

# OPTIMISATION DES PRÉLÈVEMENTS PAR ACCUMULATION ET DOSAGE PAR COUPLAGE GC/MS DES COV PRESENTS DANS LES STOCKAGES D'ORDURES MÉNAGÈRES PREMIÈRE APPROCHE DE COMPARAISON DE MÉTHODES ANALYTIQUES

Rodica Chiriac\*, Ludovic Fine\*\*, Jean-Louis Gass\*\*\*, Jean Carre\*\*\*\*.

\* Doctorante Ademe, Laboratoire d'application de la chimie à l'environnement,

\*\* Technicien CNRS, Département Analyse de gaz, Service central d'analyse CNRS

\*\*\* Ingénieur CNRS, Responsable du Service analyse de gaz, Service central d'analyse CNRS,

\*\*\*\* Maître de conférences, Laboratoire d'application de la chimie à l'environnement,

Le travail présenté constitue une approche de l'optimisation des conditions nécessaires à l'analyse des composés organiques volatils (COV) émis par des ordures ménagères en cours de maturation dans un pilote. Un volume connu de la phase gaz du pilote parcourt des tubes à accumulation de différentes natures : Tenax, Chromosorb, Tenax-carbone graphité et charbon actif. Les COV piégés sur les trois premiers types de tubes ont été extraits par désorption thermique et par extraction au sulfure de carbone pour les tubes à charbon actif. Plus de 200 COV sont identifiés avec certitude et les performances des deux filières accumulation/désorption thermique et accumulation/extraction par solvant sont comparées. Quelques précautions à prendre pour un dosage quantitatif fiable sont émises.

The present article is devoted to an approach of optimization of required conditions to traces VOCs analysis coming from household wastes stocked in specially designed pilots for studying maturation. A known volume of the gas phase goes through tubes filled with various adsorbents like Tenax, Chromosorb, Tenax-graphitized carbon and active charcoal. To extract VOCs, thermal desorption has been used for the first three adsorbents while CS<sub>2</sub> extraction has been applied on active charcoal tubes. About 200 VOCs were surely identified and performances of the two sample preparation processes were compared : accumulation followed by thermal desorption or followed by solvent extraction. Both analysis techniques are compared in order to set all the precautions for a reliable quantitative analysis.

## INTRODUCTION

Optimiser des conditions de prélèvements et comparer

des méthodes d'analyse requièrent de disposer d'une source d'émission de COV assez riche du point de vue de la complexité du mélange et assez stable à l'échelle de la durée d'un prélèvement, surtout lorsque celui-ci implique une phase d'accumulation sur support adsorbant.

Le stockage d'ordures ménagères a déjà été étudié en tant que source d'émission de COV et la littérature mentionne une série de travaux<sup>[1][2]</sup> qui amorcent de fait l'approche comparative de méthodes d'investigation reposant sur l'analyse de prélèvements issus d'une phase d'accumulation, même si les auteurs visaient en priorité une évaluation de l'impact de ces émissions sur l'environnement.

Par exemple, Allen et collaborateurs<sup>[1]</sup> utilisent, sur site, le prélèvement par accumulation sur des tubes contenant un empilement de matériaux adsorbants (Tenax TA, Chromosorb 102 et Carbosieve SIII). La thermodesorption est conduite au laboratoire sur un ATD 50 Perkin Elmer couplé à un équipement GC/MS Hewlett Packard GC5890/MS5970. Ils détectent ainsi environ 140 composés.

Bradley et collaborateurs<sup>[2]</sup> prélèvent d'abord dans des sacs Tedlar, ou des canisters, avant d'accumuler sur Tenax ou Chromosorb 102 au laboratoire, ou encore prélèvent sur site avec adsorption sur Tenax. Ils identifient ainsi environ 200 composés, également au moyen de la technique GC/MS.

Une étude bibliographique récente<sup>[3]</sup>, employant un panel de techniques analytiques étendu, recense plus de 500 composés présents dans les gaz issus de décharges d'ordures ménagères. Ce résultat a conduit l'Agence de l'environnement anglaise<sup>[4]</sup> à proposer un suivi de molécules jugées prioritaires au moyen de la technique analytique suivante : adsorption dynamique sur une car-

touche duale Tenax TA-Sphericarb, suivie d'une désorption thermique.

## MATÉRIEL ET MÉTHODES

### Conditions expérimentales

L'accès à des casiers pilotes de stockage d'ordures ménagères (OM) de 8 m<sup>3</sup> de volume nous a opportunément ouvert des possibilités de mesures conduites sur la phase gaz qui confirment la richesse déjà mentionnée. Cette richesse se traduit à la fois par le nombre de composés émis, mais aussi par l'étendue de la gamme des concentrations rencontrées. Ce dernier point posera des problèmes en approche quantitative, comme nous le verrons plus tard, mais en revanche, nous permet de détecter et identifier un maximum de composés, y compris ceux présents habituellement à l'état de traces. Par ailleurs le volume d'OM stockées nous assure une cinétique de maturation assez lente pour admettre que cette composition demeure qualitativement et quantitativement constante dans les conditions opératoires requises pour une phase d'accumulation.

Ces déchets ménagers proviennent d'un centre d'enfouissement technique d'OM avec la même composition reconstituée (déchets fins et déchets volumineux) que pour un envoi en alvéole de stockage. Le compactage a été effectué par damage en essayant d'imiter au maximum les conditions sur site.

Les prélèvements ayant eu lieu en juin avec une température de 28°C, il paraît raisonnable d'envisager une température équivalente sur le point de prélèvement, la canne à gaz métallique utilisée homogénéisant la température sur toute sa longueur par conduction naturelle. La pression peut être assimilée à la pression atmosphérique, car la dépression est minime, à cause du faible débit gazeux de prélèvement.

Nous avons pu tester différents matériaux adsorbants et différentes méthodes analytiques, thermodesorption ou extraction par solvant, qui ouvrent la voie à des tests plus systématiques qui permettront à terme d'argumenter le choix de la méthode en fonction de critères qui peuvent être très variables : rapidité d'établissement de diagnostic, portabilité de la méthode jusque sur le site d'émission, niveau d'exhaustivité recherché, etc.

En effet, même s'il existe une norme<sup>[5]</sup> pour le prélèvement par accumulation suivi de la désorption thermique, l'analyse d'un mélange aussi complexe que celui étudié ici demande d'optimiser les conditions opératoires, sans chercher à occulter les limites de la technique et en dégageant les risques d'erreurs ou d'interférences entre produits.

### Techniques de prélèvement

Les prélèvements ont été réalisés sur la phase gazeuse en équilibre avec le déchet solide, au sein de ce dernier pour les raisons suivantes :

– l'atmosphère d'un casier peut être "confinée" avec un maximum de précautions, et les émissions sont alors soigneusement collectées et canalisées. Un casier peut également être ouvert à l'atmosphère, sans collecte de biogaz. Dans tous les cas il nous paraît préférable de conduire le prélèvement au sein du tas afin de s'affranchir de toutes fuites ou contaminations extérieures au milieu réactionnel ;

– la mise en œuvre est relativement aisée (implantation d'une canne à gaz réalisée au laboratoire) ;

– enfin, pour ce qui a trait au suivi de la maturation du tas, l'information la plus pertinente provient de l'identification et la quantification des espèces émises en son sein.

L'humidité relative, souvent proche de la saturation dans ce milieu, génère une des difficultés à maîtriser : le retour à la température ambiante du gaz prélevé provoque la condensation et peut noyer l'adsorbant au cours de la phase d'accumulation. L'utilisation d'une canne métallique de section suffisante et fichée verticalement dans le tas est un moyen de prévention satisfaisant si le débit volumique prélevé demeure faible, ce qui est le cas ici.

Plusieurs procédures de prélèvement avec accumulation étaient possibles :

– 1<sup>re</sup> solution : le débit volumique disponible au moyen de la canne était suffisant pour alimenter plusieurs pompes volumiques montées en parallèle. Cette solution, idéale, n'a pas pu être mise en œuvre pour des raisons essentiellement matérielles : il faut mettre en place des raccords de connexion et disposer d'un nombre de pompes suffisant au même moment, le tout au dessus d'un tas d'ordures ménagères.

– 2<sup>e</sup> solution : une seule pompe volumique, plus performante, assure le gonflage d'un sac Tedlar de 10 litres, ce qui fournit une réserve de mélange gazeux à analyser, à la pression atmosphérique. L'inconvénient majeur de cette technique est la vapeur d'eau qui condense dans le sac, ce phénomène pouvant altérer sérieusement les résultats analytiques qui en résultent. Cette technique de prélèvement aurait été acceptable si le seul objectif de ces mesures avait été une étude comparative de méthodes analytiques. En effet, dans les minutes qui suivent, une pompe à débit contrôlé prélève un volume connu qui a été contraint de transiter dans un tube adsorbant. Ainsi, tous les tubes destinés à l'étude comparative proviennent d'un seul prélèvement stocké dans le sac Tedlar initial. Mais, le premier objectif de l'étude demeure la validité, au minimum qualitative, de résultats analytiques et en conséquence cette technique de prélèvement a été écartée.

– 3<sup>e</sup> solution, un compromis : les prélèvements ont été conduits en série, à partir de la même canne métallique, au moyen de deux types de pompes aspirantes, leur débit étant vérifié dans les conditions opératoires, à l'aide d'un débitmètre à bulles.

Il est connu que les conditions de non-perçage du matériau adsorbant dépendent de la nature de ce dernier, du débit gazeux de la concentration et du nombre des COV qui doivent être fixés. Les tubes à charbon actif devant subir une extraction par solvant présentent une partie aval, utilisable pour un test permettant la vérification du non-perçage. En revanche, les tubes subissant une désorption thermique sont dépourvus de cette possibilité ce qui impose soit un montage de deux tubes en série, montage recommandé, soit des prélèvements à volumes aspirés croissants permettant d'évaluer la limite supérieure du volume admissible.

### Procédure analytique

La technique analytique reconnue est basée sur la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse qui assure l'identification des COV et parfois autorise une déconvolution lorsque la séparation issue de la colonne est incomplète.

En effet, les COV issus de déchets d'OM constituent un mélange complexe contenant plus d'une centaine de composants, distribués dans plusieurs familles chimiques, avec une gamme de masse très étendue allant des produits légers, incondensables dans les conditions ordinaires comme le chlorure de vinyle, jusqu'aux produits semi-volatils comme le naphthalène. Il paraît donc illusoire de prétendre avoir réussi la fixation de ces composés sur un seul support adsorbant, comme il est hautement probable que la colonne du chromatographe, aussi performante soit-elle, peinera à assurer une séparation totale. Le choix de conditions de prélèvement et d'analyse correspondra donc toujours à un compromis.

Nous avons donc tenté une première approche de comparaison de performances portant à la fois sur des adsorbants, et sur des méthodes d'extraction, tout en mobilisant différents types d'équipements analytiques :

- un couplage GC5890/MS5973 Agilent Technologies pour les analyses après extraction par solvant. Le GC est équipé d'une colonne J&W DB-5MS (longueur : 60 mètres, diamètre : 0,257 mm, phase stationnaire : copolymère de diphenyl (5 %) et diméthyl (95 %) siloxane). Le montage d'une colonne aussi performante a été effectué dans le but d'avoir une efficacité analytique maximale pour un usage polyvalent de l'appareil ;

- un couplage thermodésorbteur Ultra Unity Markes/GC6890N/MS5973 Agilent Technologies pour les analyses après désorption thermique. Ce thermodésorbteur est également un passeur automatique d'une capacité de 100 tubes. Le GC est équipé de la colonne « constructeur » initiale, HP5MS, 30 m, 0,25 mm, 25µm d'épaisseur de phase, livrée avec tous les appareils de séries 5890 et 6890. Le travail présenté ici montre que cette colonne assure une séparation suffisante pour un nombre très important de COV.

Les résultats présentés ci-après ont été acquis sur un

prélèvement effectué à 60 cm de profondeur dans un casier pilote "ouvert", d'une contenance de 8 m<sup>3</sup>, rempli de déchets ménagers ayant une vingtaine de jours de stockage.

Quelle que soit la nature de l'adsorbant destiné à la fixation des COV, des conditions identiques d'aspiration ont été imposées : un temps d'aspiration de 15 minutes avec un débit de 130 ml/min. Le choix de ce débit un peu élevé a été volontaire pour deux raisons : avoir une durée totale de prélèvement limitée à une heure pour l'ensemble des quatre tubes et avoir une dépression suffisante pour bien capter les COV présents dans la matrice déchets.

Nous avons testé trois types de cartouches à accumulation Markes pour la méthode relative à la thermodésorption (Tenax, Chromosorb, Tenax/carbone graphité) et des cartouches SKC à charbon actif destinées à l'extraction par solvant.

Nous avons donc effectué quatre prélèvements différents, dans les mêmes conditions, dans la même heure pour charbon actif, Tenax, Chromosorb, Tenax-carbone graphité.

### Conditions analytiques relatives à l'extraction par solvant

Les produits piégés sur charbon actif sont extraits par une sonication de 14 minutes avec du sulfure de carbone Fluka référence 84713 (exempt de benzène) selon la norme NF ISO 16200-1<sup>[6]</sup>. Une addition de 21,4 mg.L<sup>-1</sup> de bromodécane choisi comme étalon interne permet si besoin une analyse quantitative pour les produits retenus.

Les conditions analytiques sont les suivantes : injection en mode splitless et au terme d'un palier de 2 minutes à 36°C, la température de la colonne est augmentée à raison de 5°C/minute jusqu'à 260°C. L'alimentation du filament est coupée pendant 12 minutes (élution du solvant en mode splitless).

### Conditions analytiques relatives à la thermodésorption

Les produits piégés sont d'abord désorbés des tubes à 280°C pour les tubes Tenax et Tenax-carbone graphité et à 250°C pour les tubes Chromosorb. Les produits élués sont condensés dans un piège à 0°C et envoyés sur le GC/MS par chauffage du piège à 300°C.

Les conditions analytiques sont alors les suivantes : isotherme d'une durée de 2 minutes à 35°C, suivie d'une première rampe de montée en température à 5°C/minute jusqu'à 220°C, puis d'une deuxième rampe de montée en température à 15°C/minute de 220°C jusqu'à 300°C, et enfin d'un palier isotherme de 2 minutes à 300°C.

### Critères d'identification définis pour la thermodésorption

La procédure d'identification est classique : comparaison du spectre obtenu en mode SCAN avec ceux rassem-

blés dans la bibliothèque de spectres NIST. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

Ce tableau ne comporte que les composés dont l'identification paraît certaine : nous avons d'abord retenu les composés identifiés avec un facteur de ressemblance supérieur à 90/100 (numérotés en gras), puis ceux dont le facteur de ressemblance est supérieur à 75.

En ce qui concerne les composés identifiés avec un facteur de ressemblance inférieur à 75, ne sont retenus que ceux identifiés à partir de tubes "Markes" dont l'adsorbant est différent, mais dont le temps de rétention est identique. Le recoupement de ces deux critères (nature de l'adsorbant et temps de rétention identique) permet de reconnaître pratiquement la totalité des composés qui ont été séparés lors des analyses avec un degré de sûreté d'identification tout à fait satisfaisant.

La conséquence de cette rigueur dans le choix des critères d'identification peut avoir pour conséquence le rejet de COV alors qu'ils ont été séparés par chromatographie. Par exemple 206 pics, donc 206 composés au minimum, ont été détectés (mais pour certains, non identifiés au sens des critères définis ci-dessus) à partir de Tenax, 199 à partir de Chromosorb, et 191 à partir de Tenax-carbone graphité. La même démarche a été appliquée au charbon actif ce qui conduit à retenir 70 COV alors que 178 composés ont été détectés.

Pour assurer une lisibilité maximale du tableau, nous avons calculé un temps de rétention moyen, arrondi au centième de minute, pour ce qui concerne les trois analyses issues de la thermodésorption. L'écart entre les trois temps de rétention n'excède jamais deux centièmes de minute.

Quelques composés, en général majoritaires, sont identifiés à partir des trois tubes, avec des facteurs de ressemblance supérieurs à 90. Ces composés sont signalés par des chiffres en caractères gras (facteurs de ressemblance et surfaces des pics).

Afin d'éviter la surcharge des tableaux nous avons volontairement omis la mention du N° CAS malgré l'intérêt de cette information. En effet, des synonymes existent pour de nombreux produits. Nous avons retenu pour la plupart, l'écriture conforme aux normes, sauf quand la longueur de l'appellation était incompatible avec l'espace alloué dans le tableau I.

(junipène au lieu de 1S-(1 $\alpha$ ,3 $\alpha\beta$ ,4 $\alpha$ ,8 $\alpha\beta$ )] décahydro-4,8,8-triméthyl-9-méthylène-1,4-Méthanoazulène).

## RÉSULTATS ET COMMENTAIRES

Ce commentaire de résultats porte, dans un premier temps, sur les performances de la thermodésorption en général et ce que peut apporter l'emploi d'adsorbants réputés plus spécifiques de certains composés ou familles de composés.

Rappel sur les tubes utilisés : Tenax, Chromosorb, Tenax-carbone graphité.

**Tableau I : Résultats de couplage désorption thermique/GC/MS**

N du pic	TR min.	Produit	Tenax		Chromosorb		Tenax carbone graphité	
			Q	S.10 <sup>7</sup>	Q	S.10 <sup>7</sup>	Q	S.10 <sup>7</sup>
<b>1</b>	1,81	éthanol	<b>91</b>	1,66	-	-	<b>91</b>	2,2
<b>2</b>	1,86	2-méthyl butane	<b>91</b>	5,55	55	247,6		17,16
3	1,89	1-pentène	-	-	85	65,9	-	-
4	1,91	pentane	-	-	86	72	-	-
5	1,93	alcool isopropylique	87	8,77	35	17,0	64	12,52
<b>6</b>	2,02	diméthylsulfure	<b>94</b>	0,52	-	-	<b>94</b>	0,56
<b>7</b>	2,04	1,1,2-trichloroéthane	-	-	<b>91</b>	3,03	-	-
8	2,06	2,2-diméthyl butane	-	-	83	5,41	-	-
9	2,07	acétate de méthyle	78	2,92	-	-	59	2,69
10	2,25	1-propanol	91	52,2	72	39,4	87	78,0
<b>11</b>	2,35	1-propanol	-	-	<b>90</b>	97,1	-	-
12	2,36	3-méthylpentane	72	0,887	-	-	86	2,17
<b>13</b>	2,43	2-méthyl 1-pentène	60	1,14	-	-	<b>91</b>	2,44
14	2,51	2-butanol	47	61,3			43	50,44
15	2,57	2-butanol	-	-	83	28	-	-
16	2,65	2-butanol	-	-	83	103,6	-	-
17	2,72	acétate d'éthyle	-	-	72	160,4	35	37,9
18	2,79	méthylcyclopentane	-	-	-	-	87	2,25
<b>19</b>	2,88	propanoate de méthyle	72	29,1	<b>90</b>	12,9	49	29,77
<b>20</b>	2,98	2-méthyl 1-propanol	-	-	<b>91</b>	17,9	-	-
<b>21</b>	3,09	1,2-dichloroéthane	<b>96</b>	1,55	-	-	-	-
22	3,11	3,3-diméthyl pentane	-	-	50	1,40	72	1,05
23	3,18	3-méthyl butanal	-	-	64	0,611	58	0,39
<b>24</b>	3,26	benzène	<b>91</b>	<b>31,4</b>	<b>91</b>	<b>36,0</b>	<b>94</b>	<b>34,0</b>
<b>25</b>	3,38	1-butanol	-	-	<b>90</b>	28,9	-	-
26	3,45	1-butanol	78	156	-	-	83	113,5
27	3,58	1-butanol	80	165,1	-	-	-	-
<b>28</b>	3,70	1-butanol	-	-	<b>90</b>	259,8	80	253,5
29	3,73	méthyl isobutanoate	-	-	62	3,35	49	5,89
30	3,80	3-méthyl 2-butanol	-	-	-	-	80	0,85
<b>31</b>	3,85	allyl méthyl sulfure	<b>94</b>	2,89	45	5,33	<b>90</b>	5,62
<b>32</b>	3,91	trichloréthylène	<b>96</b>	<b>29,7</b>	<b>93</b>	<b>16,0</b>	<b>97</b>	<b>34,1</b>
33	4,06	2-pentanol	78	8,8	-	-	-	-
34	4,15	2-pentanol	-	-	72	5,90	59	12,0
35	4,30	propanoate d'éthyle	83	131	-	-	83	134,5
36	4,34	acétate de propyle	83	18,2	78	11,2	64	18,8
<b>37</b>	4,41	méthyl cyclohexane	<b>91</b>	<b>2,50</b>	<b>91</b>	<b>7,57</b>	<b>94</b>	<b>10,35</b>
<b>38</b>	4,52	butanoate de méthyle	<b>94</b>	<b>64,6</b>	<b>94</b>	<b>41,1</b>	<b>94</b>	<b>65,8</b>
39	4,61	2,5-diméthyl hexane	-	-	-	-	87	0,7
40	4,67	éthyl cyclopentane	64	2,21	45	2,37	-	-
<b>41</b>	4,75	isobuténycarbinol	<b>93</b>	0,83	-	-	-	-
<b>42</b>	4,78	3-méthyl 1-butanol	<b>90</b>	3,45	59	5,98	59	5,35
<b>43</b>	4,98	diméthyldisulfure	<b>96</b>	<b>91,2</b>	<b>96</b>	<b>142,2</b>	<b>96</b>	<b>80,2</b>
44	5,01	2-méthyl 1-butanol	83	11,6	83	13,9	64	9,03
<b>45</b>	5,15	2,3,5-triméthyl pentane	-	-	64	1,86	<b>90</b>	1,79
<b>46</b>	5,33	propionate d'isopropyle	<b>90</b>	2,89	50	2,46	59	3,71
47	5,46	éthyl isobutanoate	58	33,1	49	21,6	46	36,2
<b>48</b>	5,57	toluène	<b>91</b>	<b>99,4</b>	<b>94</b>	<b>66,6</b>	<b>91</b>	<b>104</b>
49	5,64	1-pentanol	64	1,51	-	-	86	2,57

Tableau I : Résultats de couplage désorption thermique/GC/MS (suite)								
N du pic	TR min.	Produit	Tenax		Chromosorb		Tenax carbone graphité	
			Q	S.10 <sup>7</sup>	Q	S.10 <sup>7</sup>	Q	S.10 <sup>7</sup>
50	5,72	3-méthylheptane	90	1,54	-	-	90	2,92
51	5,90	1-pentanol	80	33,8	90	40,2	86	43,8
52	6,26	1-octène	93	2,22	73	2,22	93	2,96
53	6,37	1,2-diméthylcyclohexane	-	-	83	1,46	93	2,1
54	6,52	octane	95	16,3	95	11,6	91	17,7
55	6,82	butanoate d'éthyle	90	561	96	360,1	91	585
56	7,00	propanoate de propyle	83	27,5	83	16,0	83	29,0
57	7,12	acétate de butyle	83	20,5	83	13,9	83	22,4
58	7,26	2,4-diméthylheptane	95	3,58	95	3,96	95	7,3
59	7,38	hexaméthyltrisiloxane	-	-	-	-	90	4,36
60	7,41	pentanoate de méthyle	93	9,48	87	5,77	87	12,4
61	7,56	éthylcyclohexane	87	3,27	91	1,86	91	4,76
62	7,67	1,1,3-triméthylcyclohexane	46	0,93	60	3,45	87	8,60
63	7,85	4-méthyl-1-pentanol	78	5,67	-	-	-	-
64	7,86	diméthylsulfoxyde	-	-	93	16,2	-	-
65	7,98	chlorobenzène	-	-	95	23,1	-	-
66	8,00	butanoate de 1-méthyléthyle	58	17,1	-	-	60	19,2
67	8,16	1,3,5-triméthylcyclohexane	91	0,833	91	9,61	91	3,72
68	8,30	butanoate de 2-méthyléthyle	43	37,6	58	35,4	43	40,2
69	8,39	heptanoate d'éthyle	35	19,1	59	23,3	45	21,3
70	8,55	éthylbenzène	91	28,2	91	33,9	91	34,3
71	8,63	4-méthyl-1-octane	93	7,15	90	4,71	87	9,31
72	8,64	2,6-diméthylundécane	-	-	83	6,87	-	-
73	8,82	p.xylène	97	62,6	97	47,6	97	66,5
74	8,89	3-méthyl-1-octane	-	-	53	5,51	64	6,06
75	8,91	diméthylsulfoxyde	-	-	94	4,71	-	-
76	8,97	1-hexanol	78	23,9	72	24,8	64	22,8
77	9,11	1,2,4-triméthylcyclohexane	93	0,838	64	0,80	87	3,67
78	9,17	acétate de 3-méthyl-1-butanol	83	2,18	-	-	-	-
79	9,40	1-éthyl-4-méthylcyclohexane	91	3,78	91	5,67	91	7,49
80	9,46	1-éthyl-2-méthylcyclohexane	86	2,12	70	3,28	87	3,60
81	9,54	styrène	97	17,7	95	13,9	95	19,6
82	9,62	p.xylène	91	25,7	91	16,5	91	27,1
83	9,93	butanoate de propyle	91	72,1	64	39,3	87	75,8
84	9,97	butanoate de butyle	64	55,2	74	54,3	83	63,8
85	10,04	octanoate d'éthyle	32	45,9	37	34,3	35	52,3
86	10,17	1-éthyl-4-méthylcyclohexane	93	1,025	83	1,89	91	2,47
87	10,29	propanoate de butyle	83	20,4	83	16,7	83	21,9
88	10,60	1,1,7-triméthyl-tricyclo[2,2,1,0,2,6]heptane	38	0,910	94	2,74	94	3,94
89	10,63	diméthylsulfoxyde	91	1,58	-	-	-	-
90	10,74	1-méthyléthylbenzène	91	11,5	87	8,75	91	11,65
91	10,90	propylcyclohexane	91	8,84	74	7,07	83	10,3
92	11,08	alpha pinène	95	45,7	94	84,0	94	125,6
93	11,35	butanoate de méthylhexyle	39	87,5	45	65,6	42	98,3

Tableau I : Résultats de couplage désorption thermique/GC/MS (suite)								
N du pic	TR min.	Produit	Tenax		Chromosorb		Tenax carbone graphité	
			Q	S.10 <sup>7</sup>	Q	S.10 <sup>7</sup>	Q	S.10 <sup>7</sup>
94	11,56	camphène	-	-	97	9,18	96	22,5
95	11,60	2-méthylbutanoate de butyle	45	6,46	59	2,55	-	-
96	11,71	butanoate de 3-méthylpropyle	78	2,18	-	-	-	-
97	11,77	propylbenzène	90	18,6	46	18,7	76	34,0
98	11,92	butanoate de 2-méthylpropyle	72	7,40	78	6,68	64	10,1
99	11,94	1-éthyl-3-méthylbenzène	93	72,3	92	52,2	93	77,9
100	12,20	2-méthyl nonane	91	14,1	74	12,0	90	13,4
101	12,30	diméthyltrisulfure	-	-	89	44,2	41	65,9
102	12,42	3-méthylnonane	83	21,7	87	18,35	83	26,2
103	12,50	b phellandrène	91	23,8	91	19,8	-	-
104	12,59	b pinène	94	38,7	94	57,7	95	112
105	12,70	1-éthyl-2-méthyl benzène	94	16,9	93	12,3	94	18,8
106	12,78	1-méthyl-2-propylcyclohexane	87	8,27	78	7,25	72	9,52
107	12,88	1-méthyl-3-propylcyclohexane	86	12,4	-	-	43	15,2
108	12,95	phénol	81	7,28	-	-	76	9,04
109	13,05	2,2,4,6,6-pentanéthylheptane	59	4,89	64	7,24	38	5,08
110	13,18	1,3,5-triméthylbenzène	94	98,3	-	-	64	117
111	13,29	butanoate de 1-méthylpropyle	-	-	83	9,74	-	-
112	13,38	butanoate de butyle	83	98,3	90	88,6	83	108,9
113	13,49	hexanoate d'éthyle	70	122	80	47,3	52	127
114	13,83	1,4-dichlorobenzène	95	42,4	97	37,5	94	49,3
115	13,99	carène	-	-	83	3,41	97	6,34
116	14,24	1,2-diéthylbenzène	64	34,8	64	27,9	-	-
117	14,78	limonène	93	1446	94	1074	94	1531
118	14,92	butanoate de 2-méthylpentyle	50	4,60	-	-	43	5,10
119	15,17	1,3-diéthylbenzène	94	3,79	-	-	-	-
120	15,22	1-méthyl-3-propylbenzène	74	15,1	76	16,9	81	18,9
121	15,33	1-méthyl-2-propylbenzène	35	11,3	76	9,16	91	11,2
122	15,48	1-méthyl-4-(1-méthyléthyl)-1,4-cyclohexadiène	94	44,0	94	32,4	94	52,4
123	15,63	2-méthyl-décane	94	16,5	94	13,0	90	17,8
124	15,72	1-méthyl-4-propylbenzène	91	8,40	87	6,23	91	11,3
125	15,84	3-méthyl-décane	96	15,5	95	11,4	95	19,6
126	16,00	4-méthylphénol	95	7,41	-	-	95	8,28
127	16,05	4-éthyl-1,2-diméthylbenzène	94	6,93	94	10,6	95	6,83
128	16,11	4-éthyl-1,2-diméthylbenzène	94	9,08	87	7,02	90	9,08
129	16,21	1-butyl-1-méthylcyclopropane	64	2,42	86	2,08	89	2,39
130	16,31	4-éthyl-2,3-diméthylbenzène	91	10,4	55	12,9	94	13,75
131	16,44	4-carène	-	-	55	6,91	90	10,8
132	16,61	butanoate d'octyle	64	27,6	64	26,5	-	-
133	16,83	undécane	91	63,0	91	63,0	91	63,0

**Tableau I : Résultats de couplage désorption thermique/GC/MS (suite)**

N du pic	TR du min.	produit	Tenax		Chromosorb		Tenax carbone graphité	
			Q	S.10 <sup>7</sup>	Q	S.10 <sup>7</sup>	Q	S.10 <sup>7</sup>
134	17,02	4-méthyl-1-(1-méthyléthyl)-bicyclo[3.1.0]hexan-3-one	97	20,2	97	15,4	96	19,5
135	17,12	2-méthyl trans décaline	97	5,28	97	3,97	97	4,61
136	17,19	2,6-diméthyldécane	50	3,44	53	2,31	-	-
137	17,25	diéthénylbenzène	-	-	87	3,94	-	-
138	17,45	1,2,3,4-tétraméthyl benzène	-	-	93	4,17	94	5,54
139	17,49	trans-p-2,8-menthadiène-1-ol	93	22,6	-	-	-	-
140	17,66	3,7-diméthyldécane	70	8,78	-	-	92	7,43
141	17,73	1-dodécène	45	1,41	42	1,19	30	1,37
142	17,83	hexanoate de 2-méthylpropyle	42	4,10	45	3,87	50	4,55
143	17,89	butylcyclohexane	59	5,94	59	5,26	59	6,60
144	18,03	hexylcyclopentane	55	4,95	46	4,25	46	6,00
145	18,20	1,4-diéthyl-2-méthylbenzène	83	1,97	64	1,67	70	2,70
146	18,26	camphor(D)	91	3,25	70	2,97	83	3,09
147	18,48	1-éthyl-3,5-diméthylbenzène	58	5,35	49	4,16	-	-
148	18,52	3-éthylheptane	11	3,53	30	2,09	-	-
149	18,62	benzoate de 2-[(triméthylsilyl)oxy]-triméthylsilyle	72	44,6	72	24,3	72	56,1
150	18,68	4-méthylundécane	81	44,3	93	2,87	93	4,50
151	18,82	2-méthylododécane	76	7,35	58	6,29	64	7,77
152	18,89	1,1-diméthylpropylbenzène	46	3,27	43	3,72	38	4,38
153	19,02	3,8-diméthylodécane	64	7,63	64	5,67	59	6,74
154	19,31	4-méthyl-1-(1-méthyléthyl)-3-cyclohexène-1-ol	90	2,45	64	2,11	91	2,19
155	19,52	1-méthyl-2-propylcyclohexane	49	4,67	50	2,13	53	4,96
156	19,62	2-méthylène-5-(1-méthyléthényl)-cyclohexanol	87	4,72	-	-	-	-
157	19,68	hexanoate de butyle	74	8,71	78	10,8	64	10,58
158	19,88	octanoate d'éthyle	87	5,48	86	4,05	86	6,08
159	19,96	dodécane	93	19,7	94	10,5	94	20,0
160	20,37	2,6-diméthylundécane	94	4,53	93	2,83	91	4,48
161	20,50	diméthyltétrasulfure	87	2,33	-	-	83	2,55
162	20,60	2-méthyl-5-(1-méthyléthényl)-2-cyclohexène-1-ol	83	3,20	-	-	-	-
163	20,65	2-butyl-1,1,3-triméthylcyclohexane	-	-	50	0,54	52	0,73
164	21,13	hexylcyclohexane	72	1,07	87	0,976	83	0,98
165	21,22	décylcyclopentane	-	-	-	-	87	0,55
166	21,36	d-carvone	96	98	93	1,06	97	0,86
167	21,52	2,6-diméthylundécane	58	0,80	-	-	76	1,54
168	21,65	butyrate de linalyle	90	0,62	83	0,64	90	0,90
169	21,71	4-méthylododécane	96	0,63	-	-	95	0,62
170	22,12	2,6-diméthylheptadécane	83	1,05	87	0,59	83	1,04
171	22,35	docosane	72	0,74	-	-	86	0,60

**Tableau I : Résultats de couplage désorption thermique/GC/MS (suite)**

N du pic	TR du min.	Produit	Tenax		Chromosorb		Tenax carbone graphité	
			Q	S.10 <sup>7</sup>	Q	S.10 <sup>7</sup>	Q	S.10 <sup>7</sup>
172	22,72	octanoate de propyle	-	-	59	0,39	96	0,58
173	22,83	1-méthylnaphtalène	-	-	49	1,09	45	1,87
174	22,91	tridécane	96	3,28	94	1,70	93	2,97
175	23,62	2,5-diméthylundécane	87	3,27	50	1,62	87	3,36
176	24,17	heptylcyclohexane	89	0,39	-	-	-	-
177	25,41	caprylate de butyle	94	0,80	96	0,37	97	0,87
178	25,62	décanoate d'éthyle	64	1,41	95	0,62	97	1,43
179	25,72	tétradécane	93	1,33	98	0,52	98	1,12
180	26,12	junipène	90	0,52	-	-	97	0,48
181	26,47	caryophyllène	99	0,95	95	0,49	99	1,13
182	27,39	4,6-diméthylododécane	-	-	-	-	87	0,32
183	28,38	pentadécane	93	0,61	-	-	93	0,63

### Performances de fixation des COV et performances d'identification

Les chiffres cités ci-après résultent de la combinaison de deux facteurs permettant de porter un jugement de valeur : aptitude de l'adsorbant à fixer des COV plus ou moins spécifiques d'une part et d'autre part, adéquation de la rampe thermique imposée à la colonne chromatographique puisque cette rampe définit une qualité de séparation, conditionnant elle-même le caractère "incontestable" de l'identification. Or il convient de rappeler que cette rampe est commune à toutes nos analyses et il peut se trouver des coélutions qui auraient pu être, sinon évitées, tout au moins limitées au moyen d'une rampe plus adaptée, mais nous tenons à conserver des conditions opératoires simples, donc polyvalentes. Compte tenu de cette remarque préalable ajoutée à nos critères d'identification définis plus haut nous pouvons prétendre que :

- 145 composés sont identifiés sur Tenax dont 102 avec  $Q \geq 75$  et 70 avec  $Q \geq 90$ ,
- 141 composés sont identifiés sur Chromosorb dont 87 avec  $Q \geq 75$  et 54 avec  $Q \geq 90$ ,
- 147 composés sont identifiés sur Tenax-carbone graphité dont 105 avec  $Q \geq 75$  et 68 avec  $Q \geq 90$ .

On peut donc admettre que les conditions analytiques imposées au chromatographe sont relativement acceptables.

### Degré de spécificité de fixation des COV, établissement d'un diagnostic

Si on accepte de considérer l'ensemble des trois tubes : 184 COV sont identifiés, autrement dit, lorsqu'un mélange très complexe doit être analysé de façon un peu exhaustive, la thermodésorption d'un ensemble de tubes doit être envisagée.

Par ailleurs il convient de noter que parmi ces 184 composés identifiés,

34 le sont avec  $Q \geq 90$  sur les trois tubes,  
20 avec  $Q \geq 90$  sur 2 tubes,  
25 avec  $Q \geq 90$  sur un seul tube.

Si on accepte volontiers l'idée qu'un mélange très complexe de COV suppose une étude "multi-tubes", il convient néanmoins de porter un jugement sur le degré d'efficacité, ou d'erreur, commise par un opérateur qui utiliserait un seul lit de matériau adsorbant. En effet les performances de chaque tube paraissent proches en terme de nombre de composés identifiés (145, 141 et 147).

En revanche la question qui importe est la suivante : est-ce qu'il existe au moins un tube, parmi ceux testés au cours de ce travail, qui présente une aptitude de fixation assez large pour attirer l'attention de l'opérateur sur la nécessité de compléter l'étude entreprise avec des tubes plus spécifiques afin d'éviter une erreur majeure ? En effet le danger est d'avoir involontairement "occulté" une ou plusieurs familles de composés parce que tous les membres de cette famille sont ignorés par cet adsorbant.

Quelques éléments de réponse à cette question sont déjà connus :

- les produits très légers ne sont pas retenus sur les tubes testés ici ;
- les acides organiques ne sont pas retenus, mais les indices de leur présence sont là : nous avons identifié alcools et esters, l'attention de l'opérateur est donc sollicitée ;
- aucune amine n'a été détectée au cours de cette étude, ce qui paraît peu plausible. En fait, les amines en C2, C3 présentent un volume de perçage faible vis à vis d'adsorbants classiques et non spécifiques, ce qui peut conduire à une éviction artificielle de ces composés, surtout dans un milieu un peu chargé induisant des compétitions d'adsorption éventuellement sévères ;
- peu d'aldéhydes et cétones ont été identifiées mais elles le sont cependant en nombre suffisant pour alerter et mettre en place des moyens spécifiques.

Pour toutes ces familles chimiques, les matériaux adsorbants ou démarches analytiques très spécifiques sont connus :

- adsorption sur Spherocarb pour les produits très légers ;
- adsorption sur Porapak pour les acides organiques ;
- adsorption sur Porapak N pour les amines ;
- adsorption sur silice greffée DNPH pour les aldéhydes et cétones.

Mais ces matériaux spécifiques imposent souvent une colonne chromatographique qui peut également être particulière, ou une démarche analytique qui l'est tout autant (par exemple LC-MS pour les aldéhydes et cétones). Ce type d'étude exhaustive sort du cadre que nous nous sommes fixés ici.

Le constat doit être dressé : la thermodésorption est une méthode analytique aisée à mettre en œuvre et plu-

sieurs appareils performants existent sur le marché, mais il faut admettre que l'adsorbant universel est hors de portée. La question devient donc : quelle pourrait être la combinaison d'adsorbants qui permettrait d'établir un premier diagnostic fiable, ouvrant la voie à l'établissement d'une procédure analytique plus adaptée ?

Cette étude permet de dégager quelques conclusions provisoires : le tube Tenax permet d'identifier 10 composés non reconnus par les autres tubes, le tube Chromosorb permet d'identifier 11 composés non reconnus par les autres tubes tandis que le tube Tenax/carbone graphité permet d'identifier seulement 6 produits non reconnus par les autres tubes. Ainsi nous confirmons des remarques déjà formulées auparavant : un tube dans lequel sont insérés des adsorbants "complémentaires" semble être le plus performant pour une analyse de type coup de sonde, par exemple : Tenax + Chromosorb.

### Extraction par solvant, quelle performance ?

Aux côtés de la thermodésorption, il existe une autre méthode officiellement reconnue et codifiée<sup>[6]</sup>, c'est l'accumulation sur charbon actif suivie de l'extraction au moyen du sulfure de carbone.

Les avantages de cette méthode sont indéniables :

- l'extraction par solvant suivie d'une analyse GC/MS est une technique facile à mettre en œuvre puisqu'un "simple" GC/MS suffit ;
- il est facile de vérifier la non percée du matériau adsorbant, c'est le rôle dévolu à la deuxième partie aval du remplissage adsorbant ;
- les analyses chromatographiques peuvent être multipliées, avec en particulier des conditions différentes de split, très utiles dans le cas de gamme de concentrations inconnues.

Evidemment cette méthode présente également ses limites, dont la principale, imposée par la présence du solvant : tous les composés dont les temps de rétention sont voisins de celui du solvant seront occultés. Ceci concerne tous les composés légers dans le cas de CS<sub>2</sub>. Les résultats concernant notre étude comparative sont rassemblés dans le tableau II.

70 COV sont identifiés (avec  $Q \geq 75$ ), dont 48 avec  $Q \geq 90$ .

Parmi ces 70 composés, 47 COV ont été également identifiés par désorption thermique (voir tableau I).

Le fait marquant demeure celui-ci : 23 COV ne sont identifiés que sur charbon actif, alors que selon les critères déjà décrits, ces composés ne l'ont pas été, tout au moins formellement, avec les thermodésorptions. On peut admettre que ces performances peuvent être attribuées au moins partiellement à la chaîne analytique (colonne de 60 m) conduisant à une séparation plus performante, induisant une identification qui l'est tout autant.

En revanche, la limite de cette méthode est confirmée :

la majorité des produits non détectés correspond aux produits légers qui éluent pendant le délai imposé par l'élution du solvant (solvant delay).

Quant aux produits lourds non détectés (produits plus lourds que le dodécane), c'est le paramètre durée d'analyse, volontairement limité à 50 minutes qui a été le facteur limitant (température de la colonne chromatographique limitée à 260°C) pour tenter de ne pas trop s'éloigner de la durée moyenne des analyses issues de la désorption thermique dont la durée n'excède pas 30 minutes.

Tous les produits détectés avec  $Q > 90$  dans les trois désorptions thermiques sont reconnus dans l'extraction liquide, sauf le 2,4-diméthylheptane, le 1-éthyl-4-méthylcyclohexane, le 3-méthyldécane, le 2,6-diméthylundécane, le D-carvone.

Nous avons des facteurs de ressemblance très élevés (97, 98) pour certains produits identifiés, y compris pour des pics de surface faible. Ceci est probablement dû à une focalisation plus nette dans le cas d'une injection à la seringue ainsi qu'à une longueur de colonne nettement plus forte induisant une séparation plus poussée.

A condition de retenir une accumulation sur une superposition de lits adsorbants, par exemple ici Tenax+ Chromosorb, la thermodésorption est plus performante que l'extraction liquide (plus de 180 composés séparés et identifiés), en particulier pour la détection et l'identification des produits légers. En revanche le contrôle du non perçage est presque automatique sur une cartouche de charbon actif (il suffit de faire extraction et analyse des deux parties du tube) alors que le montage de deux tubes en série s'impose lorsqu'un prélèvement est conduit dans un milieu inconnu avec des tubes destinés à la thermodésorption.

**Tableau II : Résultats de l'analyse GC/MS après accumulation sur charbon actif et extraction au sulfure de carbone**

N du pic	TR min.	Produit	Présent sur tubes*	Q	Surface.10 <sup>7</sup>
1	12,28	1-butanol	o**	91	2,105
2	12,55	benzène	o	91	0,395
3	12,68	cyclohexane	n***	90	0,129
4	12,88	3-méthylhexane	n	91	0,060
5	13,67	1,2-diméthylcyclopentane	n	76	0,016
6	13,82	heptane	n	94	0,161
7	14,05	trichloréthylène	o	98	0,176
8	14,66	butanoate de méthyle	o	91	0,664
9	15,18	3-méthyl 1-butanol	o	90	0,155
10	15,23	méthylcyclohexane	o	97	0,102
11	15,36	2-méthyl 1-butanol	o	83	0,089
12	16,00	diméthyldisulfide	o	97	7,23
13	16,11	Éthyl isobutanoate	o	90	0,212
14	16,45	1-pentanol	o	90	0,170

**Tableau II : Résultats de l'analyse GC/MS après accumulation sur charbon actif et extraction au sulfure de carbone (suite)**

N du pic	TR min.	Produit	Présent sur tubes*	Q	Surface.10 <sup>7</sup>
15	16,59	4-méthylheptane	n	76	0,023
16	16,92	toluène	o	91	1,077
17	17,82	butanoate d'éthyle	o	97	7,49
18	17,93	octane	o	94	0,190
19	18,07	hexaméthylcyclotrisiloxane	o	86	0,020
20	18,15	propanoate de propyle	o	83	0,251
21	18,33	acétate de butyle	o	78	0,114
22	18,61	tétrachloréthylène	n	97	0,130
23	19,43	butanoate de 1-méthyléthyle	o	83	0,098
24	19,74	propanoate de méthylpropyle	n	78	0,169
25	19,83	butanoate de 2-méthyléthyle	n	95	0,200
26	20,05	butanoate de pentyle	n	78	0,028
27	20,34	chlorobenzène	o	97	0,065
28	20,49	4-méthylcyclohexane	o	87	0,046
29	20,63	1,2,4-triméthylcyclohexane	o	90	0,042
30	20,82	éthylbenzène	o	91	0,301
31	21,15	xylène	o	97	0,384
32	21,21	xylène	o	97	0,123
33	21,61	1,2,4-triméthylcyclohexane	o	93	0,029
34	21,70	butanoate de propyle	n	90	0,972
35	21,93	nonane	n	95	0,364
36	22,14	xylène	n	95	0,192
37	22,90	1,2,3-triméthylcyclohexane	o	86	0,035
38	23,26	3,6-diméthylcyclohexane	n	93	0,214
39	23,66	propylcyclohexane	n	92	0,199
40	23,81	a pinène	o	97	0,979
41	23,49	2-méthylnonane	o	93	0,135
42	24,46	propylbenzène	o	87	0,150
43	24,60	camphène	o	98	0,088
44	24,68	1-éthyl 2-méthylbenzène	o	95	0,443
45	24,84	1-éthyl 2-méthylbenzène	n	94	0,167
46	24,98	1,2,4-triméthylbenzène	o	94	0,225
47	25,22	b phélandrène	o	91	0,220
48	25,39	butanoate de butyle	o	86	0,921
49	25,47	diméthyltrisulfure	o	91	1,11
50	25,64	b pinène	o	94	0,830
51	25,69	décane	n	95	0,728
52	25,78	menthane	n	76	0,063
53	26,00	1,2,3-triméthylbenzène	n	97	0,473
54	26,49	4-méthyldécane	o	90	0,220
55	26,59	carène	o	87	0,121
56	26,81	p-isopropylméthylbenzène	o	81	0,062
57	26,98	1,2-dichlorobenzène	o	98	1,58
58	27,28	limonène	o	91	15,50
59	27,42	butylcyclohexane	n	81	0,242
60	27,55	eucalyptol	n	78	0,074
61	27,59	butanoate de 3-méthylbutyle	n	78	0,069
62	27,83	4-méthyldécane	o	91	0,132
63	28,12	1-éthyl 3,5-diméthylbenzène	o	95	0,068

**Tableau II : Résultats de l'analyse GC/MS après accumulation sur charbon actif et extraction au sulfure de carbone (suite)**

N du pic	TR min.	Produit	Présent sur tubes*	Q	Surface.10 <sup>7</sup>
64	28,20	3-carène	o	81	0,351
65	28,58	1-méthylpropylbenzène	o	87	0,052
66	28,98	1,2,3,5-tétraméthylbenzène	o	81	0,076
67	29,19	undécane	o	94	0,450
68	30,11	thujone	n	96	0,099
69	30,76	décahydro2-méthylnaphtalène	n	95	0,045
70	32,45	dodécane	o	93	0,117

\* : tubes à Tenax, Chromosorb, Tenax-carbone graphité

\*\* : o = oui

\*\*\* : n = non

### Comparaison des rapports de surfaces des pics majoritaires

Bien que la quantification ne soit pas l'objet de cet article, un examen des rapports des surfaces obtenues pour ce qui touche aux composés majoritaires permet d'engager une réflexion sur les capacités de fixation par accumulation, et au-delà, sur la fiabilité de l'analyse quantitative qui, en principe, demeure l'objectif final de ces mesures. La comparaison des rapports de surface permet de situer la validité des concentrations déterminées au moyen de l'une ou l'autre des méthodes.

Ces résultats sont rassemblés dans le tableau III.

Premier constat encourageant : les composés définis comme étant majoritaires par leur surface le sont dans toutes les "filères analytiques".

Deuxième constat, mais évidemment sans réelle surprise : il apparaît une similitude entre l'accumulation sur Tenax et l'accumulation sur Tenax-carbone graphité, le rapport Tenax/Tenax-carbone graphité étant compris entre 0,944 et 1,14 pour 6 produits sur 8 évalués. Sur ces huit rapports, 7 sont inférieurs à 1. Compte tenu des conditions dans lesquelles les phases d'accumulation ont été conduites (en série) ces résultats illustrent la relative stabilité de l'émission collectée dans la canne métallique mais ne permettent pas de conclure que l'un des adsorbants est plus performant.

Par contre les comparaisons sont plus délicates avec le Chromosorb car la sélectivité de ce matériau adsorbant intervient, ce qui induit probablement un volume de perçage différent pour beaucoup de produits, y compris notre composé de référence le benzène. Il convient donc de cantonner ce type d'adsorbant à la quantification des composés polaires pour lesquels il a été développé.

La question majeure est évidemment relative à la comparaison charbon actif et adsorbant type Tenax puisque sans être totalement différents les rapports de surface peuvent présenter des écarts très conséquents. Ceci peut être dû à la variation avec le temps de l'émission des COV dans le casier pilote ou à des performances de

**Tableau III : Comparaison des rapports des surfaces obtenues selon les filières analytiques**

Par rapport à un produit de référence				
Rapport de surface des pics	Charbon actif	Tenax	Chromosorb	Tenax-carbone graphité
toluène/benzène	2,73	3,17	1,85	3,05
trichloréthylène /benzène	0,446	0,95	0,444	1,00
toluène /trichloréthylène	6,12	3,34	4,16	3,04
éthylbenzène /benzène	0,762	0,898	0,942	1,01
α pinène/benzène	2,48	1,455	2,33	3,69
butanoate de méthyle/benzène	1,68	2,05	1,14	1,94
limonène/benzène	39,2	46,0	29,8	45,0
diméthylsulfure /benzène	18,3	2,90	3,95	2,36
Par comparaison aux surfaces sur Tenax				
Produit	Tenax/Chromosorb	Tenax/Tenax-carbone graphite		
benzène	0,872	0,923		
trichloréthylène	1,86	0,870		
butanoate de méthyle	1,57	0,981		
diméthylsulfure	0,641	1,14		
toluène	1,49	0,958		
éthylbenzène	0,831	0,822		
α pinène	0,544	0,363		
limonène	1,346	0,944		

piégeage différentes des deux matériaux adsorbants.

Toutefois il apparaît au moins un composé, le limonène, qui paraît être fixé de manière comparable dans toutes les filières examinées ici.

Une des causes majeures de la dispersion des résultats est très probablement le perçage des adsorbants. Ce perçage a été évalué sur le charbon actif SKC. Dans le cas présent, la plupart des composés sont totalement adsorbés dans la première partie du tube. Mais le cyclohexane (10 %), le 3-méthyl hexane (10 %), l'heptane (14 %), et le décane (3 %) sont détectés de façon notable dans le culot de contrôle. Ces pourcentages sont calculés par le rapport des surfaces (rapportées à la surface de l'étalon interne) entre les deux parties du tube. Le perçage n'a pas été évalué sur les tubes destinés à la thermodésorption.

La deuxième raison de la dispersion relative des résultats présentés dans ce tableau est également due aux compétitions d'adsorption induites par la présence de composés en forte concentration. L'un des auteurs, Rodica Chiriac présente les concentrations déjà mesurées sur ce flux (tableau IV). Les concentrations sont très élevées, de l'ordre du mg.Nm<sup>-3</sup> pour la plupart des produits. Il a été vérifié<sup>[7]</sup> que ce ne sont pas forcément les composés présents majoritairement qui percent mais ils limitent la fixation de composés éventuellement

minoritaires, ce qui pose le problème de l'étalonnage. Or la norme Afnor<sup>[5]</sup> relative à l'étalonnage semble ne pas prendre en compte cette compétitivité d'adsorption possible puisqu'elle repose sur l'addition de composés injectés à la seringue, à partir d'une solution liquide. Pour l'étalonnage, il nous paraît plus sûr de conduire un étalonnage basé sur les techniques d'accumulation en phase gazeuse, soit à partir de mélanges commerciaux (comme le mélange EPA TO14) très onéreux, ou à partir d'une source d'émission contrôlée<sup>[8]</sup> ou encore au moyen d'une rampe à perméation.

**Tableau IV : Dosage quantitatif à partir d'adsorption sur charbon actif et extraction au CS<sub>2</sub>**

Produit	Concentration en µg.Nm <sup>-3</sup>
benzène	1 660
heptane	2 340
trichloréthylène	1 505
toluène	4 232
octane	302
tétrachloroéthylène	1 425
chlorobenzène	293
éthylbenzène	1 092
m-xylène	1 519
p-xylène	536
nonane	686
o-xylène	653
α pinène	1 511
mésitylène	319
β pinène	1 297
décane	3 893
limonène	26 748
undécane	1 873
dodécane	346

A l'évidence, si l'objectif visé d'une étude est la quantification, cette première approche de comparaison de méthodes analytiques rappelle que les paramètres majeurs demeurent le degré de fiabilité du contrôle des volumes de perçage et les compétitions d'adsorption qui renvoient à un étalonnage approprié.

## CONCLUSIONS

Notre première conclusion est que le choix d'un tube dual Tenax TA-Spherocarb tel que préconisé par Environment Agency<sup>[3]</sup> permet certainement de suivre les composés définis comme prioritaires par cette agence, à condition toutefois que le milieu observé soit suffisamment dilué.

Nous avons nous-mêmes adopté une combinaison de plusieurs lits adsorbants permettant de couvrir l'essentiel des familles chimiques susceptibles d'être rencontrées. Ensuite il convient de mettre en œuvre des adsorbants plus spécifiques lorsqu'une étude exhaustive et quantitative est exigée. C'est ce qu'exige par exemple la compréhension de la cinétique de maturation d'un stoc-

kage d'ordures ménagères en fonction des conditions de traitement, anaérobie ou non, et de stockage, en andain ou en silo (thèse en cours<sup>[9]</sup>).

La présente étude ne se prétend rien d'autre qu'être une première approche de comparaison de méthodes analytiques (avec les matériaux adsorbants associés): "voie thermodésorption – voie extraction par solvant". Les commentaires suscités nous invitent à poursuivre ce travail avec encore plus de rigueur (débits volumiques de prélèvement, contrôle des volumes de perçage) sans oublier toutefois que toute procédure développée sur le terrain comporte une part d'incertitude due à des difficultés propres à cet exercice.

Compte tenu des critères que nous nous étions imposés, il est toutefois possible d'admettre que du point de vue qualitatif, quelle que soit la méthode, les rendements en identification sont comparables, environ 200 composés sont identifiés. Les mesures effectuées montrent qu'en ce qui concerne la désorption thermique, la colonne chromatographique ordinaire, HP5MS, suffit pour la séparation et l'analyse qualitative des COV présents, mais il est évident que l'utilisation d'une colonne plus longue augmenterait encore les performances.

Du point de vue quantitatif, chaque méthode analytique permet d'établir une liste de composés classés dans l'ordre décroissant d'abondance. Ces listes présentent une composition qualitative d'une part, et un classement par abondance d'autre part, très semblables. Cet aspect est un premier point positif.

En revanche, cette étude met en lumière une certaine dispersion de résultats qui appelle une étude ultérieure si on rapporte les résultats à une référence interne, le benzène, (existant dans chaque mélange analysé), et ceci pour chaque filière. Il conviendra de faire la part de ce qui relève de l'émission elle-même, des conditions de prélèvement (débits et volume de perçage) et de ce qui dépend éventuellement d'aspects plus fondamentaux (compétition d'adsorption liée aux concentrations induisant une variation du volume de perçage), induisant des techniques d'étalonnage adaptées en cours de validation.

### Rodica Chiriac

Doctorante Ademe, Laboratoire d'application de la chimie à l'environnement, UCB Lyon I, 43, Bd. du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France - Mail : Rodica.Chiriac@insa-lyon.fr

### Ludovic Fine

Technicien CNRS, Département Analyse de gaz, Service central d'analyse CNRS, chemin du Canal, B. P. 22, 69390 Vernaison, France - Mail : l.fine@sca.cnrs.fr

### Jean-Louis Gass

Ingénieur CNRS, Responsable du Service analyse de gaz, Service central d'analyse CNRS, chemin du Canal, B. P. 22, 69390 Vernaison, France - Mail : J.L.GASS@sca.cnrs.fr

### Jean Carre

Maître de conférences, Laboratoire d'application de la chimie à l'environnement, UCB Lyon I, 43, Bd. du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France - Mail : Jean.Carre@insa-lyon.fr

## Nomenclature:

### Temps de rétention

symbole : TR  
unité : min

### Facteur de ressemblance

symbole : Q  
sans unité

### Surface de pic chromatographique

symbole : S  
unité arbitraire "abondance.temps"

### Concentration en phase gazeuse

symbole : [i]  
unités :  $\mu\text{g.Nm}^{-3}$  ou  $\text{mg.Nm}^{-3}$

### Concentration en phase liquide

symbole : [j]  
unités : mg.L<sup>-1</sup>

## Remerciements

Nous tenons à remercier l'Ademe pour son aide par l'intermédiaire d'une bourse de thèse.

Nous remercions également l'équipe du Professeur Gourdon du LAEPSI/INSA qui nous a permis l'accès à ses pilotes d'OM dans le cadre d'une collaboration entre deux thèses Ademe.

## Bibliographie

[1] Allen M. R., Braithwaite A., Hills C. C. Environ. Sci. Technol. 1997, 31 (4) 1054-1061

[2] Bradley A. D., Cook D. J., Edwards

J. S., Johnston A. G., Linforth R. S. T., Taylor A. J ; Sardinia 2001, Cagliari 1-5 octobre 2001

[3] Environment Agency (2002) *Investigation of the composition, emissions and effects of trace components in landfill gas*. R&D Project report P1-438, Environment Agency, Bristol

[4] Environment Agency (2002) *Guidance for monitoring trace components in landfill gas*, Environment Agency, Bristol

[5] Norme NF EN ISO 16017-1 mars 2001 *Echantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire*

[6] Norme NF ISO 16200-1

décembre 2001 *Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse*

[7] Chiriack R. thèse *Étude des émissions de composés organiques volatils par les centres d'enfouissement technique d'ordures ménagères. Evaluation de l'impact environnemental soutenue* prévue à Lyon en septembre 2004

[8] Gass J. L., Cosic R., Ponchin G., Lasnel L. *Procédé et dispositif de mélange de gaz*. PCT Int. Appl. WO 03064016, 2003

[9] Lornage R. thèse *Évaluation des impacts environnementaux de trois filières de stockage d'ordures ménagères*, en cours depuis septembre 2003

## Droits de propriété, économie et environnement

# LES DECHETS

23-25 Juin 2004 - Aix-en-Provence

Les déchets posent aujourd'hui un des problèmes environnementaux redoutables qui à la différence d'autres domaines n'est pas en voie de solution. Tout ce passe comme si le recours aux solutions techniques cherchant à résoudre les effets masquait la recherche relative aux causes. La multiplication des réglementations publiques aboutit trop souvent à aggraver les problèmes ainsi qu'en témoignent les expériences françaises et étrangères. Face à la marée montante des déchets, les solutions réglementaires sont nécessaires mais insuffisantes. Il importe aujourd'hui, comme pour les autres ressources environnementales, de considérer les instruments économiques et institutions juridiques permettant d'échapper à la "Tragedy of the Commons".

### Constat et concepts

Statut juridique et incitations économiques.  
L'approche réglementaire de la collecte et du traitement.  
Evaluation et limites de la politique des déchets en France.  
Evaluation critique des technologies propres.  
Les acteurs économiques : producteurs de déchets ? Une approche en termes de responsabilité.  
Déchets et activité économique : comment concilier compétitivité et Environnement.

### Expériences - Etudes de cas

Gestion des déchets : expériences internationales.  
La bourse des déchets : un outil adapté à la politique de valorisation.  
La valorisation de la fraction fermentescible des ordures ménagères.  
La protection des droits de propriété à travers la localisation des installations.

### Approche prospective de la gestion des déchets

La répression des infractions au niveau international : influence sur les comportements.  
Le Principe Pollueur Payeur devrait-il être remplacé par le Principe Producteur Payeur ?  
Incitations économiques en matière d'élimination.  
Le marché des droits en matière de déchets : vers des permis transférables.  
L'impact environnemental du libre marché dans le cadre de l'élargissement de l'Union Européenne.

Partenaire presse

**ENVIRONNEMENT  
& TECHNIQUE**

Conférence organisée par l'International center for research on environmental issues (I.C.R.E.I) - Centre d'Analyse économique environnement (CA2E), Faculté d'économie appliquée Université d'Aix-Marseille III (F.E.A.)  
Programme et enregistrement sur [www.environnement-propriete.org](http://www.environnement-propriete.org)