

Contrôle d'ambiances industrielles par chromatographie en phase gazeuse après extraction sur charbon actif ou dosage direct par microchromatographie

Extraction and analysis of industrial solvents and pollutants of the atmosphere, trapped in activated carbon or analysed by microchromatography

Jean CARRÉ*, Maria POPESCU**, Cristina BARBULEA***

Résumé

Nous avons étudié les conditions d'analyse de COV dans des atmosphères industrielles avec des mélanges pouvant contenir jusqu'à 29 COV (hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, esters, hydrocarbures halogénés, amines, alcools et autres composés oxygénés) à des teneurs pouvant aller jusqu'à 300 mg.m⁻³. Nous avons travaillé dans deux directions :

- l'analyse par chromatographie en phase gazeuse après piégeage sur charbon actif et extraction par sonication avec le sulfure de carbone ;
- l'analyse par microchromatographie portable.

La première technique donne une valeur moyenne sur 8 heures des concentrations de COV et la seconde fournit une valeur quasi instantanée.

Nous avons essayé d'optimiser les deux techniques et avons comparé les résultats obtenus avec ces deux techniques pour l'analyse de l'atmosphère d'ateliers de manipulation de COV divers en tenant compte des variations de concentration en fonction de l'emplacement dans l'atelier. Les résultats sont concordants et nous allons reprendre nos mesures avec plusieurs appareils portables différents capables de mesurer de plus faibles concentrations de COV.

Abstract

Our study deals with analysis conditions of VOCs in industrial atmospheres. Some of these mixtures may contain up to 29 VOCs (aromatic and aliphatic hydrocarbons, esters, halogenated hydrocarbons, amines, alcohols and other oxygenated compounds) with contents of up to 300 mg.m⁻³. We proceeded in two ways :

- gaseous phase chromatographic analysis after trapping in activated carbon and extraction by sonication with carbon disulfide ;
- analysis with a portable microchromatograph.

The first technique gives an average value over 8 hours of VOC concentrations and the second gives a almost instantaneous value. We tried to optimize the two techniques.

We developed operative conditions for an extraction and analysis method of 29 VOCs encountered in the working environment. The method was applied to the dosage of solvents trapped by GABIE badges, worn by workers during one day.

We introduced extraction coefficients taking into account all systematic errors.

We carried out a microchromatographic analysis after aspiration in tigh containers since microchromatographs can not be used in inflammable atmospheres.

We compared the results obtained with each of the two techniques when analysing the atmosphere of different workplaces in which a variety of VOCs are manipulated, taking into account the variations of VOC concentration in different parts of the workplace. The results obtained corroborate each other and we intend to carry out new measurements (with low concentrations of VOCs) using different microchromatographs.

* Maître de Conférences au Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement, UMR 5634 CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, 43, boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France.

** Professeur à l'Université Technique de Constructions de Bucarest, Laboratoire de Chimie des Polluants, 66, boulevard Pache Protopopescu, secteur 2, 73 236, Roumanie.

*** Assistante à l'Université Technique de Constructions de Bucarest (Thèse en cotutelle).

Introduction

Les solvants, en tant que polluants, sont inclus dans les composés organiques volatils (COV), c'est-à-dire des substances dont la tension de vapeur est suffisamment élevée (0,13 Pa à 0 °C) et qui ont une longévité et une réactivité suffisantes pour pouvoir participer à des réactions photo-chimiques dans l'atmosphère.

La définition de la qualité de l'atmosphère des ateliers, produisant et/ou utilisant des solvants, a d'abord été développée aux États-Unis, en 1970, par l'Occupational Safety and Health Act (OSHA), qui a introduit le concept de limites moyennes d'exposition (VLEME) pour le personnel sur son lieu de travail. Les consignes de travail en atmosphère polluée sont données dans les fiches toxicologiques de l'Institut national de recherche et de sécurité (INRS) [1] qui est en France l'organisme de référence dans le domaine.

Des méthodes d'analyse et de traitement de l'air pollué par des composés organiques volatils ont fait depuis l'objet de nombreuses préoccupations de recherches, surtout aux États-Unis, accélérées par le Clean Air Act de 1990, qui impose un contrôle sévère des atmosphères en milieu industriel.

On utilise surtout, dans le domaine de l'hygiène industrielle, la concentration des solvants par adsorption sur charbon actif et dosage par chromatographie après extraction [2-4]. Nous avons donc dans un premier temps employé cette technique, décrite dans la norme AFNOR NF X 43-252, 1991 [5] en optimisant les paramètres analytiques en rapport avec les performances du matériel utilisé, démarche qui nous a paru suffisamment originale pour être évoquée ici.

Nous avons, en parallèle, développé une analyse directe, quasi instantanée de l'atmosphère à l'aide d'un microchromatographe portable complémentaire de la technique de piégeage sur charbon actif qui donne une concentration moyenne intégrée sur 8 heures.

Nous avons travaillé sur un cas réel de contrôle de l'atmosphère des ateliers d'une entreprise de conditionnement de produits chimiques en « ciblant » 29 solvants préalablement identifiés par couplage GC/MS après adsorption sur charbon actif.

Ce domaine d'étude est large puisque la température d'ébullition de ces produits est comprise entre 34,5 et 196,7 °C.

Piégeage sur charbon actif et dosage par chromatographie en phase gazeuse : mode opératoire

Piégeage et extraction des solvants

Le piégeage des solvants pour contrôle de la qualité de l'atmosphère a été fait sur charbon actif

par le port par les ouvriers pendant leur journée de travail (8 heures d'exposition) de badges GABIE (Gaz Adsorbant Badges for Individual Exposure). Les badges GABIE utilisés ont été conçus et développés par l'INRS et sont commercialisés par Arelco. Ils répondent aux critères de la norme européenne EN 838 avec des performances garanties.

L'échantillonnage passif employé fait appel au transfert de matière par diffusion naturelle entre l'air et la matrice adsorbante, selon des débits spécifiques propres aux substances et à la géométrie de l'appareil utilisé. Les badges GABIE de forme cylindrique (diamètre : 55 mm, épaisseur : 15 mm) sont remplis par 500 mg de charbon actif recouvert par une grille de diffusion. Les coefficients de diffusion varient avec le produit et sont donnés dans le tableau 1, p. 275. Les vitesses de diffusion des polluants dans le badge sont obtenues à partir du coefficient de diffusion par application de la loi de Fick. Les volumes d'air échantillonnés dépendant du temps d'échantillonnage (volume = vitesse x temps), nous avons préféré reporter dans le tableau 1 les coefficients de diffusion.

Ces badges sont ensuite conservés en boîtes étanches au congélateur. Le charbon actif est récupéré mécaniquement et l'extraction est effectuée par 10 minutes de sonication en tube étanche avec CS₂, solvant recommandé par la norme AFNOR NF X 43-252, 1991. C'est un solvant toxique et inflammable mais il convient parfaitement à l'analyse de COV pour plusieurs raisons : sa réponse au détecteur chromatographique utilisé à ionisation de flamme (Flame Ionisation Detector, FID) est très faible, ce qui est bénéfique pour la sensibilité de la méthode, il n'interfère pas avec les composants analysés et sa molécule est d'une petite taille, facilement adsorbée et pénétrant dans les pores de charbon, faisant ainsi dissoudre les polluants.

Faisant appel à l'étalonnage interne (voir ci-dessous), nous avons ajouté du dodécane à la totalité de la solution de CS₂ utilisée, à une concentration d'environ 100 ppm.

Dosage par chromatographie en phase gazeuse

Nous avons utilisé un chromatographe DANI 5020, équipé d'un détecteur FID, d'un injecteur PTV (Programmed Temperature Vaporizer, injecteur à programmation de température) avec une colonne capillaire de type Heliflex, (L = 30 m, Ø = 0,25 mm, phase stationnaire DB1 avec épaisseur de film de 0,2 µm).

Les résultats ont été acquis et exploités avec le système Apex Chromatography Workstation. Le gaz vecteur utilisé est l'azote Air Liquide N50 purifié par passage dans un montage Anoxy-Cil, et son débit dans la colonne a été déterminé en injectant du méthane. Nous avons optimisé les conditions opératoires pour l'injection de 0,3 µl de solution à doser et un rapport de split de 10 (indispensable avec une colonne capillaire), en programmant des montées en

Tableau 1.
Caractéristiques de la méthode.
Characteristics of the method.

	Coefficient diffusion (cm ³ .s ⁻¹)	Débit échantillon. (cm ³ .min ⁻¹)	Limite de détection* (ppm)	Rendement extraction (%)	R ² étalonnage
Éthanol	0,1182	45,2**	2,00	50	0,99
Acétonitrile	0,127	53,9**	2,00	73	0,99
Acétone	0,1093	47,0	1,00	85	0,99
Isopropanol	***		1,30	64	0,99
Éther éthylique	0,0924	40,5**	1,80	102	0,99
Dichlorométhane	0,1099	42,4	3,30	95	0,99
Méthyléthylcétone	0,0943	41,8	14,00	99	0,99
Acétate d'éthyle	0,0892	39,1	6,40	107	0,99
Tétrahydrofurane	***		2,20	107	0,99
Dichloroéthane	****		2,20	105	0,99
Trichloroéthane	0,0852	34,4	2,00	113	0,99
Benzène	0,0933	43,9	2,30	108	0,99
Acétate d'isopropyle	0,0797	34,2	1,40	106	0,99
Butanol	0,0874	44,0	2,20	69	0,97
Trichloroéthylène	0,0872	37,8	8,00	112	0,99
Heptane	***		2,80	115	0,99
Méthyl-cyclohexane	****		2,30	117	0,99
Toluène	0,0826	35,7	3,00	110	0,99
Tétrachloroéthylène	0,0785	37,8	34,80	111	0,99
Acétate n-butyle	0,0721	32,5	1,40	105	0,99
Monochlorobenzène	***		1,00	104	0,99
Xylène (p)	0,0747	33,8	0,75	109	0,99
Cyclohexanone	****		0,75	95	0,99
Styrène	0,0763	33,9	0,40	93	0,99
Nonane	***		0,40	115	0,99
Propylbenzène	***		0,40	111	0,99
Décane	0,0578	25,9	0,30	112	1,00
Dichlorobenzène	****		1,00	89	1,00
Undécane	***		0,40	106	1,00

* Teneur dans l'air échantillonné.

** Prélèvement conseillé sur gel de silice.

*** Produit non validé dans la norme AFNOR NF X 43-252.

**** Produit validé dans la norme AFNOR X 43-252, mais non pris en compte par Arelco.

température les plus rapides possible, pour obtenir une analyse de courte durée, tout en gardant une bonne séparation des pics d'élution. Le programme de température obtenu est donné dans la figure 1.

Le PTV, en mode évaporateur, a été utilisé pour diminuer la traînée du solvant, sans qu'il y ait pour autant une perte trop importante des composés les plus légers ; la programmation en PTV est illustrée par la figure 2, p. 277.

Pour que l'étalonnage donne des résultats reproductibles (coefficient de corrélation, R^2 , proche de 1), sachant que le solvant et les composés légers ont une forte volatilité, nous avons pris les précautions suivantes : faire les dilutions à froid, immédiatement après la sortie du réfrigérateur, faire les injections dans un laps de temps assez court après la préparation des solutions, paraffiner les flacons contenant les solutions et les conserver au réfrigérateur entre les manipulations, paraffiner la bouteille contenant le mélange (CS_2 + dodécane) et la conserver au congélateur.

La fiabilité du dosage dépend de l'efficacité de l'adsorption sur le charbon et de l'extraction du polluant pour dosage. Les composés polaires sont adsorbés imparfaitement sur charbon actif, mais les

badges individuels utilisés ne donnent pas d'autre possibilité d'adsorbant. Pour le calcul du rendement d'extraction, nous avons dopé trois échantillons de charbon récupéré sur des badges GABIE non exposés. Nous avons remarqué que pour les alcools le rendement est bas (éthanol : 50 %, isopropanol : 64 %, butanol : 69 %), ce qui confirme le peu d'efficacité des charbons actifs pour les composés polaires. Pour les composés lourds, le rendement dépasse parfois 100 %, à cause de la volatilité du solvant. Ayant toujours obtenu une bonne répétabilité, avec un coefficient de variation compris entre 2 et 12 %, en fonction de la nature du composé, ce qui valide les hypothèses ci-dessus, nous utiliserons ces coefficients d'extraction pour nos analyses, car les conditions opératoires sont identiques.

La limite de détection correspond à la quantité du composé pour laquelle on observe une réponse qui dépasse deux fois le bruit de fond ; elle est comprise entre 0,3 et 34 ppm.

Analyse par microchromatographie

Il faut noter un développement récent des microchromatographes portables, matériel qui permet des

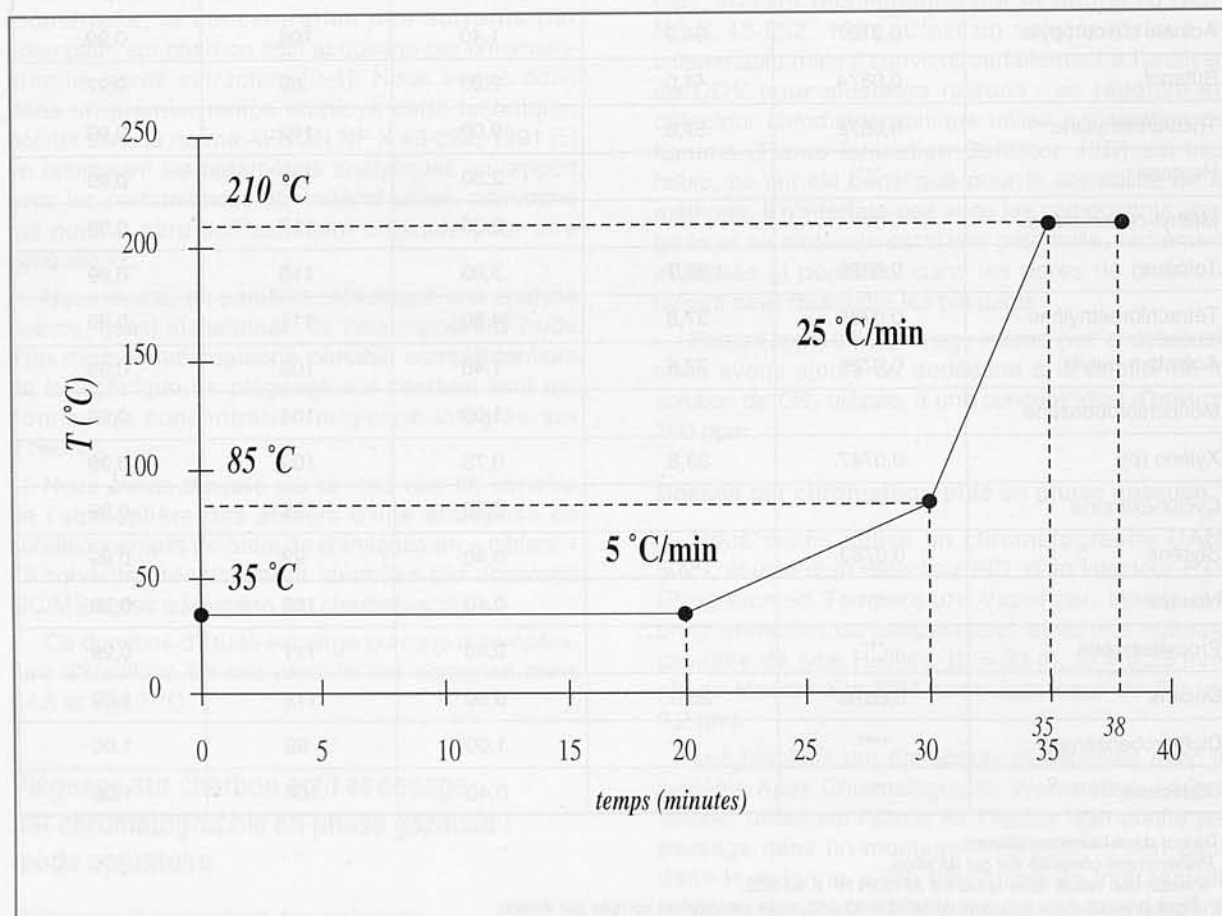


Figure 1.
Programme de température utilisé pour les analyses.
Program of temperature used for analyses.

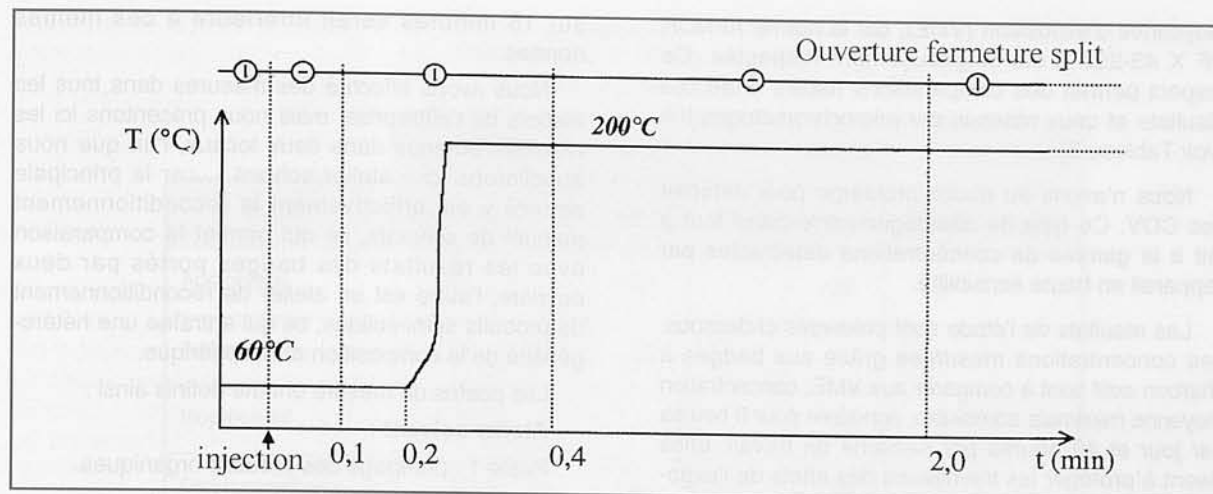


Figure 2.
Optimisation du PTV.
Optimization of the PTV.

possibilités d'analyse qualitative (identification des substances) et quantitatives (détermination des concentrations) en tous lieux, car ces appareils sont totalement autonomes.

Nous avons pu bénéficier, dans le cadre d'un contrat Copernicus, d'un microchromatographe MTI P200H, MTI (maintenant Hewlett Packard), précurseur dans ce domaine instrumental [6].

Cet appareil, choisi par nous polyvalent, est équipé de deux colonnes microbores. Nous avons utilisé dans le présent travail uniquement une colonne OV1 de 8 mètres de long et de 0,1 mm de diamètre (voie A). Les paramètres de réglage sont donc les suivants (Tableau 2) :

Tableau 2.
Paramètres de réglage du microchromatographe MTI.
Instructions for the microchromatograph MTI.

Instructions*	Voie A	Voie B
Run time (s)	160**	160**
Sample time (s)	20**	20**
Inject time (ms)	100	0
Detector filament	On	Off
Detector auto zero	On	On
Inlet heater	On	On
Detector sensitivity	High	Low

* Ces instructions figurent en anglais, telles qu'elles sont utilisées dans le logiciel de pilotage.

** Ces deux valeurs doivent être identiques ; des valeurs différentes entraînent des erreurs de communication entre l'ordinateur et le chromatographe lors de l'acquisition.

Étant donné que l'atmosphère des ateliers contrôlés contient des vapeurs inflammables, l'utilisation du microchromatographe MTI P200H nous y a été interdite à cause de l'éventualité de production d'étincelle par l'appareil, et nous avons dû faire des prélèvements d'air dans des flacons avec aspiration à

l'aide d'une propipette ou d'une pompe Arelco PCEX4. Ces flacons étaient ensuite scellés, puis analysés immédiatement dans le laboratoire de l'entreprise où le microchromatographe était toléré. À chaque prélèvement, un seul flacon par poste était préparé pour ne pas avoir une trop longue durée entre le prélèvement et l'analyse.

Afin de bien séparer les pics des différents constituants et de pouvoir analyser un maximum de composés, des analyses ont été faites avec des températures de colonne à 40 °C, 100 °C et 160 °C, mais à des heures différentes. En effet, nous ne pouvons faire des séries de mesures que sur des températures de colonne descendantes, sinon les composés les plus lourds ne sortant pas lors de la première analyse risqueraient de « polluer » les spectres des analyses suivantes. Pour la même raison, il faut attendre quelques minutes entre deux mesures à 40 °C. Cependant, le temps de refroidissement de la colonne étant d'environ cinq minutes, nous ne pouvons faire des analyses sur le même flacon avec des températures de colonne différentes. En effet, le flacon, relié au microchromatographe, n'est peut-être pas parfaitement hermétique et son atmosphère interne risque d'être modifiée à la suite de plusieurs pompages. Nous avons étalonné quantitativement en utilisant des sacs Tedlar les produits identifiés par leur temps de rétention. Nous avons vérifié, par couplage thermogravimétrie/microchromatographie, l'absence d'adsorption sur les parois internes des sacs Tedlar [7].

Les limites inférieures de détection définies comme précédemment (deux fois le bruit de fond), sont de l'ordre de 2 ppm pour tous les composés étudiés.

Résultats de l'étude

Les résultats obtenus par piégeage sur badges GABIE, extraction et analyse par chromatographie classique ont d'abord servi à évaluer les valeurs

moyennes d'exposition (VME), car la norme AFNOR NF X 43-252 a été soigneusement respectée. Ce respect permet des comparaisons fiables entre ces résultats et ceux obtenus par microchromatographie (voir Tableau 3).

Nous n'avons eu aucun problème pour détecter des COV. Ce type de campagne correspond tout à fait à la gamme de concentrations détectables par l'appareil en haute sensibilité.

Les résultats de l'étude sont présentés ci-dessous. Les concentrations mesurées grâce aux badges à charbon actif sont à comparer aux VME, concentration moyenne maximale admissible, pondérée pour 8 heures par jour et 40 heures par semaine de travail. Elles visent à protéger les travailleurs des effets de l'exposition chronique en ambiance de travail. En revanche, les concentrations instantanées mesurées par le microchromatographe sont à comparer aux VLE (valeurs limites d'exposition), concentrations moyennes maximales pouvant être atteintes pendant 15 minutes au plus. Elles visent essentiellement à prévenir les effets toxiques aigus chez les travailleurs. Seuls certains COV comme l'acide cyanhydrique, le benzène, le bromométhane, le chlorure de vinyle possèdent des limites de concentration à caractère réglementaire [8]. Les autres valeurs ne sont que des recommandations données par le ministère du Travail et l'INRS. Les mesures supérieures aux normes apparaissent en gras dans les tableaux de résultats. Il faut noter que nos mesures sont quasi instantanées (temps d'aspiration dans le flacon de l'ordre d'une dizaine de secondes), ce qui fait qu'une mesure effectuée ici peut apparaître supérieure aux normes, alors que la valeur intégrée

sur 15 minutes serait inférieure à ces mêmes normes.

Nous avons effectué des mesures dans tous les ateliers de l'entreprise, mais nous présentons ici les résultats obtenus dans deux locaux, l'un que nous appellerons ici « atelier solvant », car la principale activité y est effectivement le reconditionnement manuel de solvants, ce qui permet la comparaison avec les résultats des badges portés par deux ouvriers, l'autre est un atelier de reconditionnement de produits semi-solides, ce qui entraîne une hétérogénéité de la composition atmosphérique.

Les postes de mesure ont été définis ainsi :

Atelier solvant :

Poste 1 : pompage des produits organiques.

Poste 2 : poste de reconditionnement.

Les résultats de l'atelier solvant sont présentés dans les tableaux 3 et 4.

Atelier des solides (broyage des solides organiques) :

Poste 3 : près du broyeur.

Poste 4 : près de l'armoire.

Postes 5 et 6 : près des bennes.

Les résultats de l'atelier des solides sont présentés dans le tableau 5.

Dans les tableaux suivants, les valeurs en italique indiquent qu'il ne s'agit que d'un composé, mais que nous n'avons pu déterminer lequel. Les 0 indiquent des composés présents, mais à l'état de trace (concentration inférieure à 2 ppm).

Il est difficile de comparer des valeurs acquises en instantané avec les résultats de la chromatographie

Tableau 3.
Concentrations en COV du poste 1.
VOC concentration in post 1.

mg/m ³	40 °C		100 °C	160 °C		VLE	Moyenne	Charbon actif/ chromato classique		VME
	14 h 30	16 h 00	15 h 15	11 h 00	16 h 30	mg/m ³		Ouvrier X	Ouvrier Y	mg/m ³
Acétonitrile	122	0	7	42			34	98	98	70
Acétone		0	14	21			7	115	124	1 800
Isopropanol		0		29			6	802	691	980
Éther éthylique							0	57	55	1 200
Dichlorométhane	37	35	18	33	37	347	32	99	97	175
Acétate d'éthyle	1 158	<i>proche</i>		31				78	82	1 450
Toluène			0	76	442	565	104	21	22	380

Tableau 4.
Concentrations en COV du poste 2.
VOC concentration in post 2.

mg/m ³	40 °C		100 °C	160 °C			VLE
	14 h 10	16 h 00	15 h 15	10 h 00	11 h 00	16 h 30	mg/m ³
Acétonitrile	25		52		123	0	
Acétone	23	17	40		53	0	
Isopropanol	0	0			84	0	
Dichlorométhane	62	24	44		53	8	347
Acétate d'éthyle	2 044	0	19		49		
Toluène			99	76	71	45	565

classique obtenus après huit heures d'absorption sur charbon actif. Nos valeurs dépendent des conditions de travail du moment (reprise après une pause, moment où un nouveau produit est conditionné, etc.). La valeur moyenne de concentration que nous calculons est arbitraire : nous avons au plus six données qui sont en général très variables dans le temps. En fait la moyenne pondère toutes ces valeurs par le même coefficient. De plus, les ouvriers portant les badges peuvent être amenés à se déplacer sur

plusieurs postes et à manipuler différents types de produits.

Les produits trouvés aux postes 1 et 2 par microchromatographie sont les mêmes que ceux des badges de X et Y qui travaillaient à cet atelier ce jour-là avec les mêmes tendances de composants majoritaires. En effet, le résultat quantitatif sur l'isopropanol est à utiliser avec précaution, étant donné les réserves faites ci-dessus sur le piégeage des alcools sur charbon actif.

Tableau 5.
Concentrations en COV des postes 3, 4, 5 et 6.
VOC concentration in post 3, 4, 5, 6.

mg/m ³	40 °C, 15 h			100 °C, 15 h 45				160 °C, 16 h 30		VLE
	P3	P4	P5	P3	P4	P5	P6	P3	P6	mg/m ³
Acétonitrile	149	0	69	40	0	0	30	0		
Acétone	0	0	0	21	0	0	16	0		
Dichlorométhane	62	0	18	18	18	6	12	12		347
Acétate d'éthyle	40	56	1 014					18	644	
Butanol	2 699					0		9	327	
Toluène				62	230	177	37	346	42	565

En comparant les mesures dans un même atelier, mais à des postes différents (Tableau 5, p. 279), nous pouvons apprécier le manque d'homogénéité de l'atmosphère dans un local précis. Elles confirment le fait que les concentrations respirées par les travailleurs, qui se déplacent à travers l'atelier, ne sont pas forcément comparables à celles mesurées en un point fixe et un moment précis. Cette différence est encore accentuée par la probable différence de concentration selon la hauteur à laquelle l'air est prélevé. De plus, nous pouvons constater que les concentrations sont souvent les plus élevées près du broyeur (là où le brassage de produits est le plus fort). Les résultats obtenus semblent donc respecter une certaine logique. Cela nous permet de valider notre méthode de prélèvement/analyse tout en étant conscient du fait que les prélèvements sont ponctuels dans le temps et l'espace et qu'ils ne donneront qu'un aperçu de l'atmosphère à un instant et un moment donnés.

Conclusion

Améliorations à apporter à la méthode

Le présent travail nous a permis de mettre en évidence les avantages et les lacunes de chaque technique et donc de prévoir des améliorations :

1. Analyses par chromatographie classique après piégeage des COV sur badges GABIE.

Nous avons adapté les recommandations de la norme AFNOR NF X 43-252 à notre propre matériel de laboratoire. Nous avons, en particulier, défini et utilisé des coefficients d'extraction prenant en compte nos conditions opératoires (par exemple : température réglée du laboratoire). Cette démarche incluant toutes les erreurs systématiques nous a paru positive, car il n'est jamais possible de s'affranchir totalement de ces erreurs systématiques.

Nous compléterons à l'avenir les piégeages sur charbon actif à l'aide des badges statiques Arelco par des piégeages statiques sur des tubes Radiello ou Gradko à charbon actif et silicagel et/ou des piégeages dynamiques sur des tubes Arelco également à silicagel, les deux dispositifs pouvant aussi être portés par les ouvriers. Mais nous conserverons de toute façon la technique de piégeage statique car c'est la seule qui puisse nous fournir des valeurs moyennes sur huit heures ou plus et donc d'obtenir la valeur moyenne d'exposition (VME), le pompage dynamique conduisant souvent à des phénomènes de saturation pour des temps de prélèvement longs.

L'utilisation simultanée de tubes à charbon actif et de tubes à silicagel permettra de piéger de façon fiable la totalité des COV présents.

Nous compléterons les badges individuels portés par les ouvriers par des badges fixes, car il est indispensable de connaître la distribution spatiale des

taux de pollution moyens afin de pouvoir améliorer l'ambiance des ateliers.

2. Analyse par microchromatographie.

Afin de pouvoir s'assurer de la reproductibilité des mesures, il aurait été intéressant d'avoir des analyses au même poste et au même moment pour des températures de la colonne différentes. Pour des raisons de temps, nous avons dû réduire le nombre de prises d'échantillons. Il aurait été plus facile d'analyser directement l'atmosphère sur site, d'autant plus qu'une version autorisée en milieu explosif a été développée par la firme SRA instruments. Dans le cas d'un appareil destiné spécifiquement à ce type d'analyse, il aurait pu être intéressant d'avoir sur la voie B une colonne qui puisse analyser les mêmes composés que la voie A tout en réagissant légèrement différemment, colonne OV 1701, par exemple. Cela permettrait de lever les incertitudes d'identification lorsque les temps de rétention de certains produits sont très proches.

En ce qui concerne le prélèvement des échantillons, J.M. Guillot et al. [9] conseillent, pour le piégeage des COV sans concentration, de purger au moins 10 fois le volume de l'ampoule avant prélèvement. L'utilisation d'une pompe aspirante Arelco pendant 30 secondes avec un débit de 1 l.min⁻¹ permet largement de respecter cette condition. De plus, la possibilité d'analyse presque immédiate de l'échantillon par le microchromatographe (environ 5 minutes après la prise) évite tout risque de déperdition de produits (fuites ou adsorptions sur parois) ainsi que la pollution de l'échantillon par des gaz externes.

L'interprétation de nos résultats a été rendue difficile par le faible nombre de mesures pour chaque poste. Ceci était dû aux trois températures d'analyse et aux temps de refroidissement de la colonne ainsi qu'au nombre important de postes (sur toute l'entreprise). A priori, c'est à 100 °C que le compromis entre séparation des différents composés et non-détection des produits les moins volatils est le meilleur. Il peut donc être intéressant de choisir cette température comme température de colonne et lancer plus d'analyses, sur un maillage spatial plus précis. Il ne faudrait cependant pas lancer toute une série d'analyse sur une colonne à température élevée afin de ne pas risquer de détériorer les détecteurs. Il est bon de choisir de manière aléatoire plusieurs lieux et d'effectuer plusieurs prélèvements dans les mêmes conditions et au même moment afin d'avoir une idée de la fourchette des résultats. Certaines études (Fischer et al. 1996 [10]) ont montré qu'une atmosphère intérieure pouvait ne pas être homogène en raison de la formation de gradients de concentration verticaux. Cela nous permet de penser que la disparité de nos résultats quantitatifs ne vient pas forcément d'erreurs dans le protocole utilisé, mais bien de disparités de concentrations de l'atmosphère dans le temps et l'espace.

La démonstration de l'efficacité de la chromatographie portable pour détecter des pics de pollution

nous conduit à prévoir à ce jour des campagnes complémentaires avec :

- un appareil Photovac Voyager à détecteur à photo-ionisation (Photolonisation Detector, PID) beaucoup plus sensible aux COV. Toutefois, le manque de sensibilité en dessous de 2 ppm (par les deux techniques utilisées dans le présent travail) n'était

pas un réel problème, car ce seuil est bien en dessous des valeurs maximales d'exposition ;

- un appareil Microgaz 800 qui associe au micro-chromatographe Hewlett Packard utilisé ici un détecteur quadrapolaire (couplage GC/MS), ce qui permettra une identification immédiate des polluants.

Références

1. Fiches Toxicologiques INRS 1997, 54501 Vandœuvre Cedex.
2. Popescu M, Blanchard JM, Carré J. Analyse et traitement physico-chimique des rejets atmosphériques industriels. Lavoisier Tec & Doc Paris 1998.
3. Azou A, Martin G, Le Cloirec P. Procédé d'élimination de chlorure de méthylène sur charbon actif : Performances et simulation. *Pollution Atmosphérique* 1991 ; 132 : 479-84.
4. Azou A, Martin G, Le Cloirec P. Modélisation cinétique de désorption de solvants du charbon actif. *Pollution Atmosphérique* 1992 ; 135 : 19-25.
5. Norme AFNOR NF X 43-252, 1991.
6. Gaspar G. High speed gas chromatography. Theoretical and practical aspects. *Journal of Chromatography* 1991 ; 556 : 331-51.
7. Carré J, Letoffe JM, Barbulea C. Mise au point d'un couplage thermogravimétrie microchromatographie. *Journal of Thermal Analysis*, à paraître.
8. Guillot JM, Jacob V, Laffond M, Foster P. Prélèvement et échantillonnage. In *Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement*, Le Cloirec P (ed). Lavoisier Tec & Doc, Paris 1998 : 204-9.
9. Guillot JM, Jacob V, Laffond M, Foster P. Prélèvement et échantillonnage. In *Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement*, Le Cloirec P (ed). Lavoisier Tec & Doc, Paris 1998 : 1999.
10. Fischer ML, Bentley AJ, Dunkin KA, et al. Factors affecting indoor air concentrations of volatil organic compounds at a site of subsurface gasoline contamination. *Environmental Science & Technology* 1996 ; 30 : 2948-57.

