

■ La métrologie des Composés Organiques Volatils (COV) : méthodes et difficultés

V. Jacob, I. Denis et P. Foster

Groupe de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Appliquée, Université Joseph Fourier, Grenoble, France

The volatile organic compounds (VOCs) metrology meets several difficulties: variety of studied environments, sampling representativeness, standards quality, etc. In this work, the sampling and analysis techniques actually used for the characterization and determination of VOCs in the air are described and discussed.

domaine des composés atmosphériques se développa considérablement vers les années 40, stimulée par l'intensification des problèmes de pollution rencontrés dans les zones urbaines et industrielles. On a vu de ce fait la métrologie environnementale se développer très rapidement. Cette discipline en pleine expansion doit aujourd'hui permettre aux organismes concernés d'apporter des solutions aux problèmes environnementaux et doit être une garantie pour évaluer la conformité à la réglementation en vigueur.

Depuis le début de la chimie moderne, l'analyse des constituants de l'air a été une préoccupation constante des scientifiques. La recherche dans le

La métrologie des composés organiques se confronte à diverses difficultés que l'on peut classer de la manière suivante :

- difficultés liées à la diversité des milieux étudiés. Ces difficultés résident essentiellement dans :
 - l'étendue des domaines de concentrations des composés (concentré à l'émission (ppm), dilué à l'immission (ppb voire ppt)),
 - la pluralité des familles chimiques rencontrées (oxygénés, soufrés, halogénés, etc.),
 - la réactivité du milieu étudié,
- la représentativité de l'échantillonnage,
- la diversité et les limites des techniques d'échantillonnage, de transfert d'échantillon et d'analyse,
- le transport et le stockage des échantillons,
- la qualité des standards.

L'analyste en charge des mesures environnementales doit donc garder un œil très critique d'une part sur le milieu qu'il doit étudier et d'autre part sur chacune des étapes du protocole analytique qu'il doit adopter.

Afin d'apporter quelques éléments de réflexion à de tels analystes, nous allons dans les paragraphes qui suivent apporter un jugement critique sur les protocoles utilisés dans l'analyse des COV.

Les techniques d'échantillonnage

Les propriétés physico-chimiques des COV ainsi que la nature du milieu à échantillonner vont conditionner le choix de la technique de prélèvement. Les méthodes de prélèvement seront sélectionnées parmi les techniques décrites ci-dessous et présentées sur la figure 1.

Le prélèvement sans concentration

Ce mode de prélèvement n'est envisageable que lorsque l'analyse directe du mélange de COV est possible (c'est-à-dire que les limites de détection sont compatibles avec les systèmes analytiques). L'échantillon est emprisonné dans des sacs, des ampoules ou des canisters.

Les sacs (conteneurs de 5 à 100 L) sont généralement en Téflon, Mylar, Tedlar (matériaux fluorés) ou en polymères comme le polyéthylène, le polypropylène, le PVC, les polyamides.

Les ampoules, de capacité plus faible (0,25 à 3 L), sont en verre.

L'utilisation des canisters [1] (conteneurs en acier inoxydable) est largement répandue aux États-Unis (technique homologuée par l'EPA pour les réseaux de surveillance de la pollution atmosphérique). Les canisters diffèrent essentiellement par leur forme et leur taille (0,85 à 15 L) mais aussi par le procédé de fabrication. L'EPA recommande les canisters en acier inoxydable dont les parois ont été passivées par électropolissage selon la méthode « Summa ».

Dans de tels conteneurs, les pertes de composés par adsorption ne sont pas négligeables malgré l'inertie des matériaux [2]. Outre les possibilités d'adsorption et de réaction sur les parois, des réactions chimiques peuvent se produire entre les composés du milieu échantillonné. En fait la stabilité des espèces organiques dans les conteneurs reste totalement aléatoire. Ce mode de prélèvement satisfaisant pour des composés inertes, l'est donc beaucoup moins pour des mélanges réactifs.

Le prélèvement avec concentration

La concentration des COV peut s'effectuer par absorption ou par adsorption. Pour ces deux méthodes, le facteur de concentration recherché est obtenu par le passage d'un grand volume d'air à analyser au travers d'une solution absorbante ou d'un filtre adsorbant qui peut éventuellement être refroidi. Dans les deux cas, il est nécessaire de connaître, à une température donnée et pour un débit contrôlé, la capacité de piégeage des COV par la solution ou l'adsorbant. Si au début du prélèvement, les conditions sont telles que tous les polluants sont retenus, ces mêmes polluants peuvent au fur et à mesure de l'avancement du prélèvement saturer la solution ou le support. Dans un tel cas, le piégeage n'est plus quantitatif, on parle alors de volume de perçage ou de claquage.

Le prélèvement par absorption

Le prélèvement par absorption consiste à fixer, par barbotage, un composé dans une solution appropriée. Cette méthode ne présente en général pas de spécificité pour un composé déterminé mais peut permettre une sélectivité par familles de composés. Les COV piégés se retrouvent en solution ou sous forme de précipité. L'analyse des solutions est réalisée, dans un second temps, au laboratoire.

Généralement, les volumes de solutions absorbantes varient entre 5 et 250 mL, et le débit de prélèvement est d'environ 100 L/h. L'augmentation du débit de prélèvement peut entraîner une perte de l'efficacité de piégeage. D'une manière générale l'efficacité de l'absorption dépend de la nature des polluants, de leur concentration, de la géométrie de l'absorbant, du débit gazeux et de la température de la solution de piégeage. Plusieurs barboteurs peuvent être installés en série afin de repérer les COV par grande famille de composés [3].

Le piégeage cryogénique

Le principe du piégeage cryogénique reste simple, même si les processus fondamentaux sont mal connus à l'heure actuelle. Il s'agit de provoquer la condensation brutale des molécules dans un tube refroidi à basse température, par de l'azote, de l'argon ou de l'oxygène liquide [4].

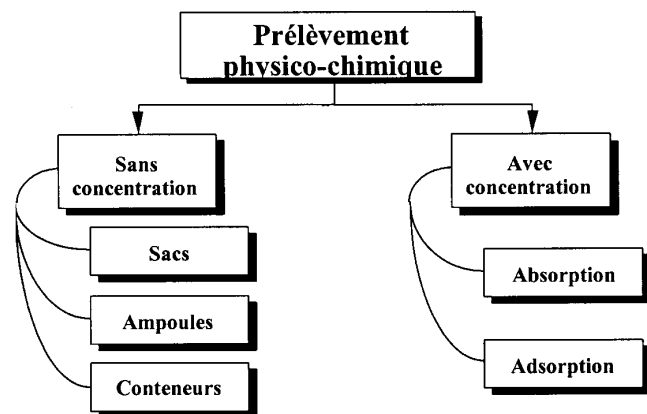


Figure 1. Différents types de prélèvement de COV.

Après l'échantillonnage, l'immersion du piège dans de l'eau chaude ou le réchauffement par effet joule entraîne la volatilisation des composés et permet leur injection dans la colonne chromatographique par balayage par le gaz vecteur.

La préconcentration cryogénique des COV comporte une difficulté majeure liée au piégeage de l'eau et du dioxyde de carbone (voir § « La présence d'eau »).

Le prélèvement par adsorption sur support solide

Le volume d'air à analyser est aspiré au moyen d'une pompe, au travers d'une cartouche en verre ou en acier remplie d'adsorbant. Le piégeage des molécules sur le support solide met alors en jeu des phénomènes d'adsorption (physisorption, chimisorption) similaires à ceux se produisant en chromatographie. La restitution des composés adsorbés pour l'analyse peut se faire par extraction par solvant ou par extraction thermique [5-9].

Les performances du système, à savoir l'efficacité d'adsorption et de désorption, dépendent de :

- la nature et des propriétés physico-chimiques des composés étudiés : polarité, polarisabilité, volatilité, fonctionnalité, point d'ébullition,
- la nature et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant : polarité, fonctionnalité, porosité, surface spécifique, granulométrie, inertie chimique,
- la température (on peut associer l'adsorption et la cryogénie) et de l'humidité relative du milieu,
- des conditions de prélèvement (débit et durée, concentrations des composés).

Trois types d'adsorbants sont utilisés pour le prélèvement des composés organiques :

- les supports à base de charbon actif et les adsorbants carbonés.

Le charbon actif possède une forte affinité d'adsorption pour les composés organiques. Il est conseillé pour les composés très volatils comme le chlorure de vinyle. Ses performances sont toutefois limitées pour des composés azotés ou oxygénés et sa forte affinité pour l'eau limite son efficacité. Le charbon actif convient bien pour les mesures d'exposition en atmosphère de travail, mais n'est pas très pratique pour les mesures d'air ambiant. En général l'extraction se fait par solvant (disulfure de carbone), la thermodésorption ne permettant la restitution que des composés les plus volatils et non polaires.

Parmi les adsorbants carbonés, figurent les noirs de carbone graphité (Carbotrap, Carbopack), adsorbants non poreux qui conviennent pour le prélèvement d'une large gamme de COV (de C₂ à C₁₄) et en particulier les composés polaires. La thermodésorption comme l'extraction par solvant sont applicables pour ces supports.

Les tamis moléculaires (Carbosieve, Carboxen, Carboxphere, Ambersorb) sont essentiellement utilisés pour collecter les composés de petite taille.

- Les adsorbants inorganiques

Les adsorbants inorganiques regroupent l'alumine, la silice, le florasil, l'oxyde de cobalt, le tamis moléculaire, le thermotrap. Ces adsorbants sont intéressants pour le piégeage de

différentes classes chimiques de composés et en particulier pour les composés polaires. Toutefois, ils ont tendance à bien retenir l'eau qui peut modifier les capacités adsorbantes du support. Aussi ces adsorbants sont peu utilisés pour le prélèvement des composés organiques de l'atmosphère. Le thermotrap TA, autre adsorbant inorganique, hydrophobe et thermiquement stable jusqu'à 500 °C, peut également être employé.

- Les polymères organiques

Depuis les années 1970, plusieurs polymères ont été synthétisés comme support de prélèvement. Ces polymères, moins stables thermiquement que les adsorbants carbonés sont les suivants : Chromosorb série 100, HayeSep, Porapack, Résines Amberlite XAD, mousse de polyuréthane, Tenax GC, Tenax TA, Tenax GR. Ces supports moins polaires que les adsorbants inorganiques, sont destinés au piégeage d'une large gamme de composés à l'exception des produits très volatils (éthane, éthène, chlorure de vinyle), et de certaines substances polaires à faible poids moléculaire (alcools, cétones, aldéhydes). Certains de ces supports sont extraits par solvant (résine Amberlite XAD, mousse de polyuréthane, Tenax TA), les autres sont thermodésorbés (Tenax GC, Tenax TA, Tenax GR, Chromosorb, HayeSep, Porapack).

À côté de ces adsorbants classiques, il existe également des supports de piégeage spécifiques des composés présentant des difficultés d'adsorption lors de l'application des méthodes citées précédemment. Ces supports sont constitués d'une phase particulière inerte (silice, alumine, polymère de silicone) sur laquelle est adsorbée ou greffée une phase liquide qui servira à piéger les molécules par réaction chimique (méthode de dérivation). Cette technique est couramment utilisée pour les composés carbonylés et les composés carboxyliques. Les produits de dérivation sont ensuite extraits grâce à un solvant approprié.

Compte tenu du nombre de composés organiques volatils dans l'atmosphère et de la diversité de leur nature et de leur structure, aucun adsorbant ne peut raisonnablement piéger l'ensemble des polluants organiques.

Prélèvements en présence d'éléments perturbateurs

La présence de particules

L'échantillonnage d'un milieu fortement empoussiéré peut entraîner le colmatage du support de prélèvement, occasionnant une augmentation de la perte de charge de la cartouche. Il est alors conseillé d'utiliser des filtres en amont de la cartouche. Les particules ne peuvent toutefois pas être complètement éliminées sans entraîner également une adsorption de COV à leur surface.

La présence d'eau

Une forte humidité peut entraîner une perte des produits polaires lors de sa condensation. Elle peut intervenir quel que soit le mode de prélèvement retenu. Pour s'affranchir de cela il est nécessaire de maintenir le tube d'échantillonnage à une température supérieure au point de rosée. L'eau devient surtout un obstacle dans le cas d'un prélèvement cryogénique et peut être également gênante lors de l'analyse

chromatographique. L'utilisation de desséchants contenant du chlorure de calcium, du perchlorate de magnésium ou du carbonate de calcium, ou des desséchants à membrane Nafion, connus sous le nom de « Perma Pure Drier », placés en amont du piège cryogénique peut être envisagée. Toutefois ces desséchants ont tendance à retenir les composés polaires (alcools, cétones, acides, etc.).

La présence d'autres éléments

Les autres éléments perturbateurs sont la température, l'ensoleillement et les oxydants atmosphériques. L'impact des deux premiers peut être minimisé en refroidissant la ligne de prélèvement et en l'isolant des rayonnements solaires. Par contre, les oxydants comme le dioxyde d'azote, l'ozone ou les radicaux hydroxylés peuvent entraîner la dégradation de certains composés comme les terpènes. Il est souvent nécessaire à l'analyste de comprendre les mécanismes de formation et de dégradation des COV analysés afin de porter un regard critique sur ces résultats. Cette nécessité débouche sur l'étude de la réactivité des produits analysés [10].

La conservation de l'échantillon

En théorie, il est nécessaire de réaliser l'analyse le plus rapidement possible après le prélèvement, pour éviter toute transformation de l'échantillon soit par perte de composés, soit par dégradation etc. Généralement, la durée limite de conservation d'un échantillon est d'environ 3 semaines en milieu réfrigéré et protégé [11].

Le traitement et le transfert de l'échantillon

Comme nous l'avons déjà précisé, différentes méthodes sont disponibles pour l'extraction des composés adsorbés sur support de prélèvement.

Parmi les techniques d'extraction par solvant nous avons : l'extraction solide liquide simple par passage du solvant au travers du lit de particules, l'extraction au Soxhlet et l'extraction par ultrasons.

Ces techniques sont intéressantes pour les prélèvements en atmosphères concentrées (ateliers de travail, sites industriels). En effet seule une fraction de l'extrait est généralement analysée. Pour limiter cette perte de sensibilité, une augmentation du volume prélevé est conseillée, dans les limites de la capacité de piégeage de la cartouche. Enfin, les risques de contamination et de perte de produit ne sont pas négligeables en raison des diverses étapes de manipulation nécessaires.

La thermodésorption [12] est plus couramment employée pour les prélèvements d'éléments traces puisqu'elle permet l'analyse de l'intégralité de l'échantillon et nécessite un minimum de manipulations. Toutefois, ses limitations sont liées à des dégradations thermiques de certains composés sur le support au moment de la désorption.

L'analyse

Les techniques utilisées pour le dosage des COV peuvent être regroupées en deux catégories : les méthodes spectroscopiques et les méthodes chromatographiques.

Les méthodes spectroscopiques

Les principales techniques spectroscopiques utilisées pour l'analyse des composés organiques atmosphériques sont l'IRTF et la DOAS. Elles trouvent leur application pour les études en enceinte de simulation mais les techniques chromatographiques leurs sont largement préférées pour les mesures d'air ambiant. En effet, les méthodes spectroscopiques nécessitent un appareillage sophistiqué, par conséquent fragile et coûteux. Par ailleurs, les problèmes d'interférence liés à la présence dans le milieu de composés absorbants réduisent leurs performances.

Les méthodes chromatographiques

Pour l'analyse des composés organiques volatils, l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse est encore aujourd'hui prépondérante par rapport à la chromatographie en phase liquide.

La chromatographie en phase gazeuse

La séparation de tous les composés organiques atmosphériques ne peut être effectuée sur une seule colonne chromatographique, aussi performante soit-elle. Le choix des colonnes dépend alors du contexte de l'étude. Les paramètres importants dans le choix d'une colonne sont :

- la nature du tube capillaire (silice fondue, verre-acier),
- la nature de la phase stationnaire et son épaisseur,
- le diamètre interne et la longueur de la colonne (efficacité, résolution, rapidité de l'analyse).

Détection des composés

Le choix des détecteurs de chromatographie est vaste, mais en pratique seuls quelques-uns d'entre eux sont utilisés : le détecteur à conductibilité thermique (catharomètre) dont les applications concernent essentiellement les gaz permanents et les composés très volatils, le détecteur à ionisation de flamme qui convient pour la détection d'une large gamme de composés organiques (quasi universel), le détecteur à capture d'électrons (ECD) recommandé pour les composés ayant une forte affinité électronique comme les polluants halogénés, le détecteur à photoionisation (PID) qui est sensible au degré d'insaturation des molécules (alcènes, aromatiques, aldéhydes, cétones), le détecteur à photométrie de flamme (FPD) adapté aux espèces phosphorées ou soufrées, et le détecteur thermo-ionique (NPD) très sélectif vis-à-vis des composés contenant des atomes de phosphore ou d'azote.

Actuellement, le couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse [13] constitue la méthode analytique la plus perspicace. Le détecteur donne une réponse différente et spécifique pour chaque composé. De par ses performances, cette méthode est devenue un outil de choix pour l'identification des composés organiques atmosphériques.

La chromatographie en phase liquide

La HPLC convient bien pour les substances peu volatiles ou polaires de poids moléculaire variant de 10² à 10⁴ uma, et les substances thermolabiles.

Les phases stationnaires de la chromatographie liquide sont plus variées qu'en chromatographie en phase gazeuse, de par le fait que plusieurs types de chromatographie peuvent être utilisés : adsorption, partage, échange d'ions ou exclusion. Le partage des solutés dépend des propriétés des composés vis-à-vis de la phase stationnaire et de la phase mobile.

La détection des composés est basée sur une propriété spécifique des substances. Les détecteurs les plus conventionnels sont : le spectrophotomètre (les mesures les plus courantes sont basées sur l'absorption dans l'ultra-violet, ce détecteur est assez sélectif aux composés à absorbance élevée), le spectrofluorimètre (détecteur très sélectif et très sensible aux composés fluorescents (polyaromatiques), les détecteurs électrochimiques (ils concernent les molécules douées de propriétés oxydoréductrices, leur principe repose sur la mesure du courant qui circule dans une cellule d'électrolyse lors de la réaction), les détecteurs conductimétriques (limités aux espèces ioniques ou ionisées).

Les applications de la chromatographie liquide dans la mesure des constituants atmosphériques sont restreintes. Elles concernent essentiellement les composés carbonylés détectés par détecteurs UV (360 nm) après dérivation et carboxyliques par détection conductimétrique et les HAP.

La standardisation et la quantification

La mesure quantitative repose sur la maîtrise des standards de calibration. Les deux méthodes expérimentales qui permettent d'obtenir de tels étalons sont les méthodes statiques et dynamiques comme le montre la figure 2.

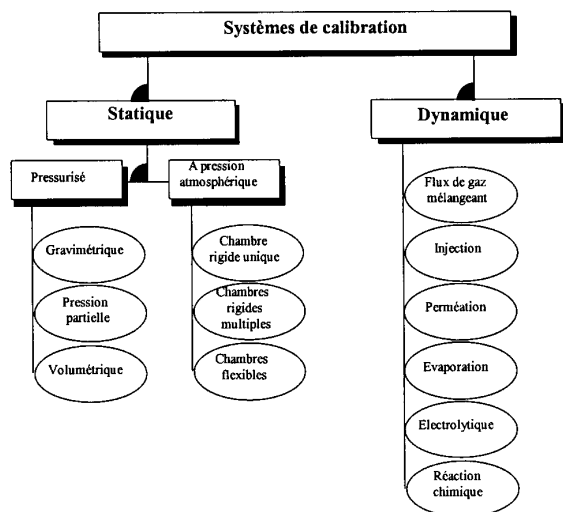


Figure 2. Systèmes de calibration.

Les méthodes statiques sont basées sur l'introduction de quantités connues de composés (sous forme gazeuse ou liquide) dans une enceinte de volume connu. Les méthodes dynamiques sont basées sur l'admission d'un flux continu de composés dans un tube ou une chambre où s'effectue le mélange.

Conclusion

La détermination des concentrations de COV dans les atmosphères gazeuses reste encore aujourd'hui très difficile, même si l'évolution de la technologie a fortement amélioré les choses. Les difficultés restent essentiellement liées à la complexité des atmosphères étudiées. Les scientifiques en charge de la métrologie devront garder sans cesse un œil critique sur toutes les étapes nécessaires à la détermination de ces concentrations atmosphériques car il n'existe pas de méthode universelle infaillible.

Références

1. Brymer, D. A; Ogle, L. D. et al. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 188-195.
2. Wang, Y.; Raihala, T. S. et al. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 3115-3117.
3. Le Cloirec, P.; Lemasle, M.; Martin, G. *Pollution Atmosphérique* **1988**, 284-288.
4. Kaluzny, P. Étude du piégeage de composés chlorés et/ou fluorés en C₁ et en C₂. Réactivité de ces produits dans l'atmosphère, Thèse de doctorat de chimie, université Joseph Fourier, Grenoble-I, 1995.
5. Guillot, J. M.; Teetaert, V.; Le Cloirec, P. Experimental methodology as a tool to improve adsorbent mixture for trapping oxygenated VOC's. In : Proceedings of the volatile organic compounds in the environment conference, Knight, J. J.; Perry, R. Eds., Indoor Air International, Londres, 1995; pp 117-123.
6. Oliver, K. D.; Adams, J. R. et al. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 1939-1945.
7. Schwarze, S.; Sollars, C. Comparison of two adsorbent mixtures for their retention of low molecular weight compounds and their use for monitoring VOCs in landfill gas. In: Proceedings of the volatile organic compounds in the environment conference, Knight, J. J.; Perry, R. Eds., Indoor Air International, Londres, 1995; pp 307-314.
8. Gee, I. L.; Perry, R. Indoor/outdoor measurements of VOCs in developing countries. In: Proceedings of the volatile organic compounds in the environment conference, Knight, J. J.; Perry, R. Eds., Indoor Air International, Londres, 1995; pp 213-222.
9. Baek, S. O.; Perry, R. Concentrations of selected volatile organic compounds in indoor and ambient air of urban areas in Korea. In : Proceedings of the volatile organic compounds in the environment conference, Knight, J. J.; Perry, R. Eds., Indoor Air International, Londres, 1995; pp 247-252.
10. Denis, I. Photodégradation des composés organiques volatils dans l'atmosphère, Étude de la réactivité du β-pinène vis-à-vis des radicaux hydroxyles, Cas de réactivité en milieu hétérogène, Thèse de doctorat de chimie, université Joseph Fourier, Grenoble-I, 1995.
11. Wortham, H.; Millet, M. et al. *Analisis* **1995**, 23, 427-436.
12. Heavner, D. L.; Ogden, M. W.; Nelson, P. R. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 1737-1746.
13. Chai, M.; Pawliszyn, J. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 693-701.