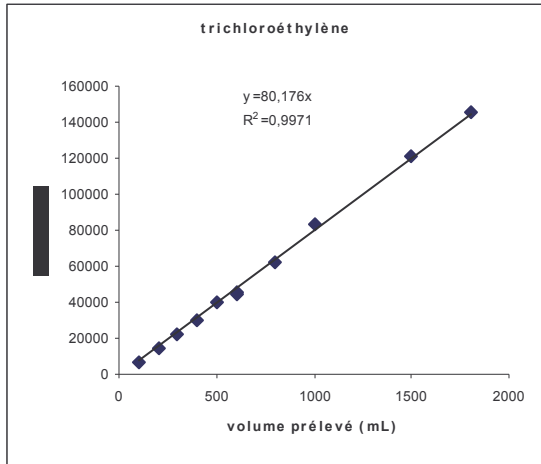
ANNEXE 5 : Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés/HCNM supplémentaires sur colonne CP Sil 5CB (suite)



ANNEXE 6 : Vérification des volumes de perçage des composés chlorés

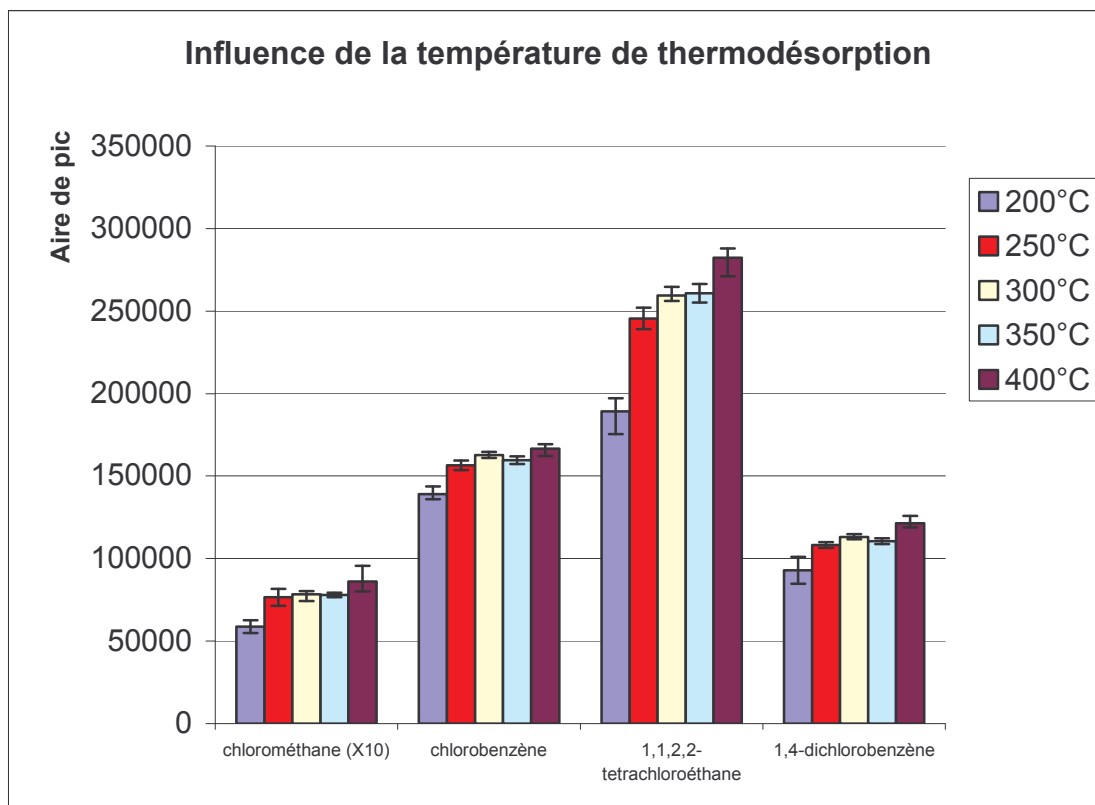
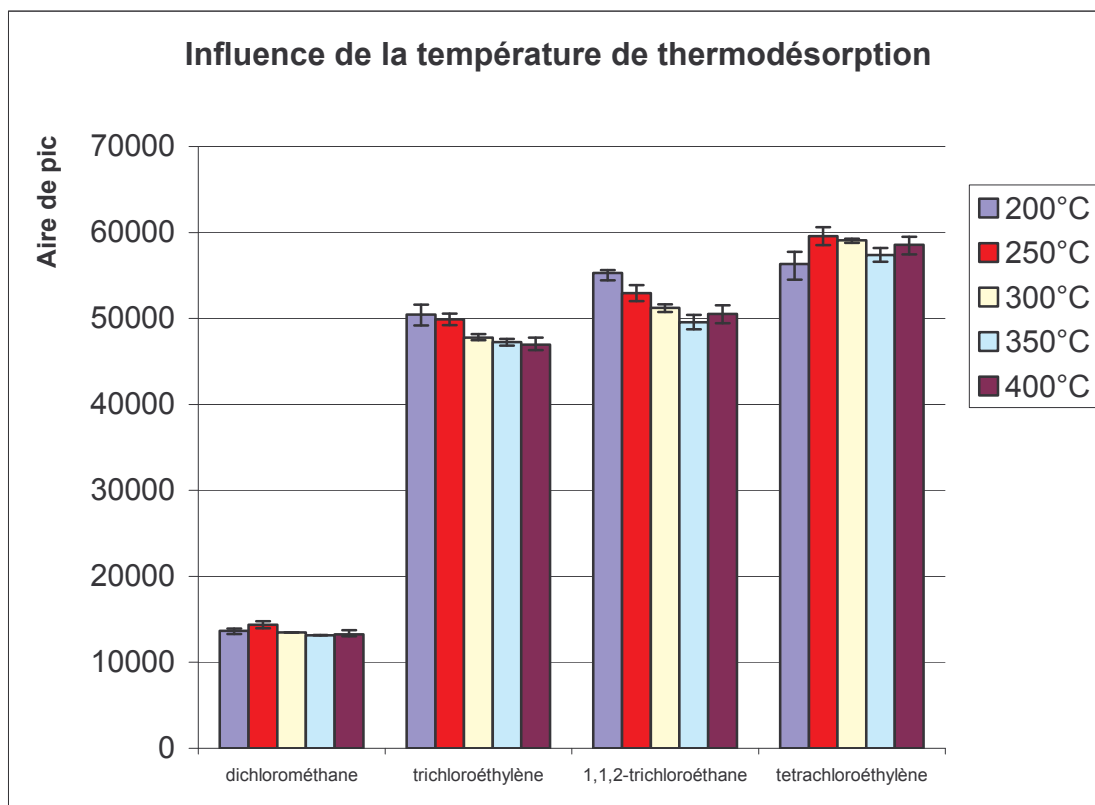


ANNEXE 6 : Vérification des volumes de perçage des composés chlorés (suite)



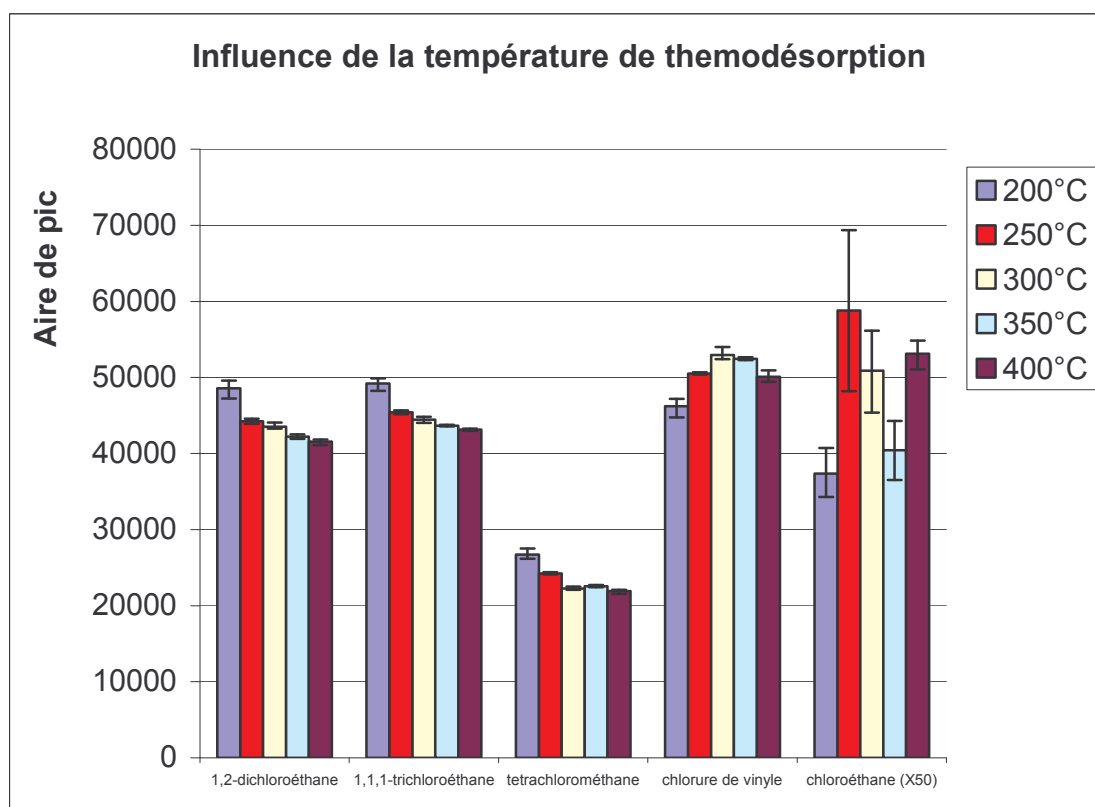
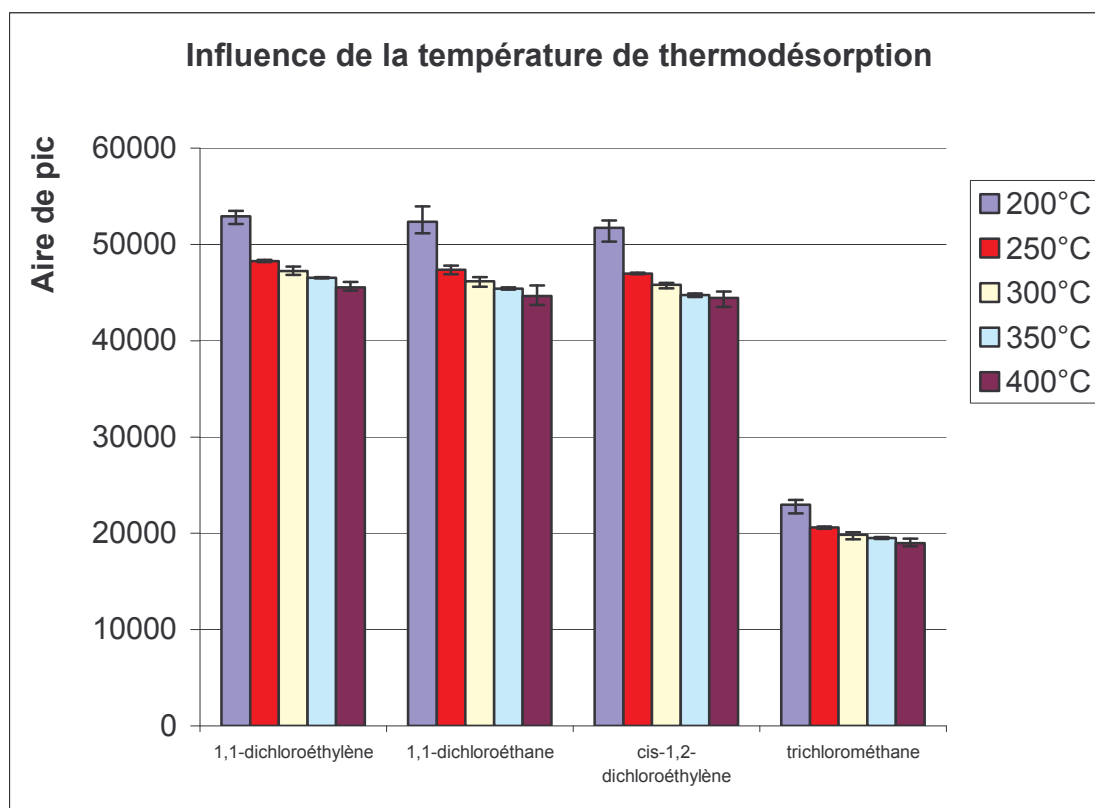
ANNEXE 7 : Influence de la température de thermodésorption

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



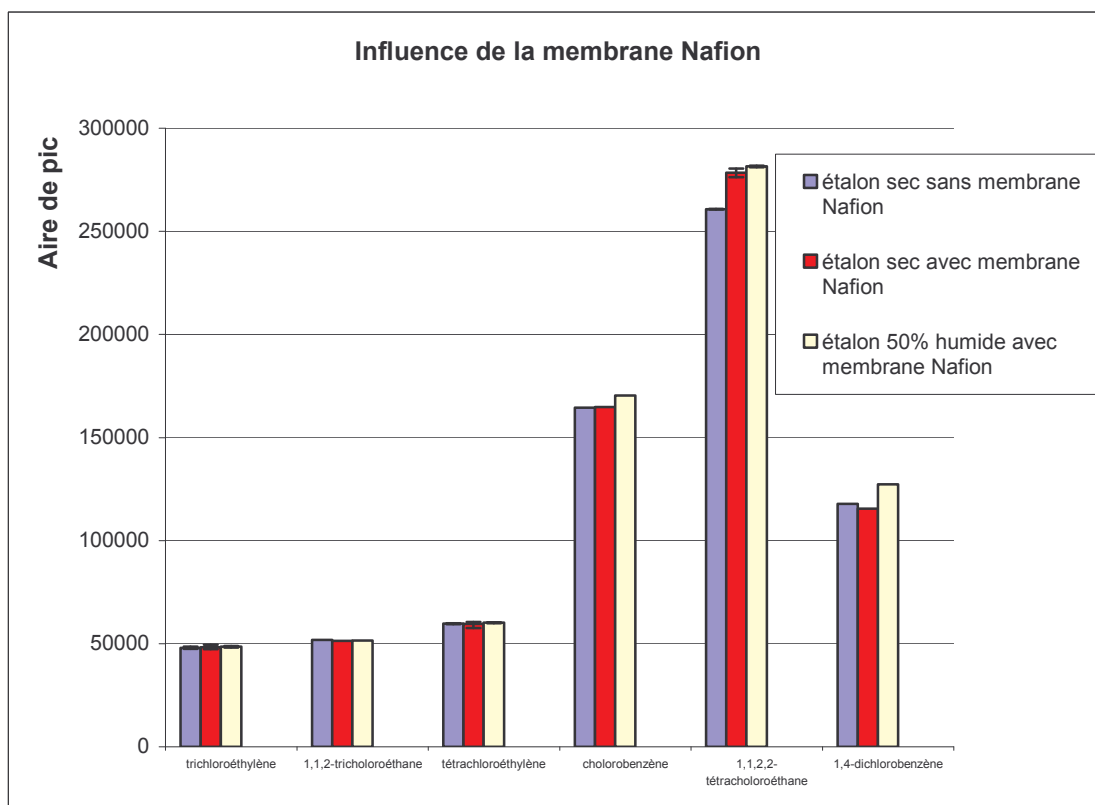
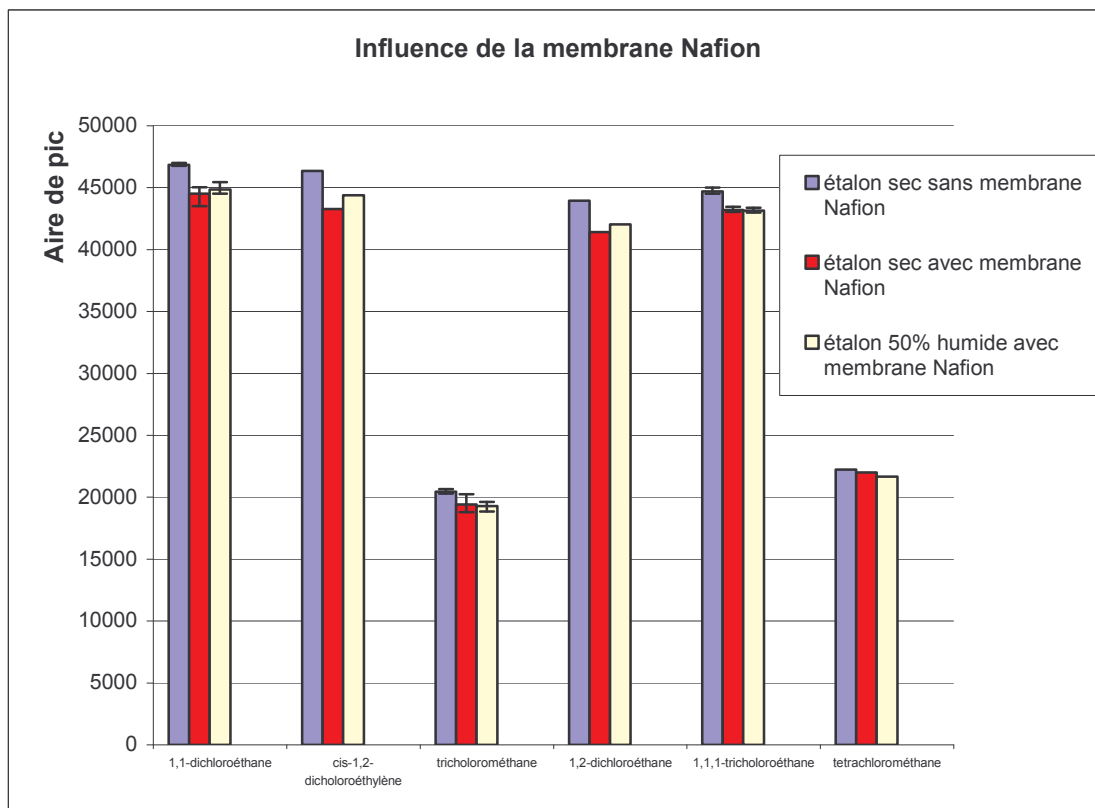
ANNEXE 7 : Influence de la température de thermodésorption (suite)

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



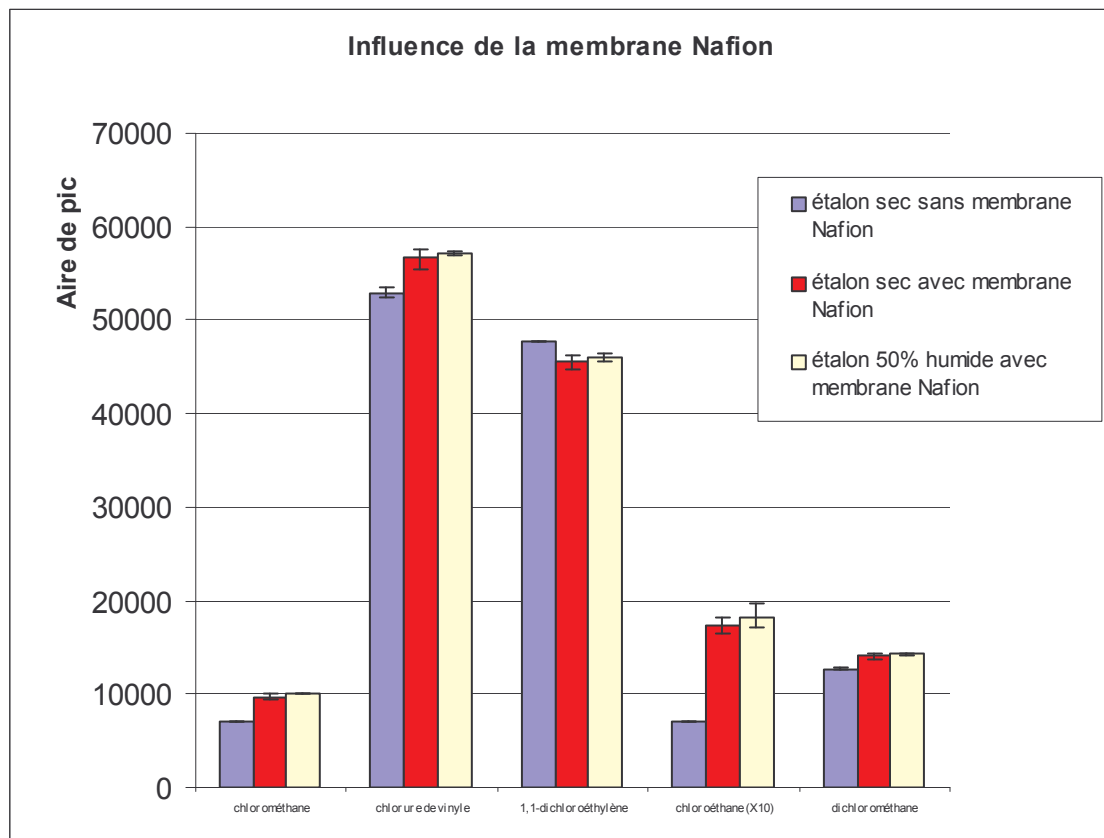
ANNEXE 8 : Influence de la membrane Nafion

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

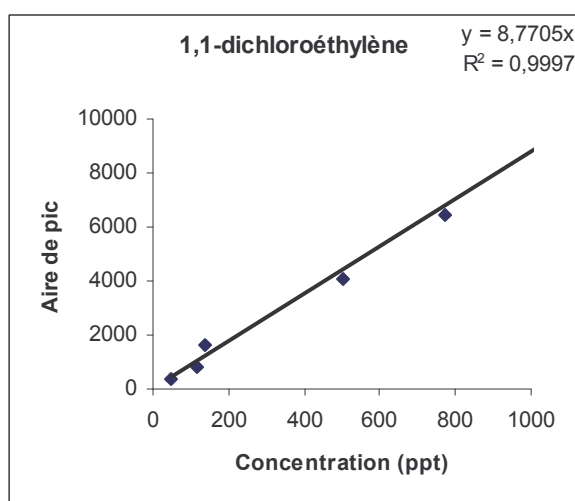
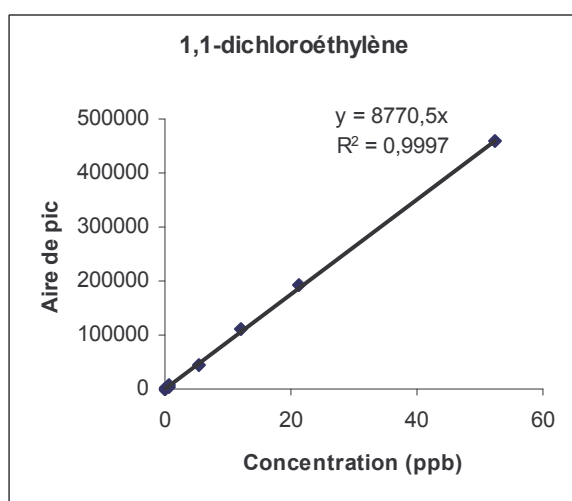
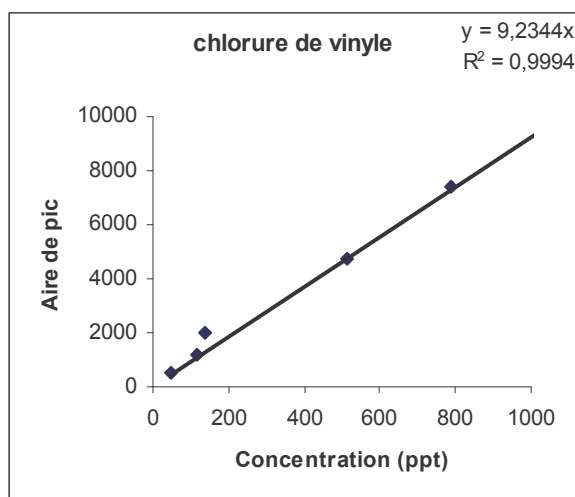
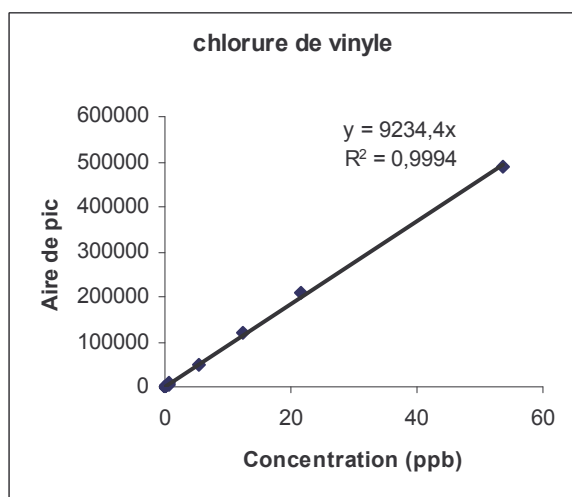
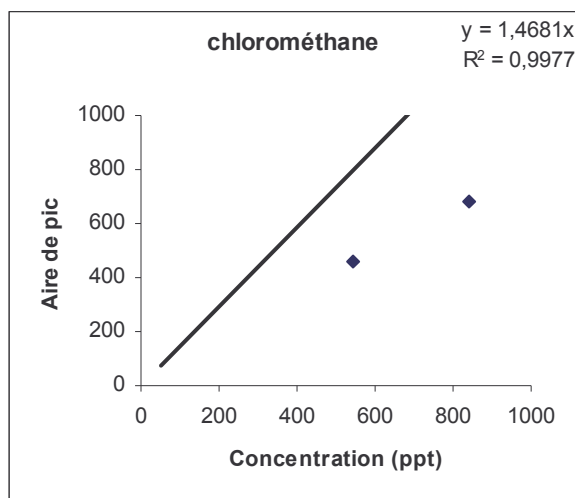
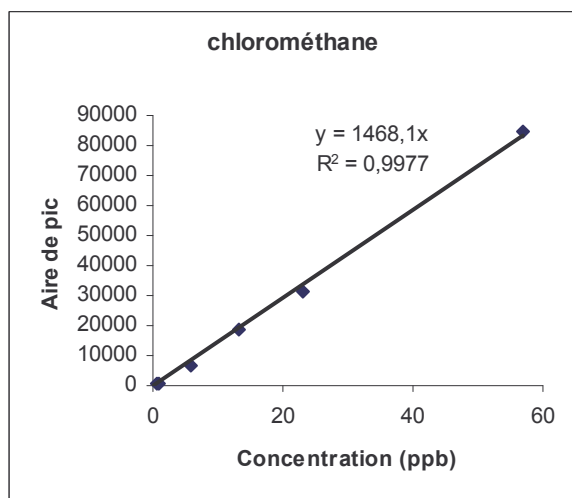


ANNEXE 8 : Influence de la membrane Nafion (suite)

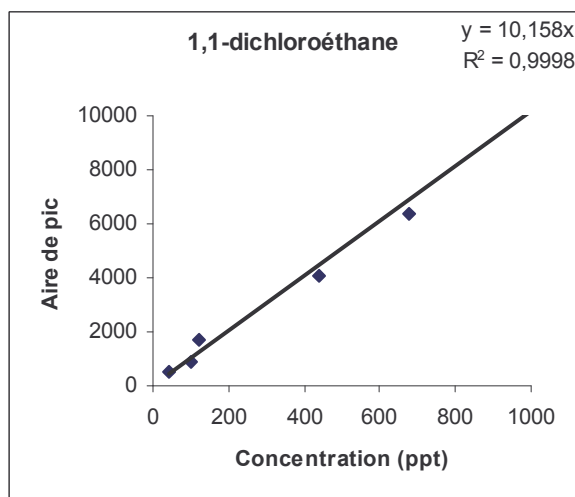
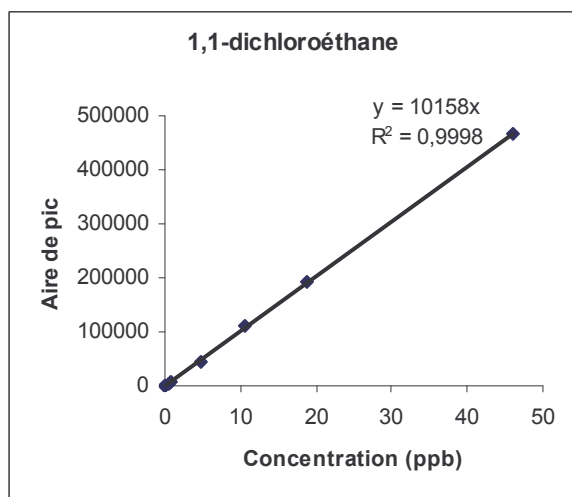
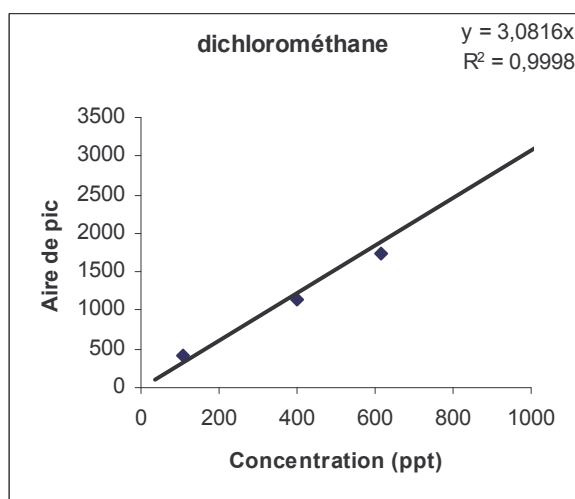
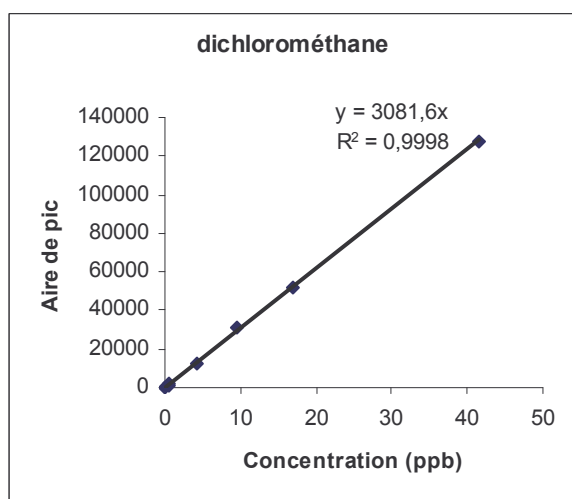
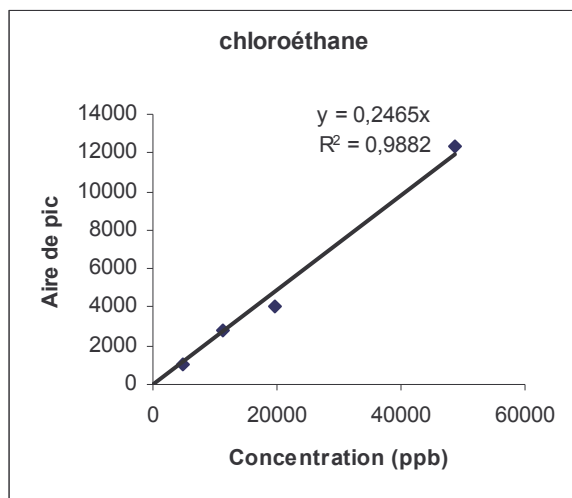
(Moyennes des 3 essais ; barres d'erreurs : valeurs min et max)



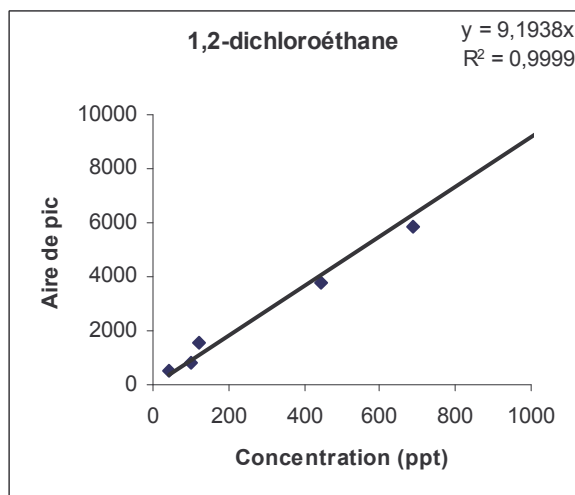
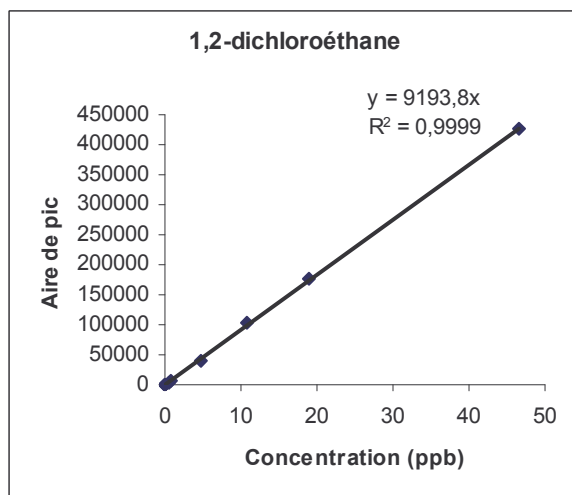
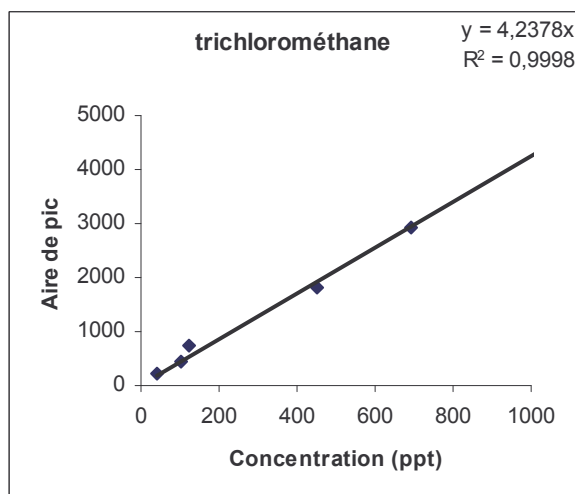
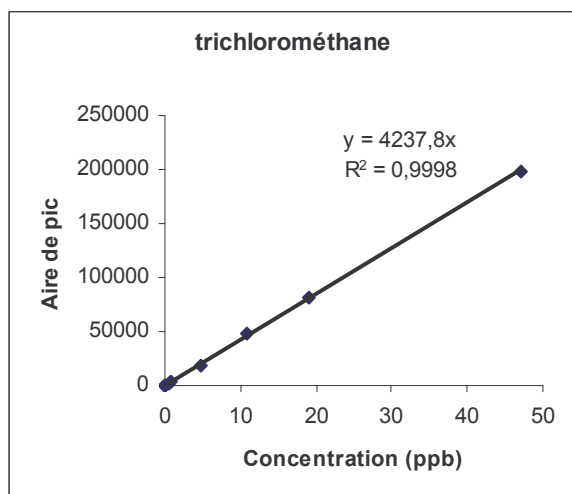
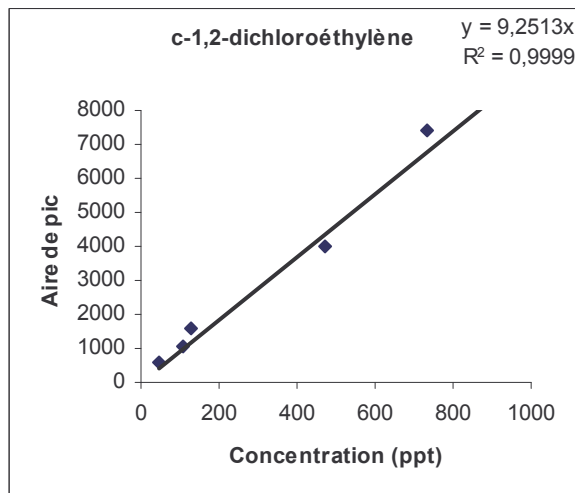
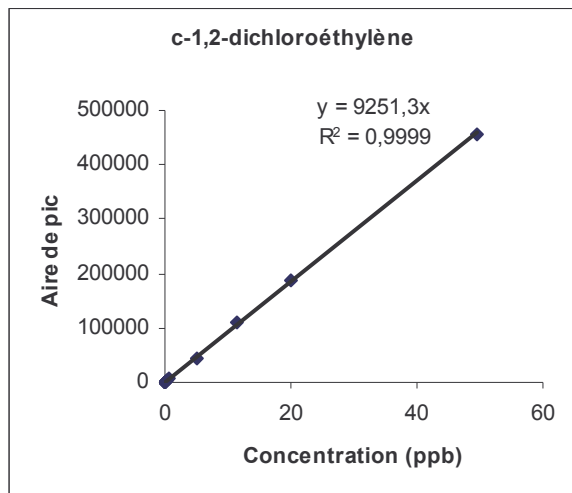
ANNEXE 9 : Tests de linéarité (2 graphes par composé : haute et basse teneur)



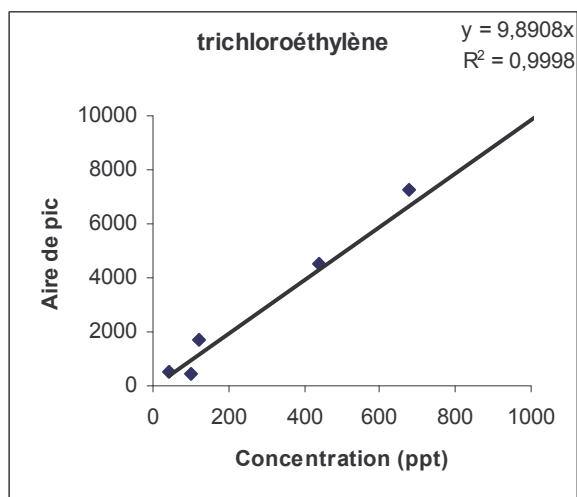
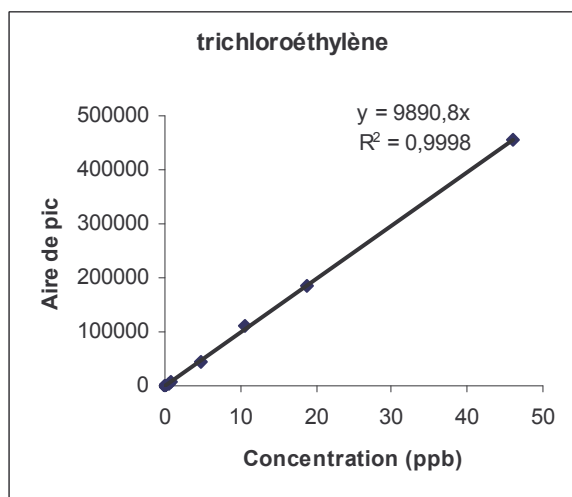
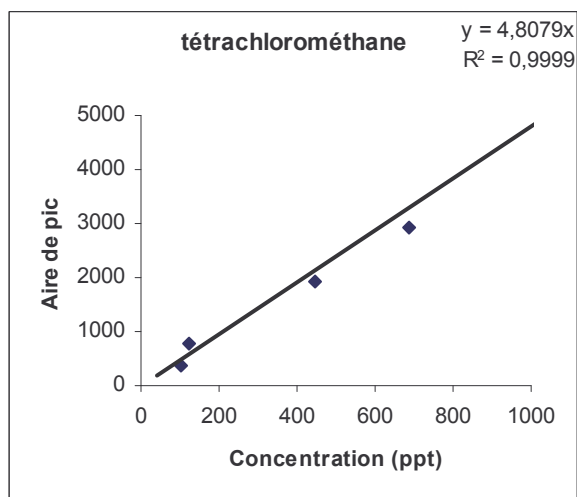
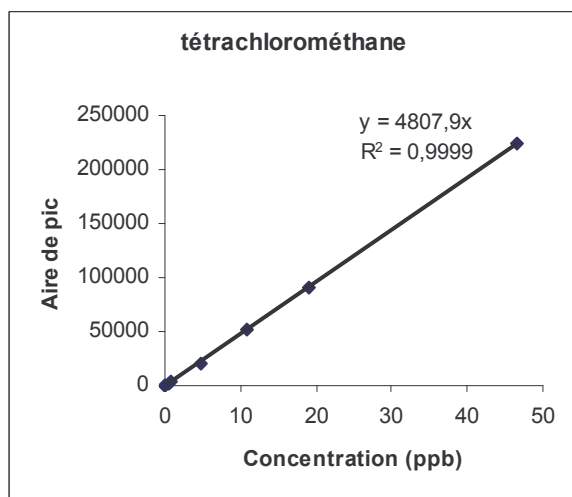
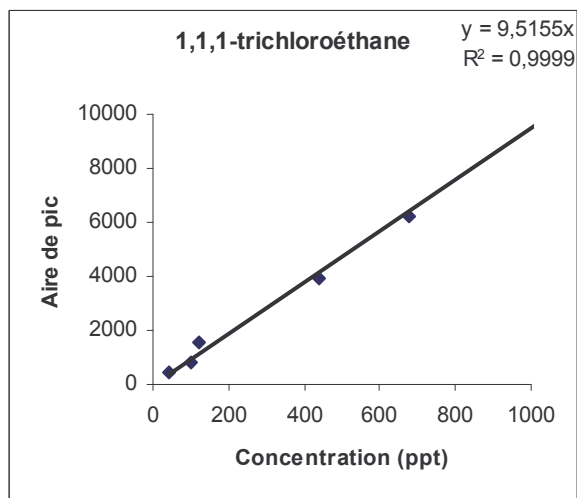
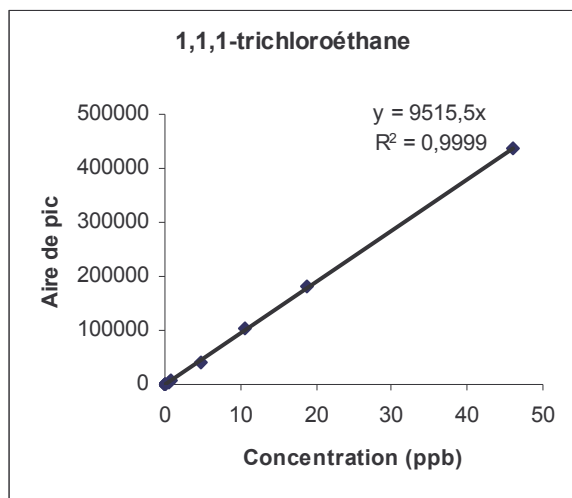
ANNEXE 9 : Tests de linéarité (2 graphes par composé : haute et basse teneur) (suite)



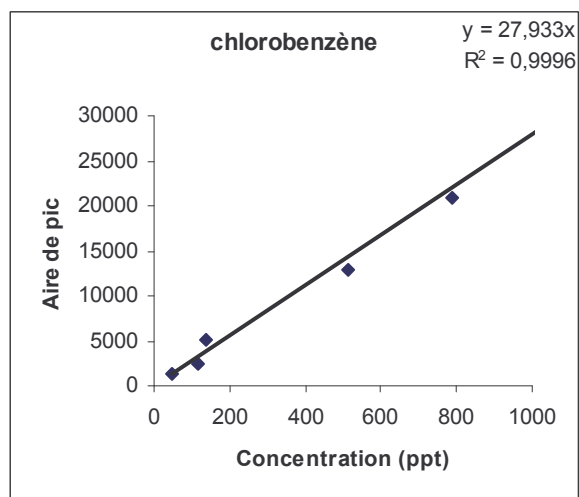
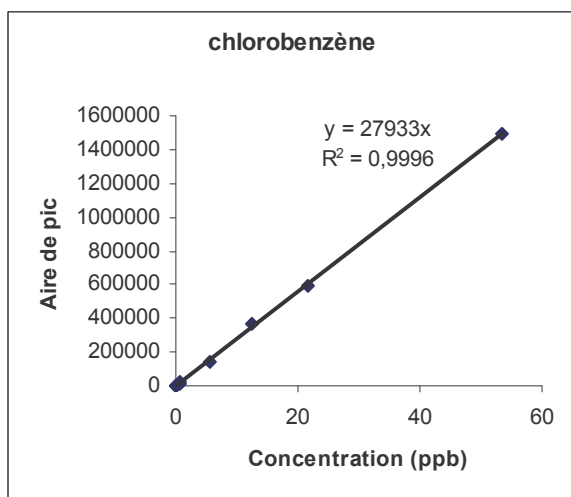
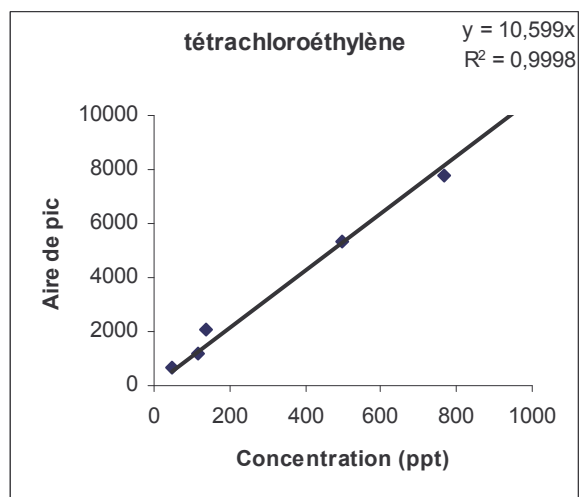
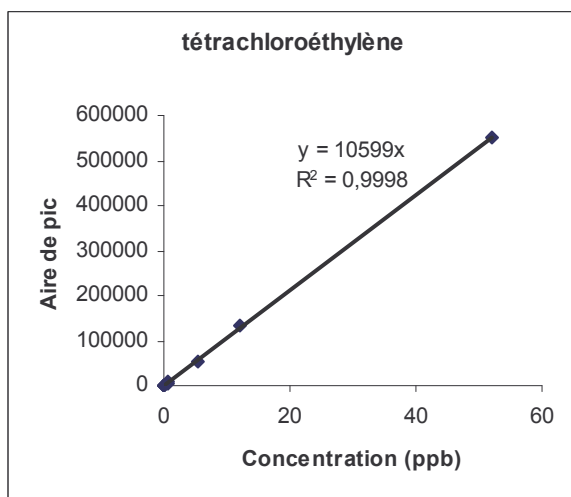
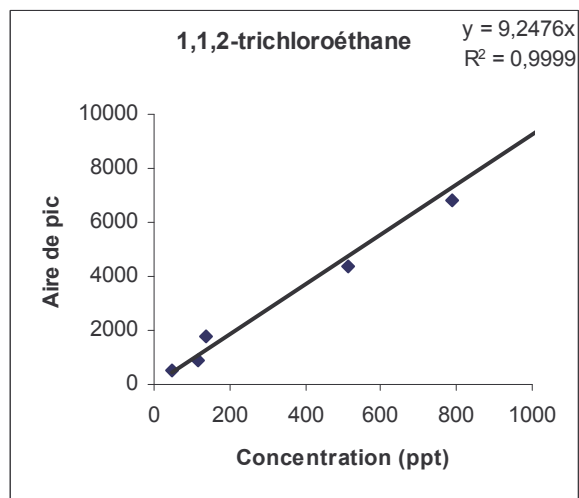
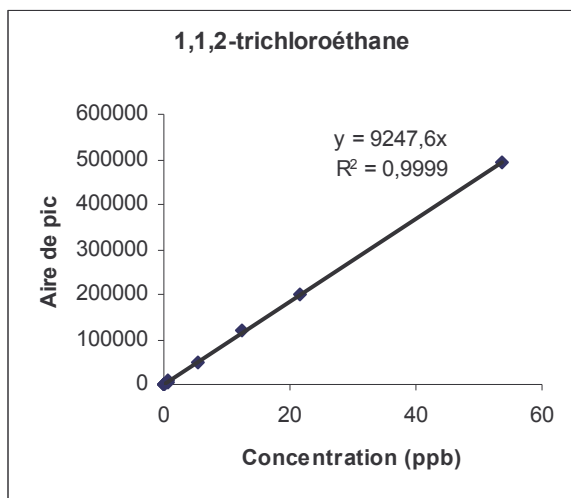
ANNEXE 9 : Tests de linéarité (2 graphes par composé : haute et basse teneur) (suite)

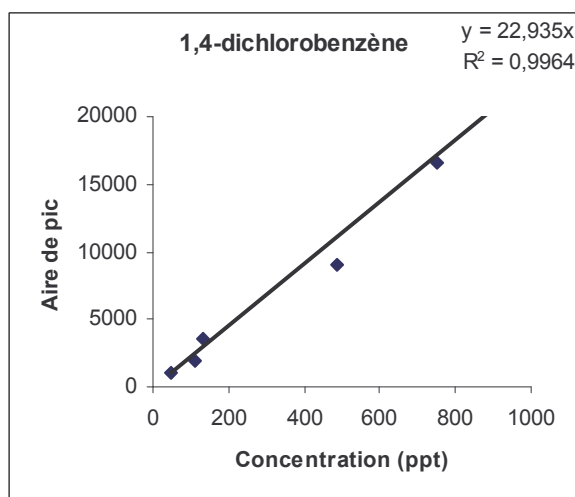
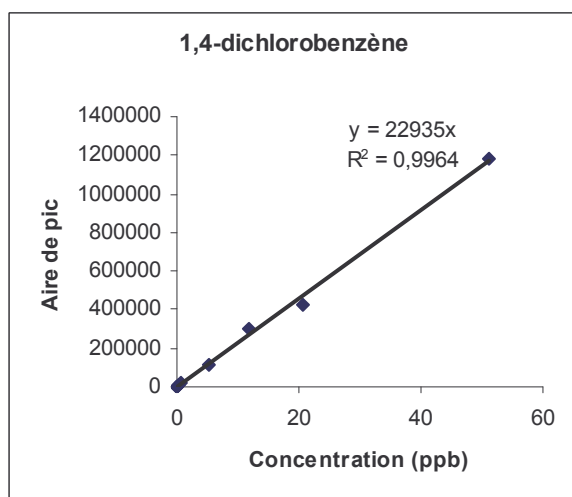
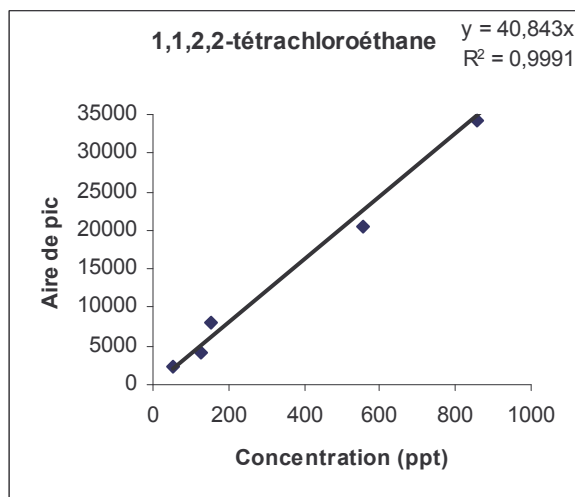
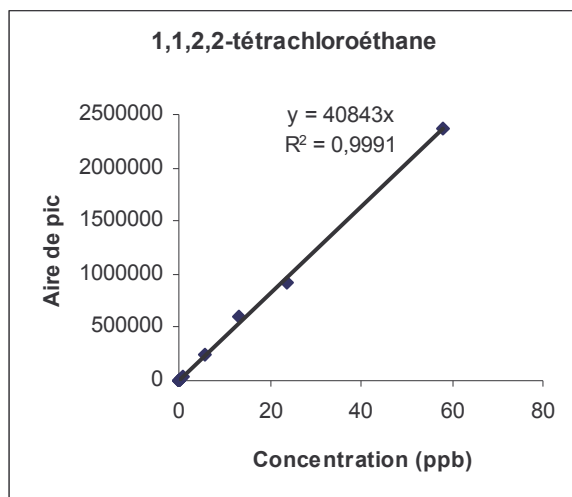


ANNEXE 9 : Tests de linéarité (2 graphes par composé : haute et basse teneur) (suite)

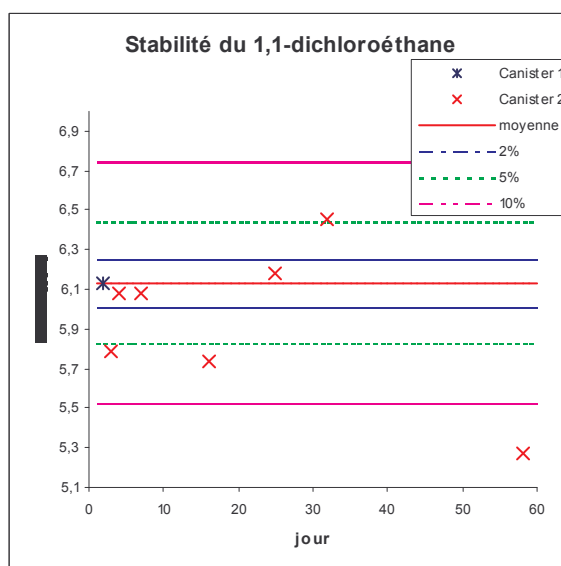
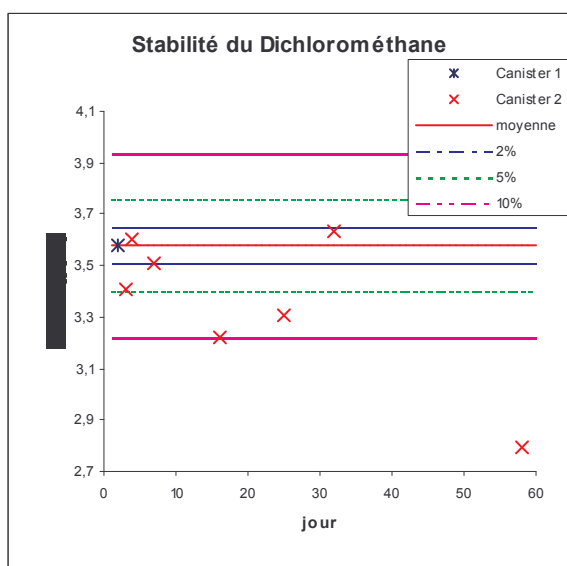
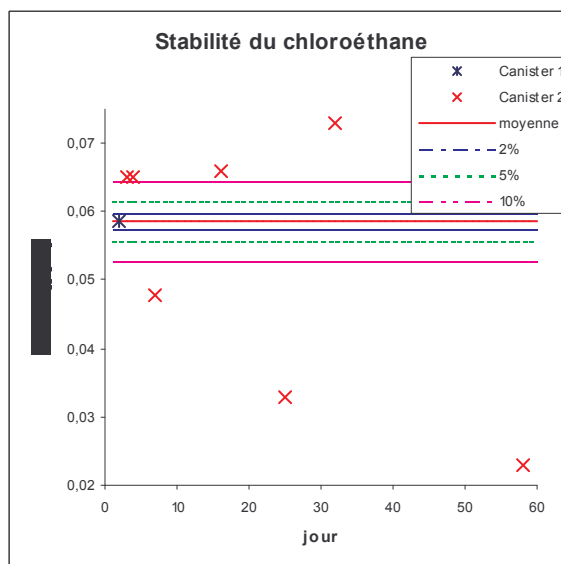
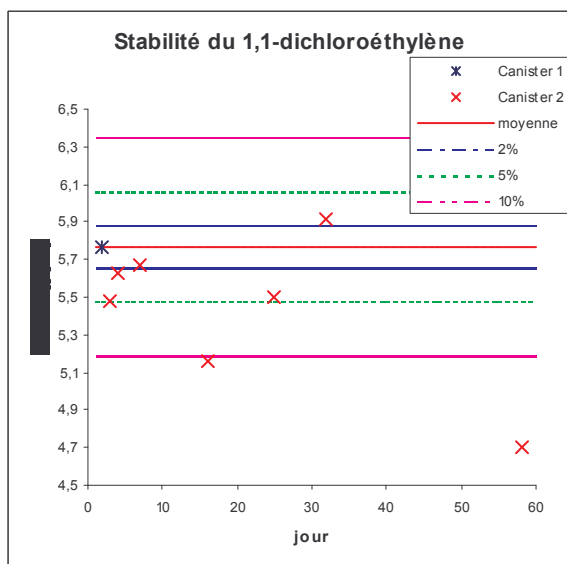
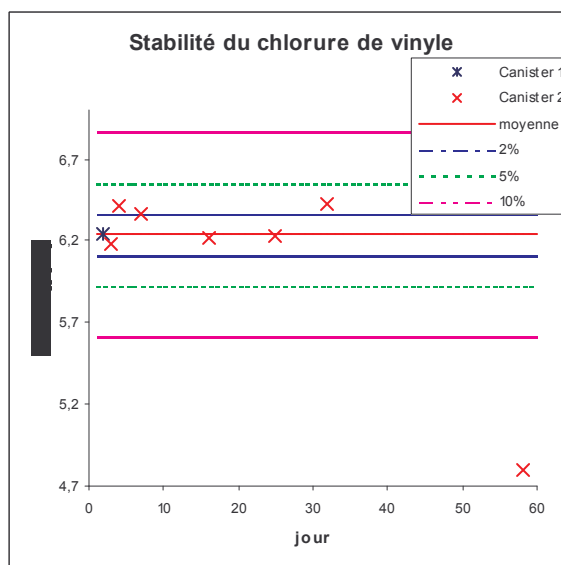
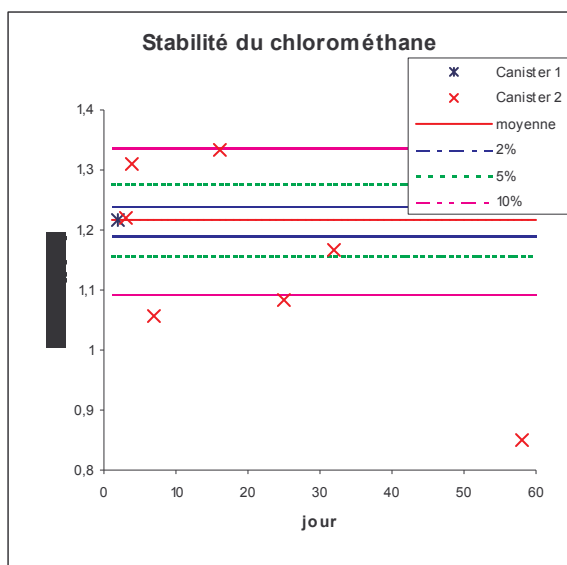


ANNEXE 9 : Tests de linéarité (2 graphes par composé : haute et basse teneur) (suite)

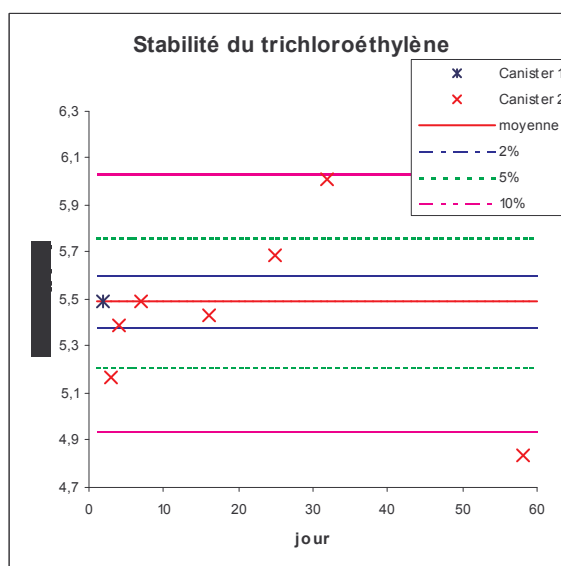
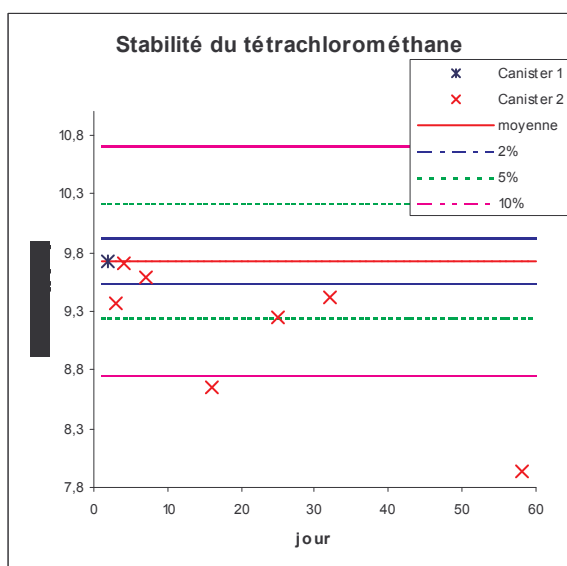
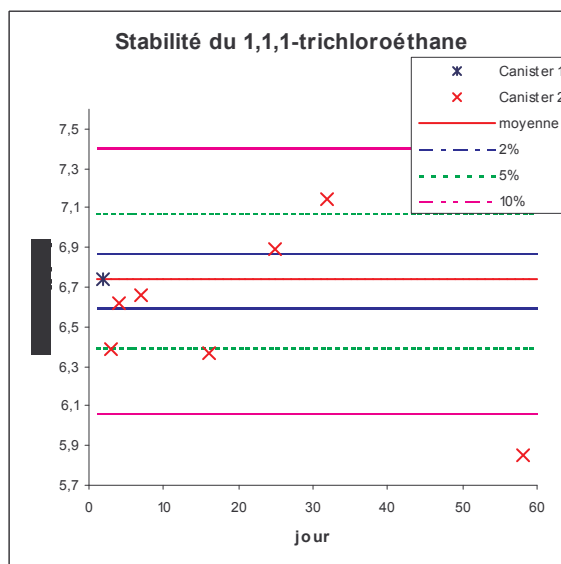
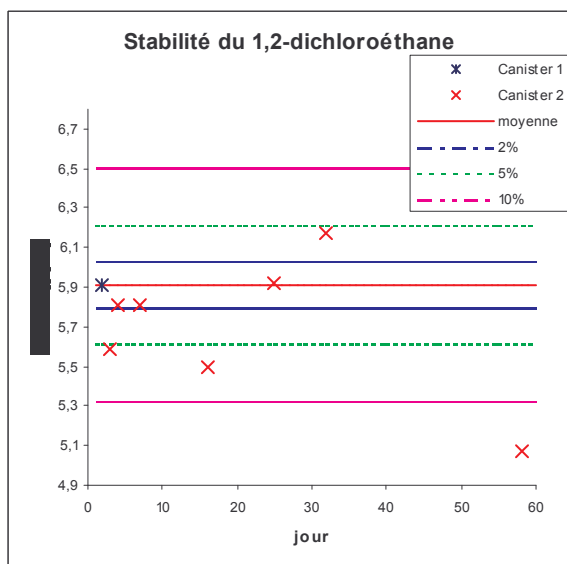
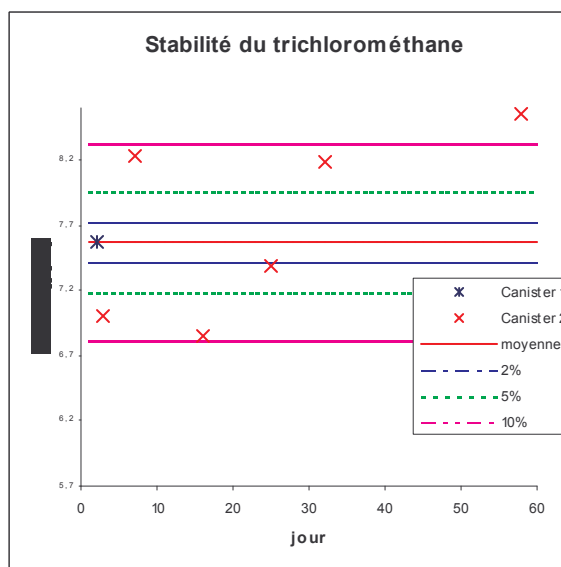
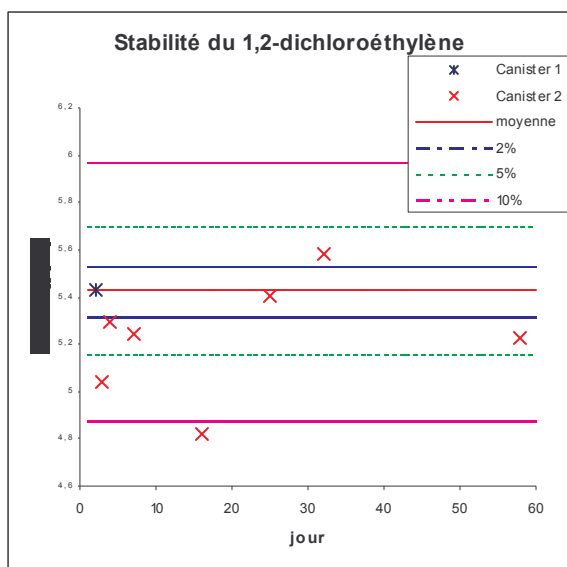


**ANNEXE 9 : Tests de linéarité (2 graphes par composé : haute et basse teneur)
(suite)**

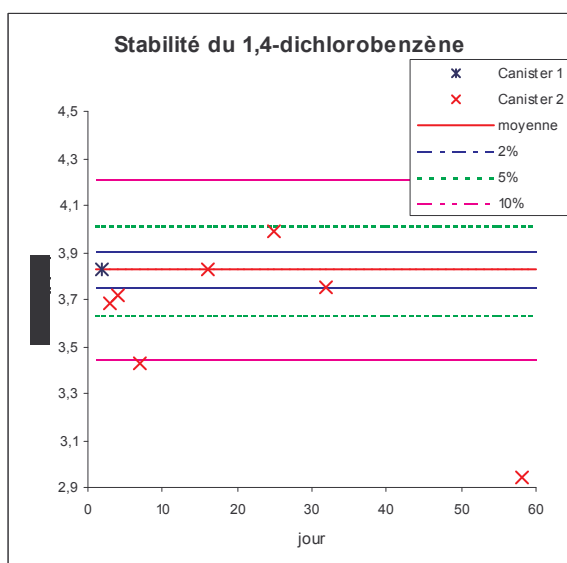
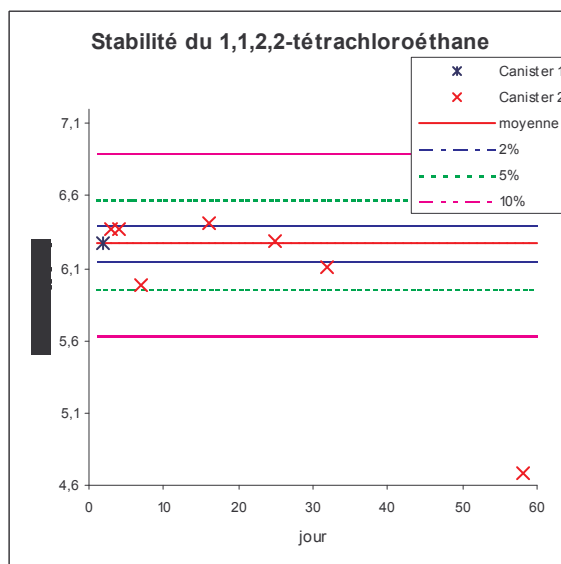
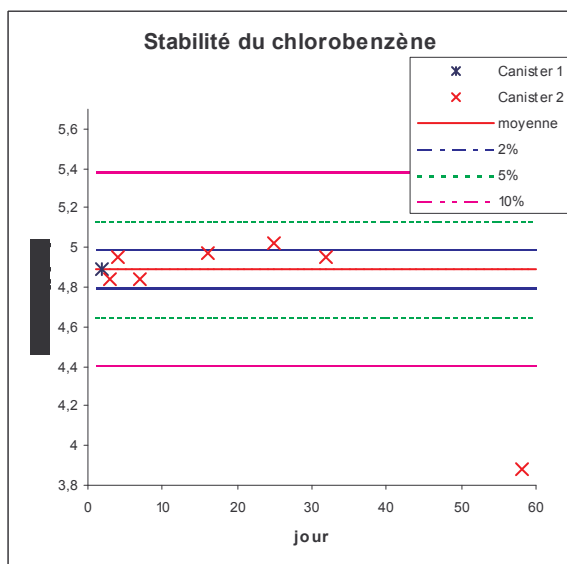
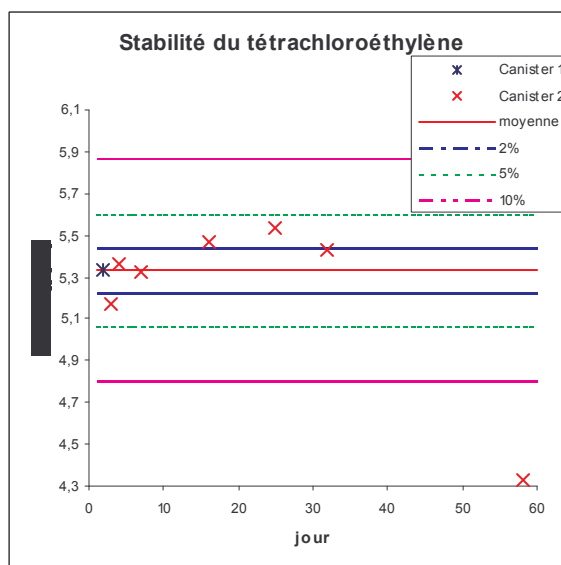
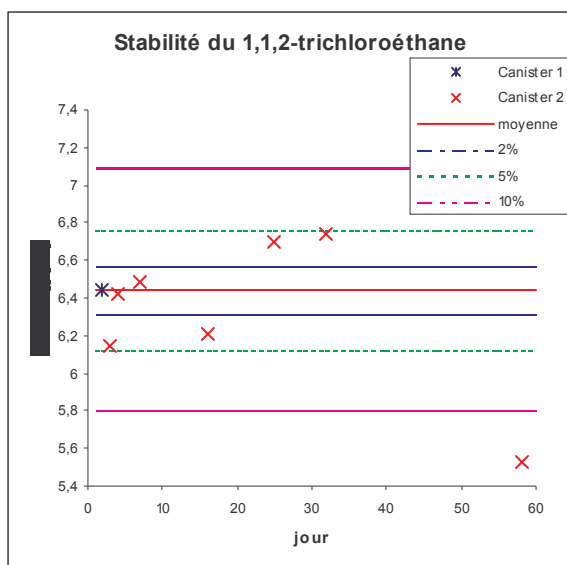
ANNEXE 10 : Stabilité des 17 composés chlorés dans un canister

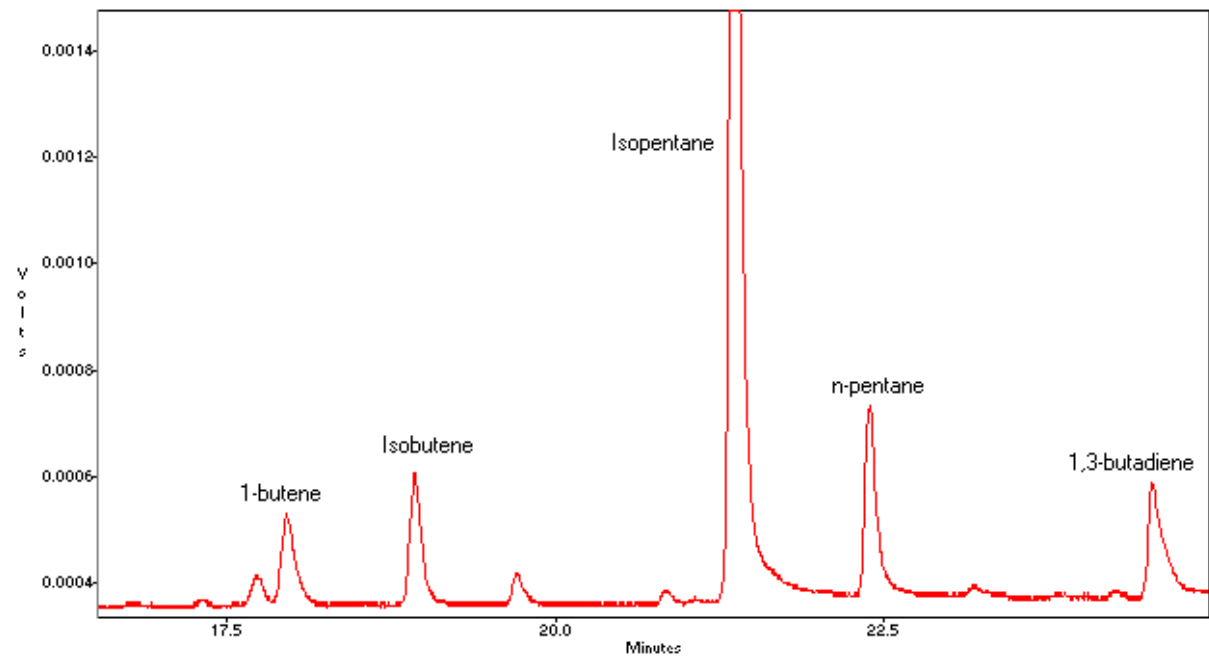
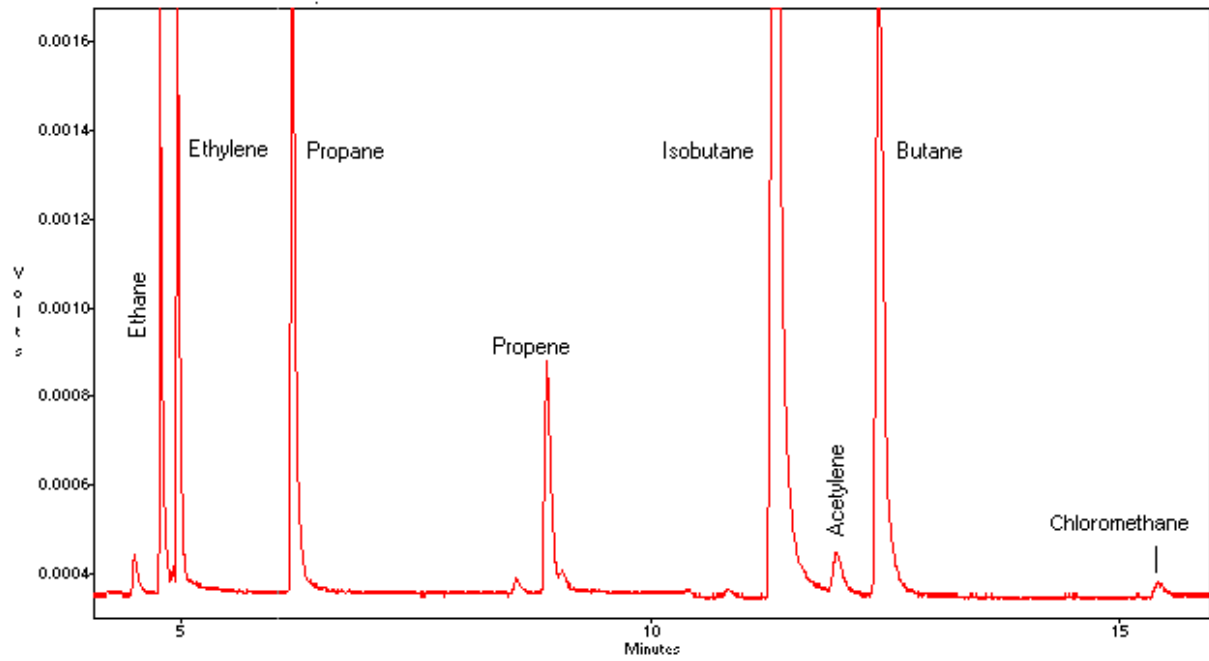


ANNEXE 10 : Stabilité des 17 composés chlorés dans un canister (suite)

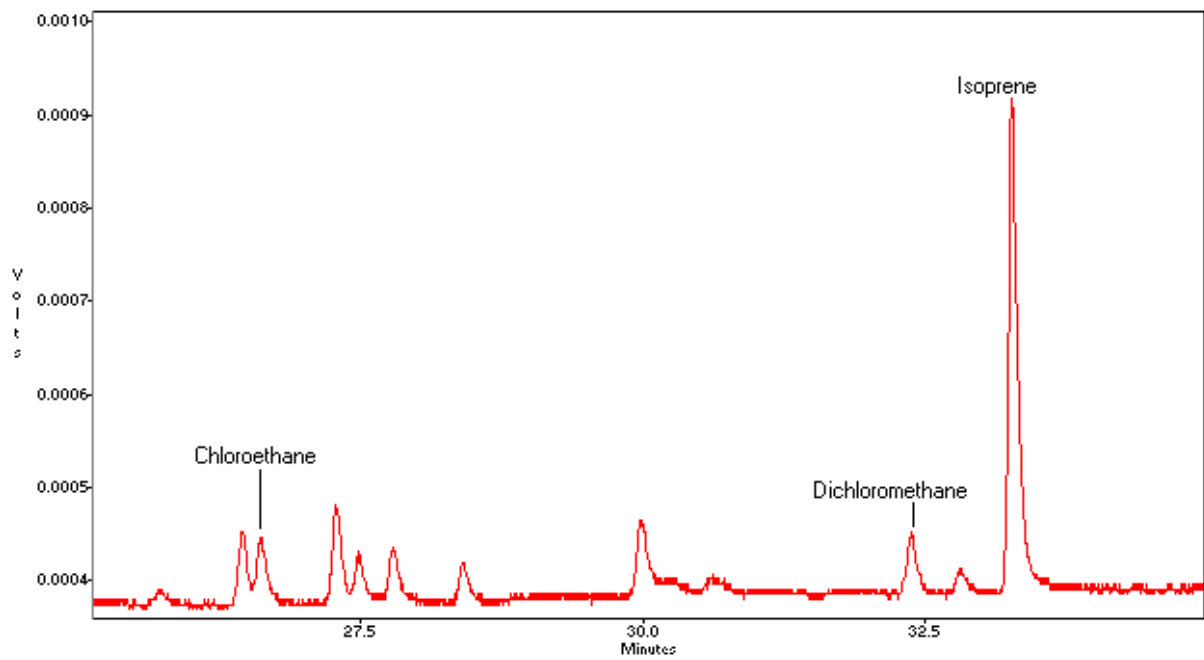


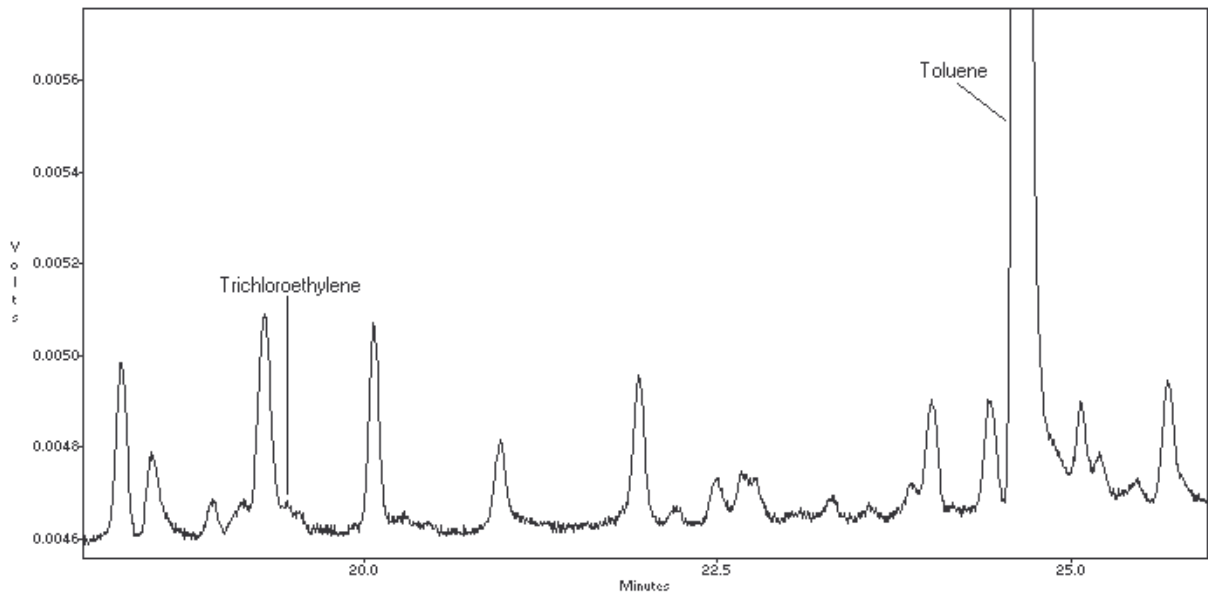
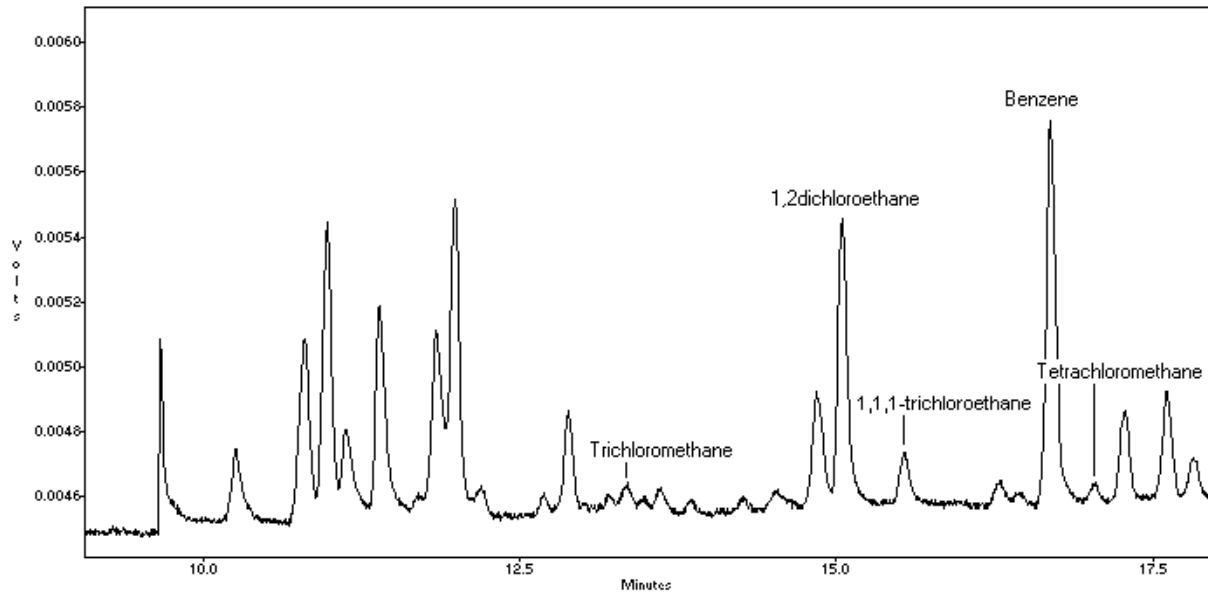
ANNEXE 10 : Stabilité des 17 composés chlorés dans un canister (suite)

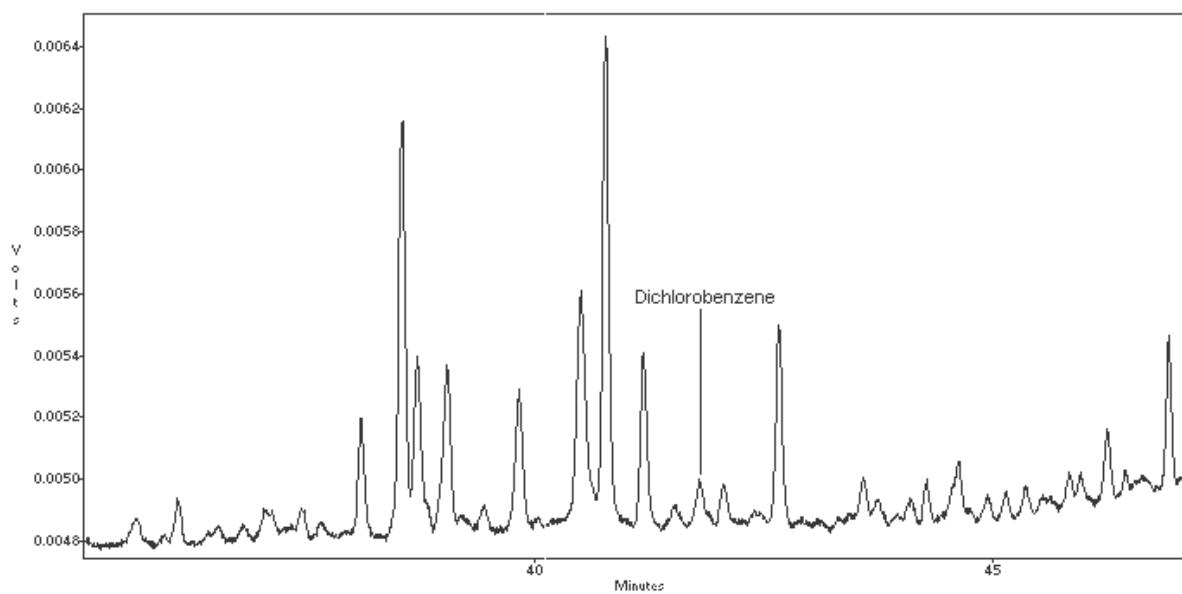
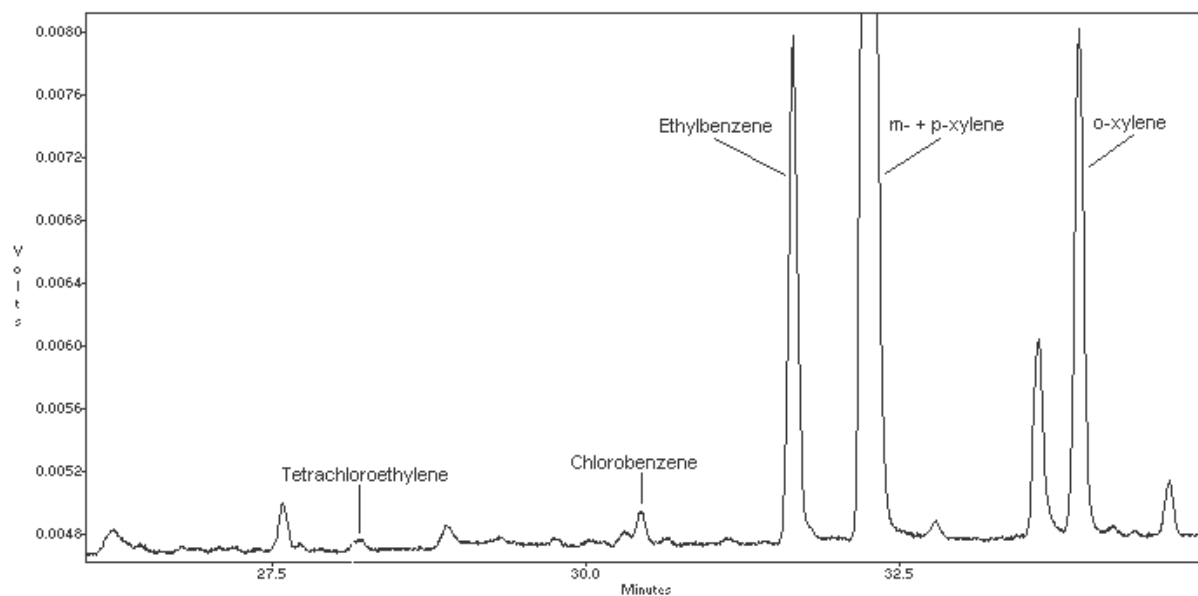


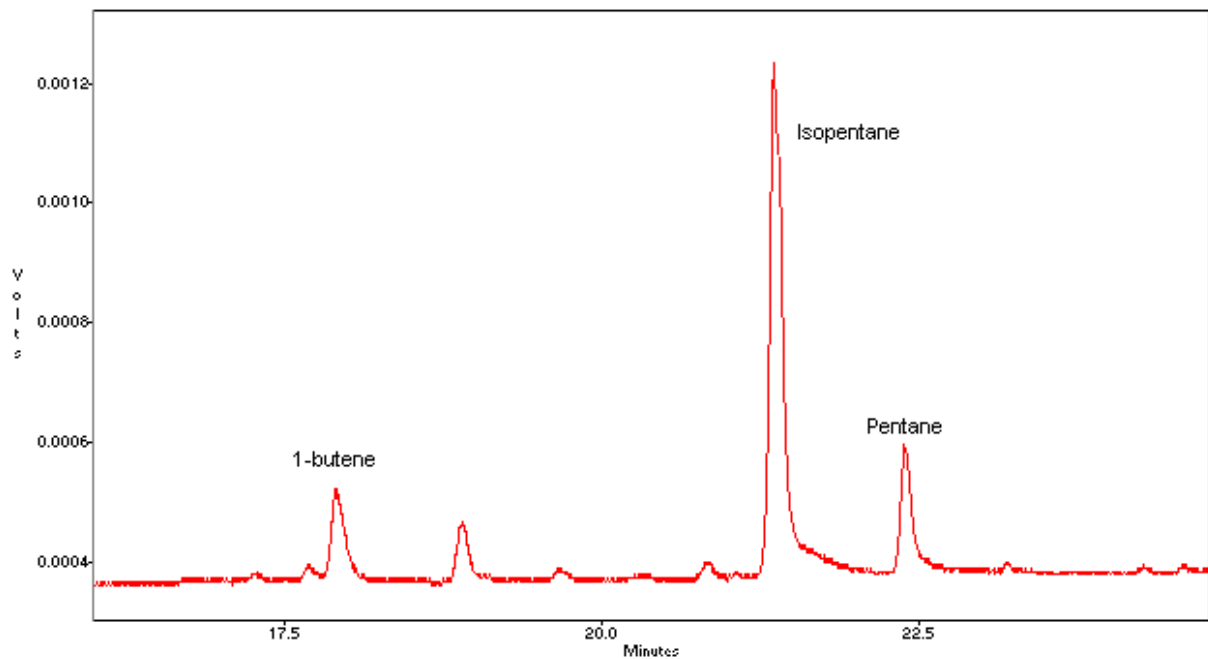
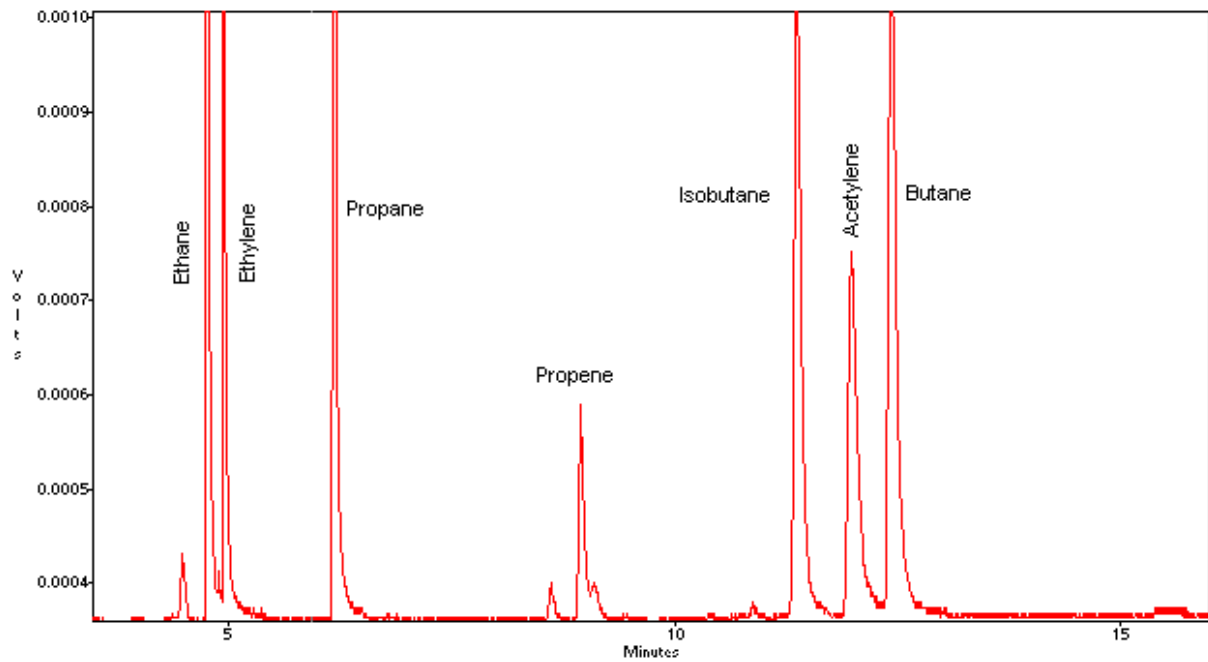
ANNEXE 11 : Chromatogrammes du prélèvement du canister RD sur colonne Plot Al₂O₃/KCl

**ANNEXE 11 : Chromatogrammes du prélèvement du canister RD sur colonne
Plot Al₂O₃/KCl (suite)**

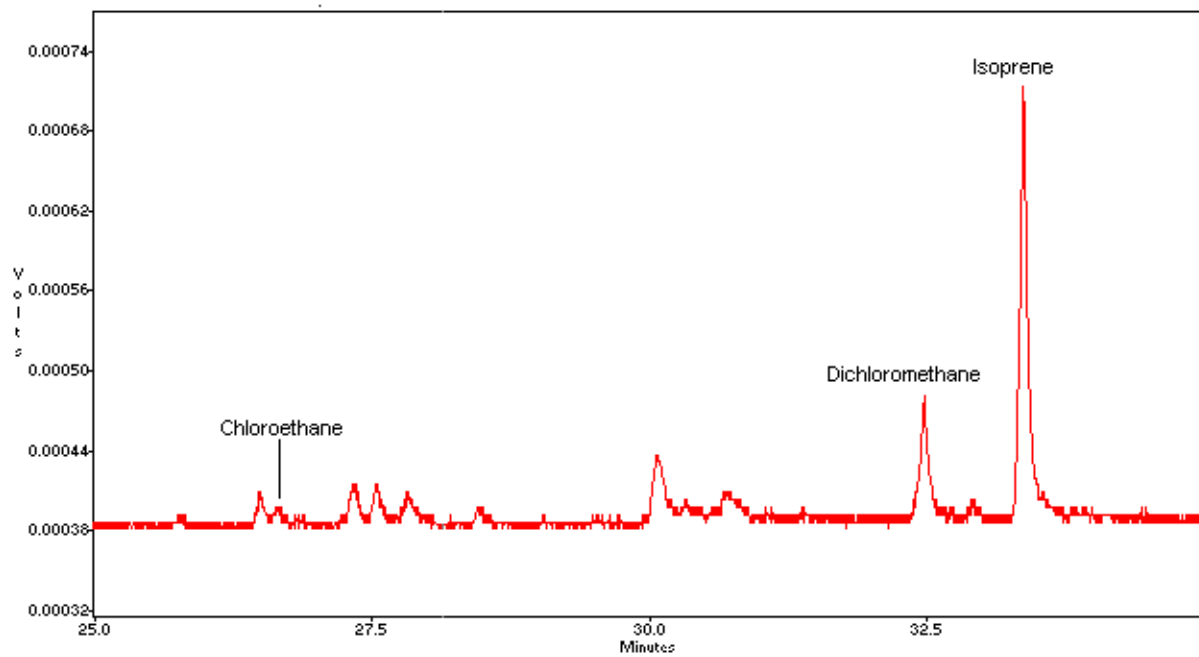


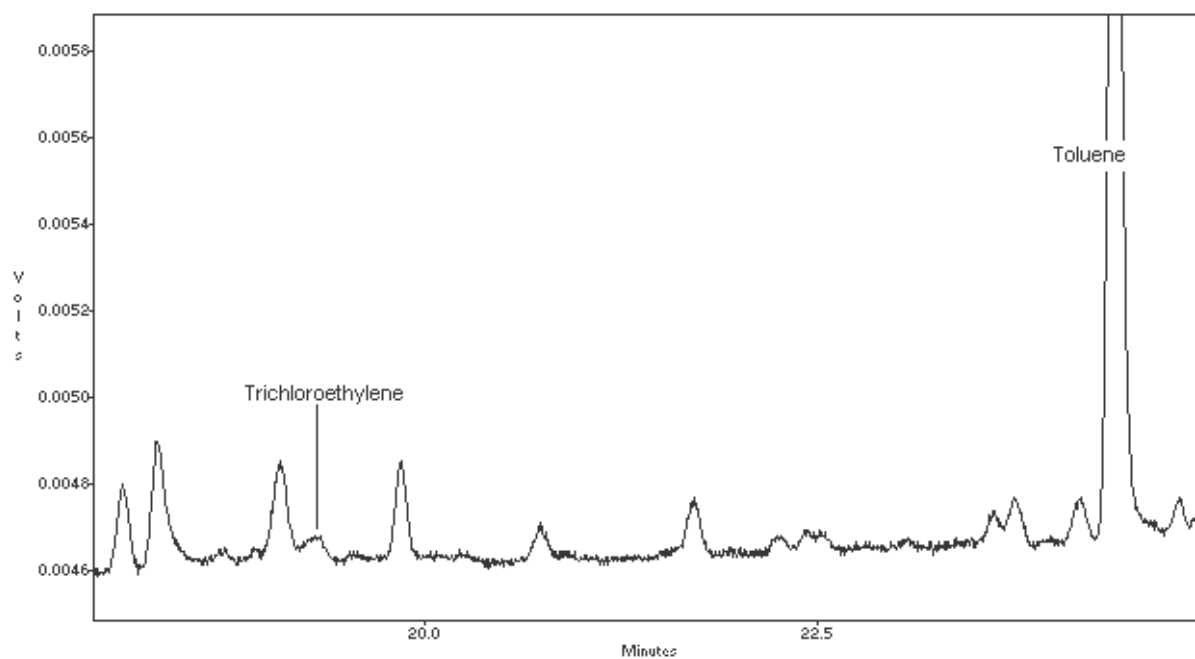
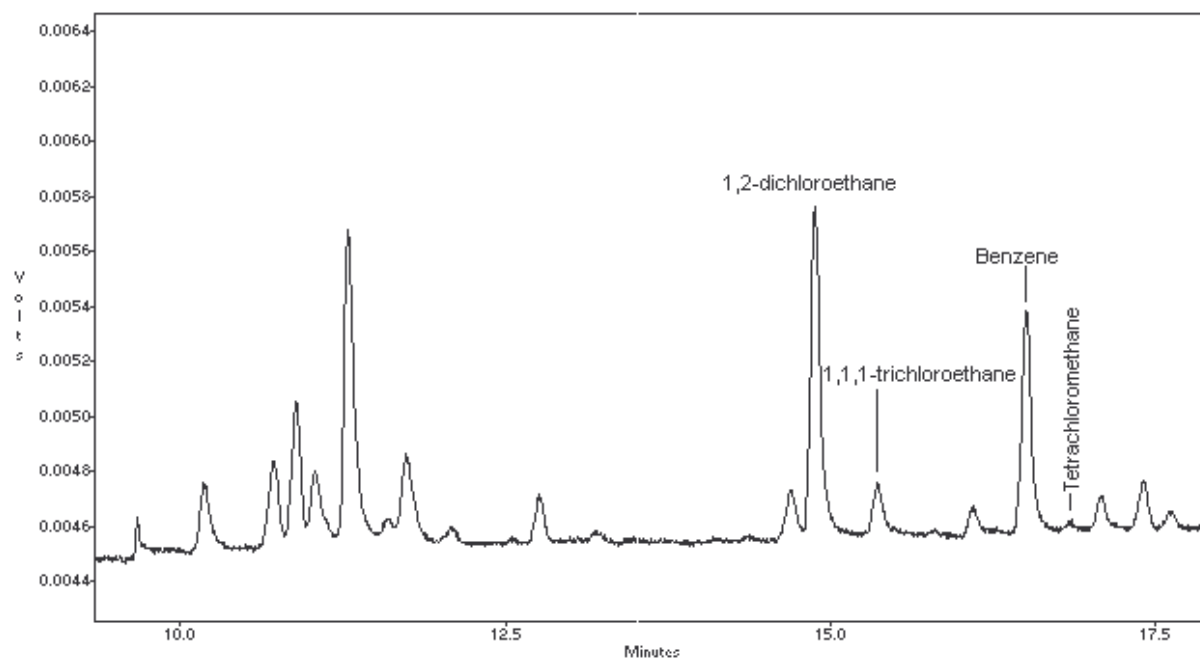
ANNEXE 11 : Chromatogrammes du prélèvement du canister RD sur colonne CP Sil 5 CB (suite)

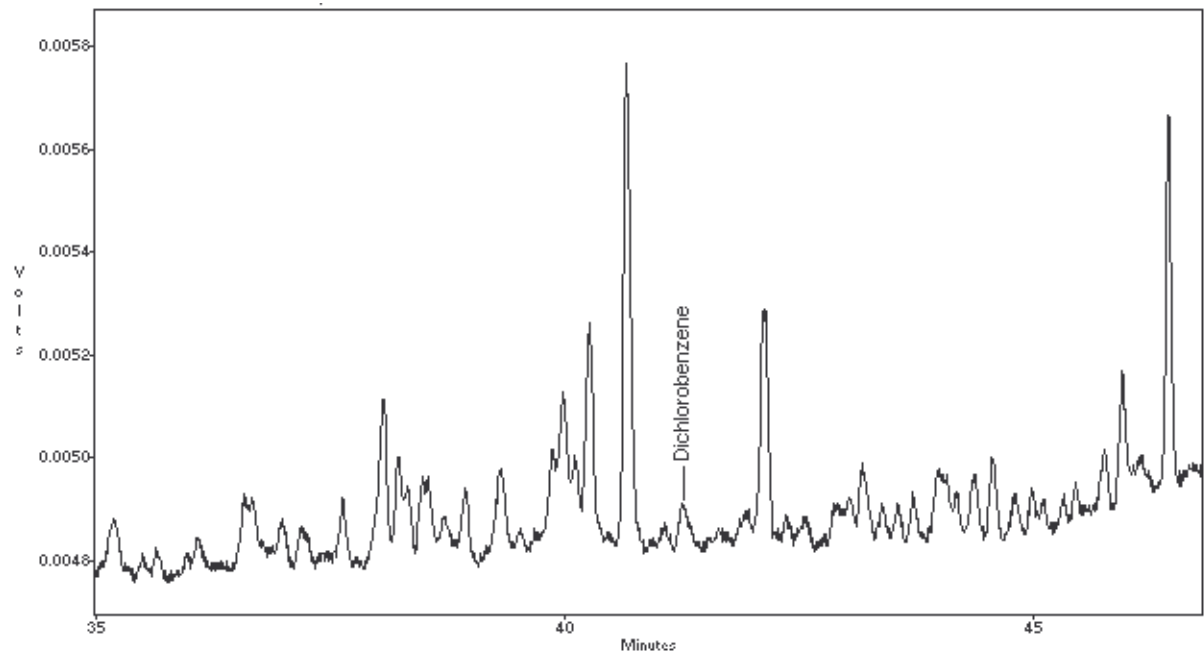
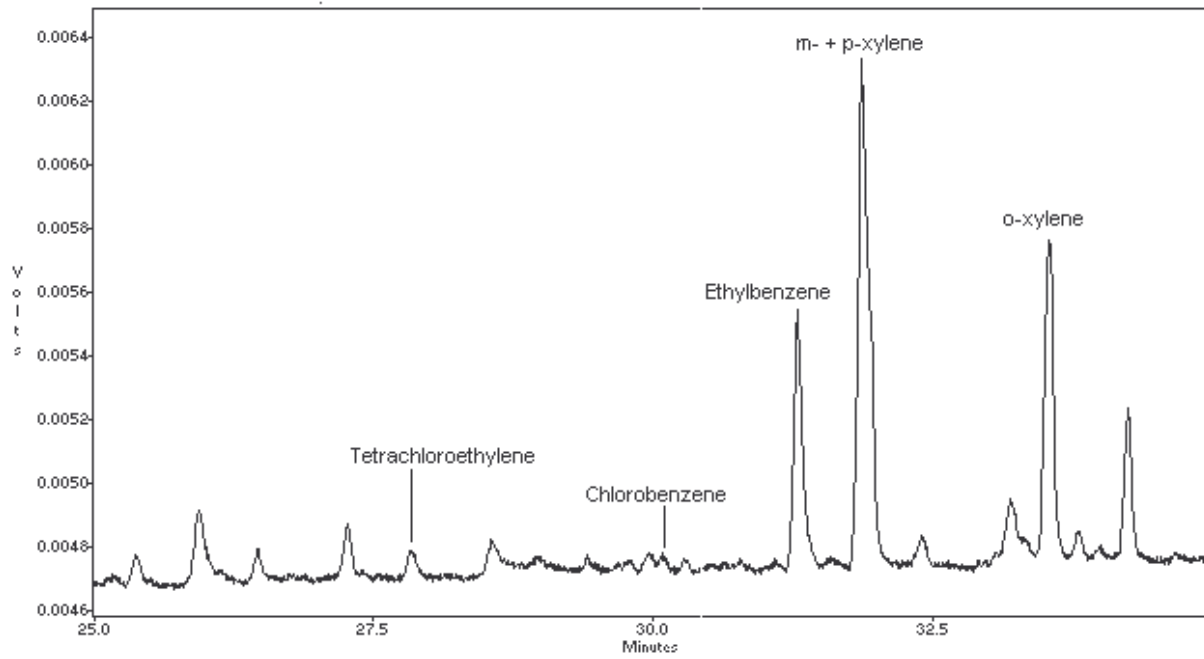
ANNEXE 11 : Chromatogrammes du prélèvement du canister RD sur colonne CP Sil 5 CB (suite)

ANNEXE 12 : Chromatogrammes du prélèvement du canister CHD sur colonne Plot Al₂O₃/KCl

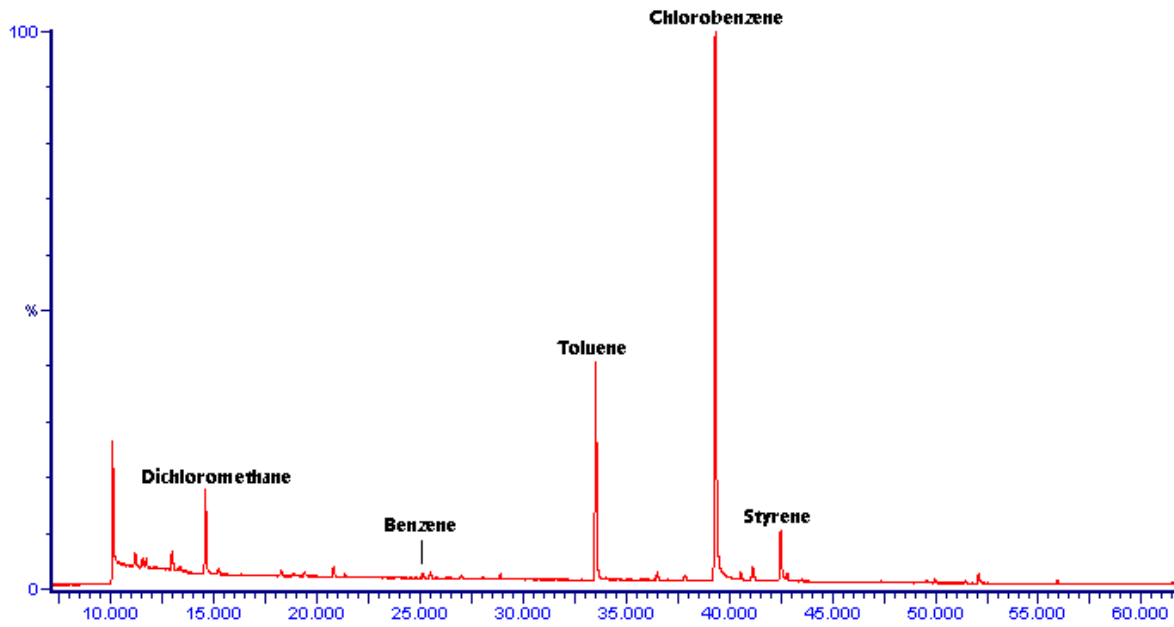
**ANNEXE 12 : Chromatogrammes du prélèvement du canister CHD sur colonne
Plot Al₂O₃/KCl (suite)**



ANNEXE 12 : Chromatogrammes du prélèvement du canister CHD sur colonne CP Sil 5 CB (suite)

ANNEXE 12 : Chromatogrammes du prélèvement du canister CHD sur colonne CP Sil 5 CB (suite)

ANNEXE 13 : Chromatogramme du prélèvement du canister PDC sur colonne CP Sil 5 CB (spectrométrie de masse)





Ecole d'Ingénieurs
Centre de Recherche

Mines de Douai

941, rue Charles Bourseul - BP 838 - 59508 DOUAI Cedex
Tél. 03 27 71 22 22 - Fax 03 27 71 25 25
mél : mines@ensm-douai.fr - <http://www.ensm-douai.fr>

Imprimé à l'Ecole des Mines de Douai - 59500 DOUAI