



ALcontrol Laboratories



Prélèvement et Analyse d'air

Marjanne van den Berg-Dansen
Formation Fedexsol
Wépion
13 octobre 2015





- **Marjanne van den Berg - Dansen**
- **ALcontrol depuis 1983, dont:**
- **Chef labo (1983-1997)**
- **Chimiste analytique, Département Innovation (> 1997)**
 - **Projets d'études (externes, internes)**
 - **Assistance aux clients (problèmes analytiques, options de recherches ou d'analyses)**
 - **Assistance au labo (problèmes, recherches)**
 - **Organisation de projets spéciaux dans le labo**



Il n'y a plus d'air frais dans le monde...





Contenu:

- **Qu'est-ce que l'air?**
- **Quel air prélève-t-on?**
- **Prélèvement actif**
 - principe
 - tubes, filtres
- **Prélèvement passif**
 - principe
 - badges
- **Comparaison entre prélèvements actifs et passifs**
- **Prélèvement actif: canisters et autres**



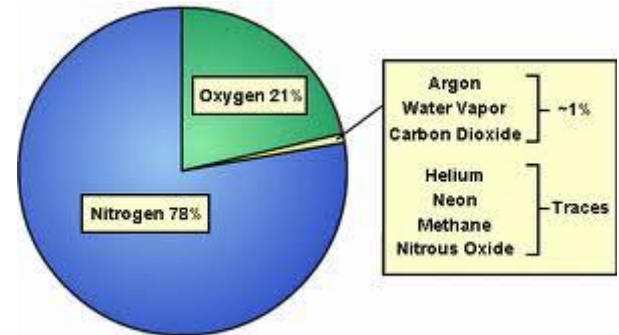
L'Air est un mélange de :

Gaz : constitution volumique moyenne:

→ 78% d'azote (N_2)

→ 21% d'oxygène (O_2)

→ 1% autres, dont des polluants volatiles gazeux



Gouttelettes d'eaux

→ des polluants peuvent y être dissous

Particules → des polluants peuvent y être absorbés

- Poussière
- Pollen
- Amiante
- Résidus de combustion
- Traces métalliques



Deux catégories :

- ◉ **Air ambiant, lieu de travail, gaz du sol**
 - Gaz et particules
 - Prélèvements réalisables par vous-même

- ◉ **Émissions – gaz de rejet (cheminées)**
 - Gaz humide + particules
 - Prélèvements spécifiques





Le prélèvement doit toujours être iso-cinétique (vitesse constante)



- Pendant le prélèvement, rien ne doit perturber l'aérodynamisme dans la conduite d'émission
→ variables : diamètre, flux d'air, longueur du tuyau et température
- Les gouttelettes, particules et gaz seront recueillis et analysés séparément.



Ces mesures demandent des équipements et un savoir-faire bien spécifiques



- **Air ambiant, lieu de travail, gaz du sol**



Le prélèvement doit être adapté aux caractéristiques du lieu de prélèvement

Concentrations variables : faibles à élevées, en fonction de la pollution et/ou de l'activité exercée





GAZ

PARTICULES

PASSIF

ACTIF



polluants gazeux
(hydrocarbures, solvants, mercure, NH_3 ,
 HCN , H_2S)

**poussière,
polluants
adsorbés**
(métaux, HAP)

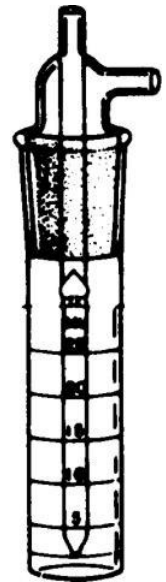


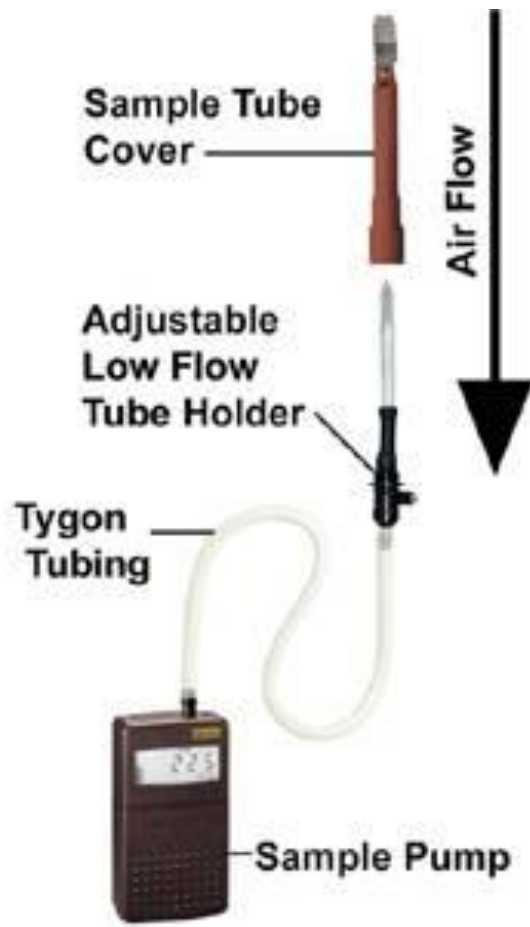
Prélèvement actif





Tubes, filtres, sacs, canisters, pièges à gaz





Principe de prélèvement actif

Air pompé à un débit donné et piégé dans/sur un support

En fonction du paramètre recherché :

- Variation du support
- Variation du débit
- Variation du volume prélevé



Pompe à air

Débit: ~0,7 – ~2 L/min

Réglage souvent dans le labo au débit souhaité

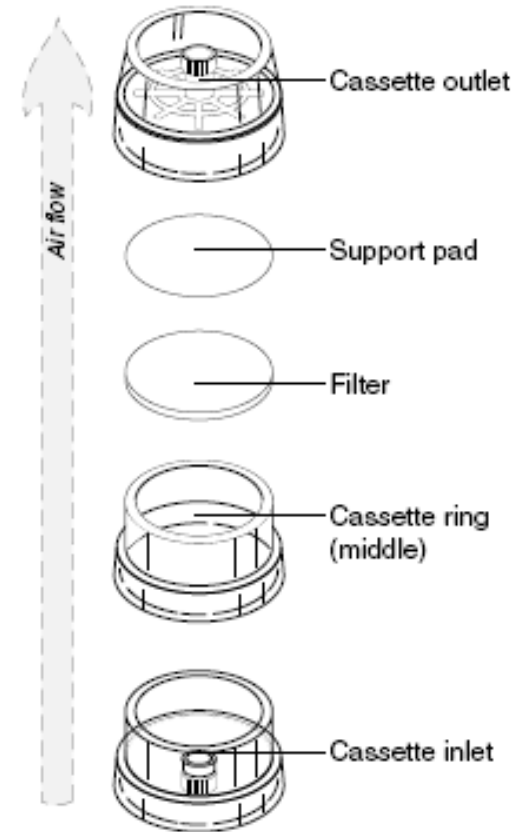
Pour des débits plus bas de 0,7 L/min il faut utiliser un support de bas débit

Batterie: service de 8 - 12 h, sous conditions normales



Mesure de polluants adsorbés sur les poussières :

- Métaux, composés organiques (types HAP particuliers)
- Prélèvement à un débit maximum de 5L/min





Mesure de fibres d'amiante :



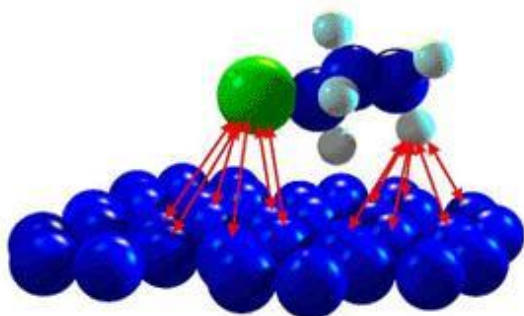
- **Prélèvement sur filtre microcellulose ou microcellulose enrobé d'or**
- **Prélèvement à un débit de 8 – 30 L/min (ISO 14966)**
- **Analyse par MEBA, META ou MCP**

- **Limite: 300 fibres/m³ d'air, échantillon de 1 m³ d'air par cm² de filtre (MEBA)**

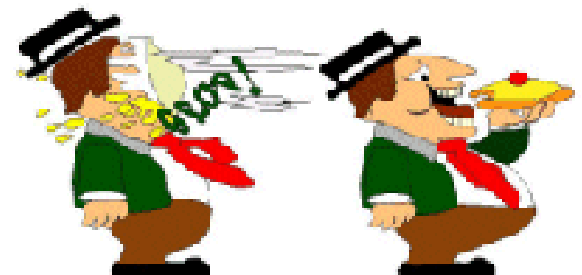


Différentes types d'Adsorption:

- Type 'Van der Waals', adsorption à une surface, p.e.:
BTEX à charbon actif ou tenax
- Type réaction acide-base, p.e.:
NH₃ à gel de silice modifié par acide sulfurique
HCN à sodo calcique
- Type réaction chimique, p.e.:
Hg à hopkalite
Formaldehyde à gel de silice modifié par DNPH



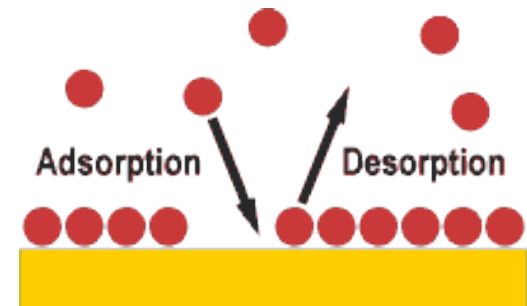
Adsorption versus Absorption





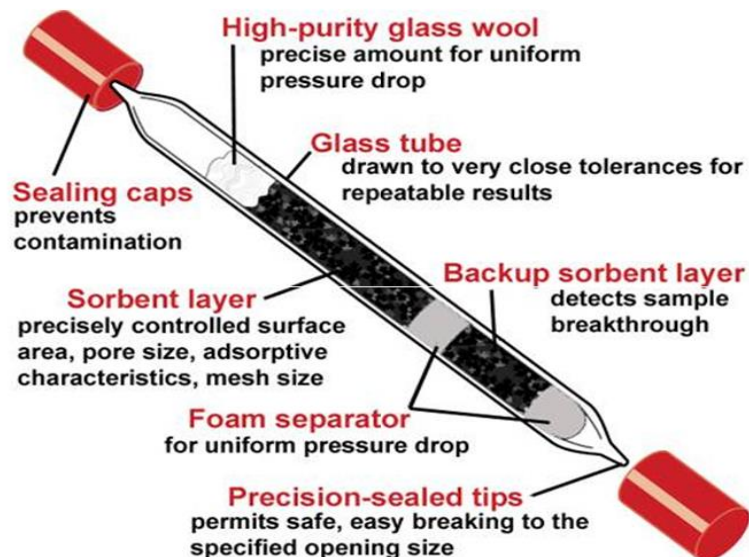
Différentes types de désorption:

- **Chimiquement:**
extraction par solvant
résoudre de l'absorbant
- **Thermiquement :**
désorption par chauffage

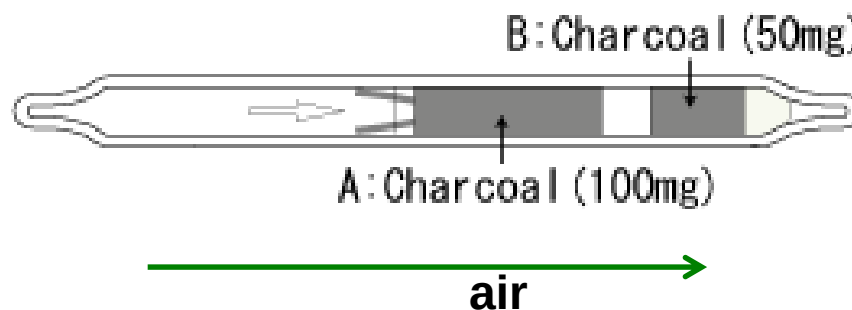




Tube d'adsorption



Large gamme de tubes

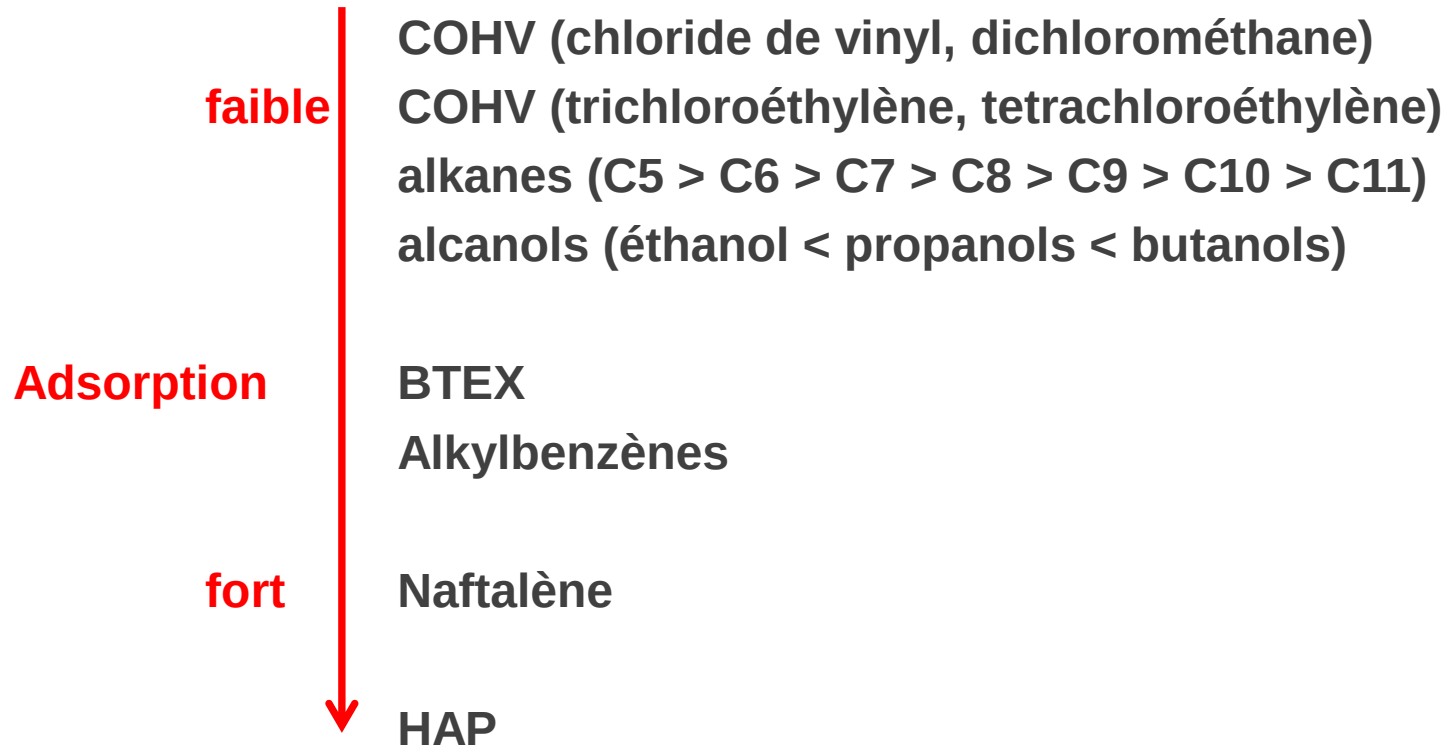




Type de tube	Paramètres
Charbon actif	Composants volatils (BTEX, halogénés, hydrocarbures C5-C16)
Copolymer XAD-2	Composants relatifs apolaires (HAP, PCB)
Copolymer XAD-7	Composants relatifs polaires (p.e. phénols)
Hopkalite/Hydrar	Mercure volatil (Hg)
Sodo calcique	Cyanide d'hydrogène (HCN)
Silicagel modifié à l'acide sulfurique	Ammoniac (NH ₃)
Autres p.e. florasil, alumina, microcellulose, mousse polyuréthane, TENAX, billes de verre, silicagel (évt. modifié), molecular sieve	



Force d'adsorption des différents composants sur charbon actif (indicatif)





Percée (breakthrough) $\neq$ saturation

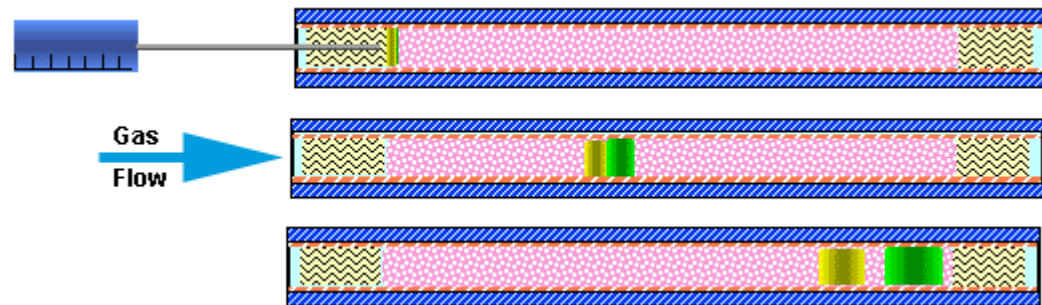
- **Saturation:** le matériau d'adsorption est “plein”
 - **Percée:** molécules du composant arrivent à la fin de la zone d'analyse. Il n'est pas nécessaire que le tube soit “plein”
 - Des composants peuvent être percés alors que des autres ne sont pas
-
- ✓ Dans le cas de percée le prélèvement n'est plus quantitatif
 - ✓ Il y a percée si $C_{\text{contrôle}} > 0,1 \times C_{\text{analyse}}$ (ISO 16200)

Percée (breakthrough)





L'absorption dans un tube est un processus réversible comparable avec la chromatographie



Les molécules “voyagent” dans le tube, sous la direction de l’écoulement d’air et l’équilibre de adsorption/désorption



Le volume de percée dépend des paramètres suivants:

- **force d'adsorption du composant**
- **concentration du composant**
- **présence et concentrations d'autres composants**
- **humidité de l'air**
- **débit de prélèvement de l'air**
- **saturation du tube**
- **température de l'air**

Pour pré-absorber l'humidité on peut utiliser un pré-tube à sulfate de sodium



Pendant combien de temps doit-on prélever?

$$t_{\text{mini}} (\text{min}) = \frac{\text{LQ } (\mu\text{g/suppôt})}{\text{seuil } (\text{mg/m}^3) \times \text{débit } (\text{L/min})}$$

Débit :

Le débit optimal dépend du paramètre à analyser

Si aucun historique/concentrations moyennes à élevées attendues : faire un prélèvement 'court' et un prélèvement 'long'

Type de tube	Débit (L/min)	Volume (L)
Charbon actif	0.01 - 1	1 – 1000
Hopkalite	1 – 2	60 – 480
XAD-7	0.1 – 1	1 – 24
XAD-2	0.1 – 2	1 - 1000
Autres	dépendant du paramètre	



Combien de temps doit-on prélever?

$$t_{\text{mini}} (\text{min}) = \frac{\text{LQ} (\mu\text{g}/\text{support})}{\text{seuil} (\text{mg}/\text{m}^3) \times \text{débit} (\text{L}/\text{min})}$$

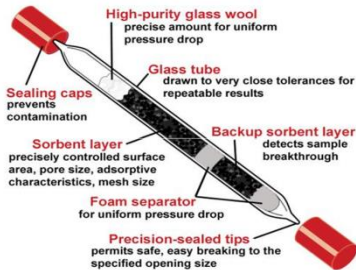
seuil	débit	LQ	t mini
mg/m3	L/min	µg/tube	min
0.02	1	1	50
		0,1	5
0.001	1	1	1000
		0.1	100
0.001	0.2	1	5000
		0.1	500





Qu'est ce qui est analysé : gaz et/ou poussières

- Mercure :



Paramètres	Type de tube
Mercure particulaire	Concentration sur filtre PTFE
Mercure volatil	Concentration sur hopkalite
Mercure total	Analyser les deux

- HAP :

Paramètres	Type de tube
HAP particulaires	Concentration sur filtre PTFE
HAP volatils	Concentration sur XAD2 – prélèvement filtre PTFE en amont
HAP totaux	Analyser les deux

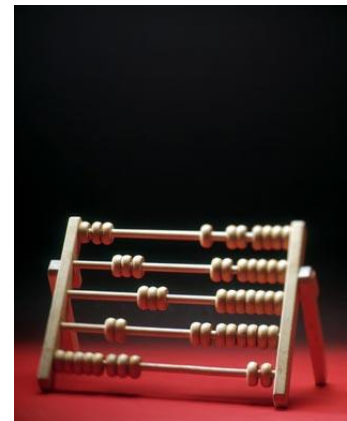




Quelle est l'unité de rendu?

- Rendu en $\mu\text{g}/\text{échantillon}$ quelque soit le support
- Calcul en mg/m^3 :

$$C_{(\text{mg}/\text{m}^3)} = \frac{C_{\mu\text{g}/\text{support}}}{\text{temps (min)} \times \text{débit (L/min)}}$$





Problème : l'humidité prend la place des composés sur les supports

⇒ **Risque de sous-estimation la pollution**

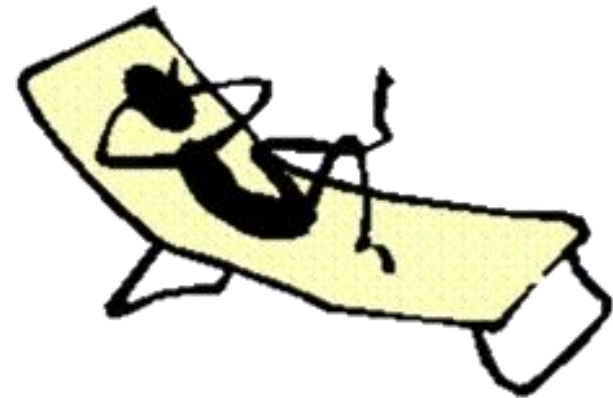
⇒ **Conseils :**

- **Ne pas prélever lorsqu'il pleut (risque de percée rapide et risque d'endommagement de la pompe)**
- **Si vraiment nécessaire de prélever dans de mauvaises conditions, réduire les temps de prélèvements pour éviter la percée**
- **Pour pré-absorber l'humidité on peut utiliser un pré-tube à sulfate de sodium**





Prélèvement passif

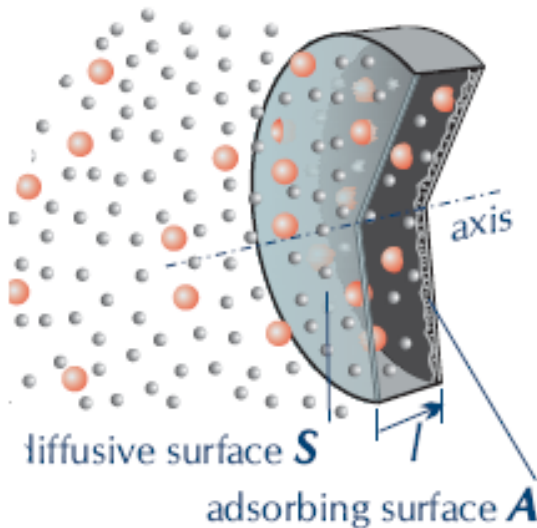




Badges à diffusion pour composés volatils

- Utilisés pour la surveillance de l'exposition aux vapeurs organiques et inorganiques
- Différents supports en fonction des paramètres et fournisseurs
- Prélèvement de quelques heures à plusieurs jours en fonction des concentrations attendues et des seuils à atteindre





In the diffusive sampler, the adsorbing and the diffusive surfaces are two opposing plane of a closed box. Driven by the concentration gradient, the gaseous molecules (coloured in the figure) pass through the diffusive surface and are trapped from the adsorbing surface.

Principe: diffusion naturelle de gaz

$$q = k * (S/l) * D * C * t$$

q: masse du composé fixé sur badge

k: facteur de proportionnalité (badge spécifique)

D: coefficient de diffusion

C: concentration du composé dans l'air

t: durée d'exposition

Avec k, S, l des constantes spécifiques par badge, et D spécifique par composé:

$$q = V * C * t$$

V: le 'débit d'échantillonnage': spécifique par composé et par badge, en ml/min.



Paramètres déterminants:

- **Température**
- **Temps**
- **Coefficient de diffusion**

Le coefficient de diffusion dépend de la température et la pression pendant le prélèvement !

Par conséquent le débit de prélèvement en dépend aussi !

Et le résultat !

**Correction pour la température est nécessaire
Influence de la pression est négligeable**



Caractéristiques:

- Allongement du temps de prélèvement, donc meilleure estimation de la concentration **moyenne** dans l'air
- Relativement sensible pour des variations aérodynamiques pendant le prélèvement
- Pas de pompe, pas de soins au sujet de débit
- Pas de percée, d'autre part risque de 'backdiffusion'





Calcul du temps minimum et de la concentration

$$t_{\text{mini}} (\text{min}) = \frac{\text{LQ} (\mu\text{g}/\text{support})}{\text{seuil} (\text{mg}/\text{m}^3) \times \text{débit d'échantillonnage} (\text{ml}/\text{min})} * 1000$$

LISTE PAR ORDRE DE NUMÉROS CAS*
DES SUBSTANCES CHIMIQUES COMPATIBLES AVEC LE BADGE G.A.B.I.E.

LISTE NON EXHAUSTIVE DU 01/08/05. Réactualisée sur notre site internet : www.arelco.fr

**Débit
d'échantillonnage
du support à
prendre par
composé**

NUMÉRO CAS*	SUBSTANCES	NIVEAU ÉVALUATION (a)	DÉBIT ÉCHANT. REMARQUES (cm³/min) (Ves)
00-00	2-Chlorochlorure de benzyle	C	30,3
56-23-5	Tétrachlorométhane (Tétrachlorure de carbone)	C	36,6
58-89-9	γ-HCH (lindane, benzène hexachlorure)	C	25,0
60-29-7	Oxyde de diéthyle (Ether diéthylique)	C	40,1
64-17-5	Alcool éthylique	C	54,8
67-64-1	Acétone	A	47,0 (b)
67-66-3	Chloroforme	B	40,6 (c)
67-72-1	Hexachloroéthane	C	29,2
71-43-2	Benzène	A	43,9 (c) (b) (e)

NUMÉRO CAS*	SUBSTANCES	NIVEAU ÉVALUATION (a)	DÉBIT ÉCHANT. REMARQUES (cm³/min) (Ves)
79-27-6	1,1,2,2-Tétrabromoéthane	C	29,0
79-27-6	Tétrabromométhane	C	31,5
79-34-5	1,1,2,2-Tétrachloroéthane	C	33,5
80-56-8	α-Pinène	C	29,8
80-62-6	Méthacrylate de méthyle	C	35,9
87-68-3	Hexachlorobutadiène	C	26,6
92-52-4	Biphényle	C	27,9
95-47-6	o-Xylène	A	33,8 (b)
95-49-8	o-Chlorotoluène	C	32,7
95-50-1	1,2-Dichlorobenzène	C	30,6

$$C_{(\text{mg}/\text{m}^3)} = \frac{C_{\mu\text{g}/\text{support}}}{\text{temps} (\text{min}) \times \text{débit d'échantillonnage} (\text{ml}/\text{min})} * 1000$$



Calcul du temps minimum – simulation

$$t_{\text{mini}} (\text{min}) = \frac{\text{LQ } (\mu\text{g/support})}{\text{seuil } (\text{mg/m}^3) \times \text{débit d'échantillonnage } (\text{ml/min})} * 1000$$

**Simulation pour benzène
sur badge Gabie**

débit			
seuil	d'échantillonnage	LQ	t mini
mg/m3	mL/min	µg/tube	
0.02	43.9	1	1140 min
		0,12	138 min
0.001		1	380 h
		0.12	46 h
0.0003		1	53 j
		0.12	152 h



Situation: théâtre

Complaints de visiteurs au sujet de puanteur et mal à la tête

Analyse:

méthylbromide dans l'air

Résultat prélèvement passif (pendant 7 jrs): 32 unités

Seuil pour méthylbromide: 40 unités

Pas de problème?

Deuxième analyse:

méthylbromide dans l'air

Résultats prélèvements actifs (pendant 7 jours, 4 h par prélèvement):

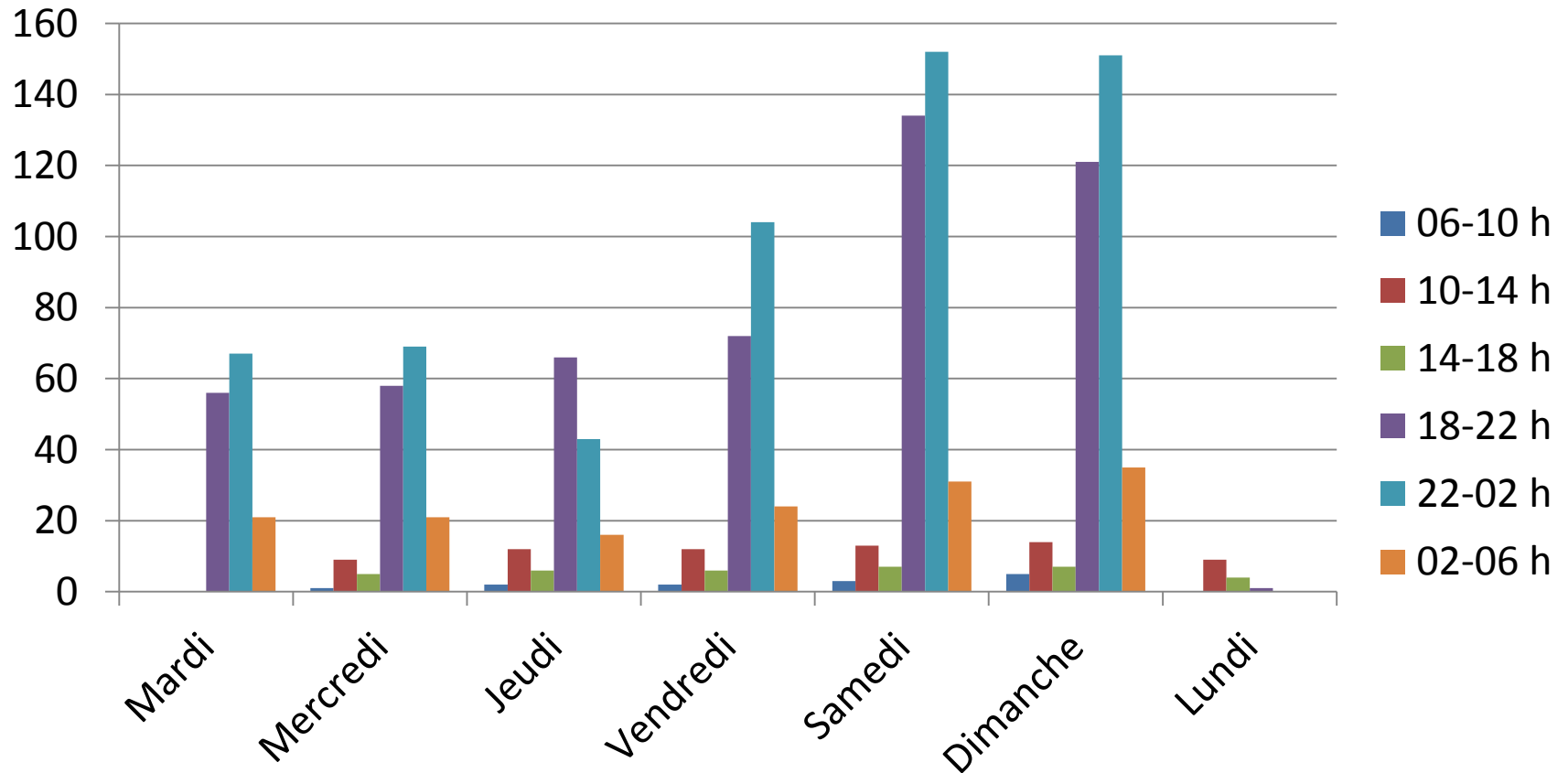
voir graph



Analyse de méthylbromide dans l'air. Seuil: 40 unités.

Résultat prélèvement passif (pendant 7 jrs): 32 unités

Résultats prélèvements actifs (4 h, pendant 7 jrs): voir graph





- **Mode de fonctionnement identique sur supports passifs et actifs**
 - **Ouvrir le support juste avant le prélèvement**
 - **Sceller le support avec soin juste après la fin du prélèvement**
 - **Stocker le support dans un conteneur fermé non souillé, de préférence au frais à l'abri de la lumière**
 - **NE PAS laisser les supports près d'échantillons de sol contaminés ou de produits purs**
- Pour les tubes, intégrité conservée sur 15 jours**



Prélèvement par canister





- ***Summa canisters*** : ont un revêtement intérieur oxyde de Chrome
 - ***Silonite canisters*** : ont un revêtement intérieur au revêtement utilisé dans les colonnes de GC
 - ***Bottlevacs*** : sont des bouteilles sous-vide, version en verre de Silonite canisters
-
- L'échantillon est prélevé en entier
 - Sont fournis sous-vides, prêts à l'emploi





Gas Canisters – Principe

- Canister est fourni sous-vide et nettoyé, prêt à l'emploi
- Le sous-vide est interrompu pour permettre le prélèvement de l'air
- Durée de prélèvement:
 - prélèvement direct
 - plusieurs minutes, p.e. pour prélever le gaz du sol ou sous une dalle
 - quelques heures ou jours pour le prélèvement d'air ambiant
- Analyse est directement de l'air du canister
- Analyse de BTEX, VOH, TPH, etc.
- Analyses gaz en vrac possibles: H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4
- Limites de détection typiques de 1,5 ppb (1-10 $\mu g/m^3$ selon poids molécule)



Gas Canisters – Mise en place dans sol





Gas Canisters – Mise en place sous-dalle





Gas Canisters: Mise en place pour prélèvement air ambiant



- Connecteur peut être réglé pour une durée de prélèvement de 4 à 8 heures avec un canister de 1,4L
- Connecteur peut être réglé pour une durée de prélèvement de 3 jours avec un canister de 6L
- Approprié pour surveillance et mesure de l'air ambiant



Gas Canisters: caractéristiques

- **Pas de soins au sujet de débit ou concentrations d'autres composants**
- **Differentes analyses possibles avec une échantillon**
- **Pas de pompe**
- **Pas de percée ou 'backdiffusion'**
- **Longue conservation**



➤ Sac tedlar

Échantillon instantanée, volume 1, 3 ou 10 L

- + Relativement bon marché**
- + L'échantillon en entier est prélevé**
- Courte durée de conservation**
- Nécessité d'une pompe**
- Moins inerte que des canisters**

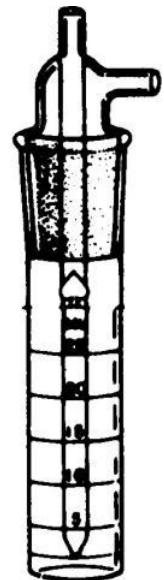
**Les prélèvements ne sont pas stables dans le temps car les polluants peuvent se condenser sur les parois du canister, ou peuvent être absorbés par celui-ci.
Il peut y avoir des problèmes de logistique.**





➤ Impinger (barboteur)

- Principe : prélèvement actif par pompe, absorption dans la solution du barboteur
- Analyse: acides, H_2S , CO_2 , NH_3 , ...
- LQ de l'ordre de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, variable du paramètre





Differentes méthodes de prélèvement existent

Toutes avec leur propres prés, contres et difficultés

Bien considérer le but du prélèvement et les conditions et (im)possibilités sur place



Prélèvement:

- Niosh : www.cdc.gov/niosh/nmam/
- CSI/osha: www.osha.gov/dts/chemicalsampling/toc/toc_chemsamp.html
- EPA : www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/under.htm

Matériaux de prélèvement:

- SKC : www.skinc.com
- 3M: www.3m.com
- Tecora: www.tecora.com
- Radiello: www.radiello.com



Merci pour / de
votre attention !