

→ *F. Lhuillier, O. Moulut,
J.C. Protois, Département
Métrologie des polluants,
INRS, Centre de Lorraine, Nancy*

Nouveaux supports pour le prélèvement de polluants atmosphériques

Étude comparative

→ F. Lhuillier, O. Moulut,
J.C. Protois, Département
Métrologie des polluants,
INRS, Centre de Lorraine, Nancy

Nouveaux supports pour le prélèvement de polluants atmosphériques

Étude comparative

NEW ADSORBENT MATERIALS FOR SAMPLING ATMOSPHERIC POLLUTANTS

COMPARATIVE STUDY

One of the methods most widely practiced among public and private occupational hygiene laboratories for assessing occupational exposure to volatile organic compounds is to pump the surrounding atmosphere through an adsorbent material, which is later analysed.

The purpose of the present study is to evaluate the advantages and disadvantages of carbonaceous molecular sieves, which are a family of porous adsorbent media manufactured and distributed by the Supelco company under the trade names Carbosieve® S II and S III and Carboxen® 563, 564, 569, 1000, and 1003. These items were tested to determine their affinity for water, their efficiency for sampling representative pollutants of the main chemical families, and their trapping capacities (often expressed as a "breakthrough volume"). These parameters were determined as realistically as possible from carefully controlled generated atmospheres. The Carboxen® 1000 and 1003 materials have advantages over ordinary activated charcoal and silica gel media, which was brought out by the very good results obtained in the inter-laboratory tests conducted with VITO (Belgium) and presented at the end of the article. These media cannot be considered universal, though, as a delicate problem still exists in sampling highly volatile substances.

● volatile organic compound ● VOC
● sampling ● method ● testing
● adsorbent

L'évaluation des expositions professionnelles aux composés organiques volatils par pompage de l'atmosphère sur support adsorbant et analyse ultérieure, reste l'une des méthodes les plus pratiquées par les laboratoires publics et privés d'hygiène du travail.

La présente étude a pour but d'évaluer les avantages et inconvénients des tamis moléculaires carbonés (carbonaceous molecular sieves), famille de supports poreux adsorbants fabriqués et distribués par Supelco. Les Carbosieves® S II et S III et les Carboxen® 563, 564, 569, 1000 et 1003 ont été testés par détermination : de leur affinité pour l'eau ; des rendements d'échantillonnage vis-à-vis des polluants représentatifs des principales familles chimiques ; des capacités de piégeage (souvent exprimées en volume de claquage). Ces déterminations ont été effectuées de la manière la plus réaliste possible, à partir d'atmosphères générées et soigneusement contrôlées.

Les Carboxen® 1000 et 1003 présentent des avantages par rapport aux supports classiques charbon actif et gel de silice, ce qui a été mis en évidence par les très bons résultats, obtenus lors de la participation aux essais interlaboratoires de Vito (Belgique), présentés en fin d'article. Ces supports ne peuvent cependant pas être considérés comme universels, le prélèvement des substances très volatiles restant un problème délicat.

● composé organique volatil ● COV ● échantillonnage ● méthode ● matériel ● test

L'échantillonnage des composés organiques volatils au poste de travail par prélèvement sur support poreux reste la méthode de choix en hygiène industrielle.

Cette technique de concentration avant analyse est également largement utilisée dans le domaine du contrôle de la pollution environnementale.

Les laboratoires de l'INRS concernés par ces techniques ont contribué de façon très importante au développement de ces méthodes [1].

Si l'utilisation du charbon actif ne pose pas de problème particulier pour le prélèvement et le dosage des hydrocarbures aliphatiques et benzéniques (hexane, benzène, toluène, xylènes...), des hydrocarbures chlorés peu ou moyennement volatils (trichloroéthane, tétrachloréthylène...) ou des esters, elle présente par ailleurs des inconvénients qui peuvent dans certains cas s'avérer fort gênants :

- capacité insuffisante pour de nombreux polluants volatils (chlorure de méthylène, hydrochlorofluorocarbures et hydrofluorocarbures, chlorure de vinyle...),

- désorption par solvant incomplète ou aléatoire pour certaines familles chimiques : cétones, éthers, éthers-esters, glycols. C'est ainsi que la cyclohexanone se désorbe très mal et que la désorption des éthers de glycol nécessite des essais préalables associant souvent des solvants de désorption polaires et non polaires,

- influence de l'humidité relative au moment du prélèvement qui diminue la capacité de piégeage et nuit à la désorption,

- conservation médiocre des prélèvements pour certains polluants qui « chromatographient » le long du tube de support rendant l'échantillon inutilisable au bout de quelques jours (migration sur la deuxième plage de support),

- réactions parasites du polluant piégé, avec l'humidité, catalysées par le charbon actif. C'est ainsi que la 2-butanone (méthyléthylcétone ou MEK) se transforme lente-

ment en 3-hydroxy-2-butanone (acétoïne) et que l'acétate d'éthylglycol peut se transformer en éthylglycol par hydrolyse.

Le gel de silice [2], adsorbant utilisé préférentiellement pour les polluants polaires (alcools, nitriles, éthers, phénols...), présente également plusieurs défauts :

- grande sensibilité à l'humidité, entraînant pour des prélèvements de longue durée le colmatage des tubes avec arrêt intempestif des pompes de prélèvement ;
- capacité de piégeage du gel de silice relativement faible pour les composés volatils (ainsi, un tube de gel de silice Merck de 800 mg « claqué » pour un prélèvement de 30 litres d'éthanol à une concentration voisine de celle de la VME);
- comme pour le charbon actif, certains polluants de bas poids moléculaire migrent le long du support limitant ainsi la durée de conservation ;
- les solvants de désorption du gel de silice ont une efficacité d'autant plus aléatoire que la pollution est complexe (copollution par produits polaires et apolaires).

Les deux marques commerciales de charbon actif les plus utilisées en Europe (et en particulier à l'INRS et dans les laboratoires des Caisses régionales d'assurance maladie) sont :

- les charbons actifs Merck® : réf. 109631 de granulométrie 35-50 Mesh et réf. 109624 de granulométrie 18-35 Mesh, et
- les charbons actifs SKC® : tubes adsorbants réf. 226-01, zones de 100 et 50 mg.

Ces charbons sont tous deux fabriqués par calcination d'écorce de noix de coco et présentent des caractéristiques physico-chimiques légèrement différentes (pH acide pour le charbon Merck, nettement basique pour le charbon SKC) [3] (tableau I).

Les deux marques commerciales de gel de silice les plus courantes sont :

- Merck® : réf. 107733 de granulométrie 35-70 Mesh, et
- SKC® : tubes adsorbants réf. 226-10-OX, 2 plages de masses différentes au choix.

Ces deux gels sont très différents non seulement par la granulométrie et la morphologie des cristaux, mais surtout par leur affinité pour l'eau.

Pour éviter les défauts du charbon actif et du gel de silice, les fabricants et fournisseurs de phases chromatographiques proposent différentes familles de supports adsorbants que l'on peut classer en quatre groupes :

- les adsorbants minéraux,
- les produits dérivés du carbone par

modification physico-chimique comme la graphitisation,

- les tamis moléculaires carbonés obtenus par carbonisation contrôlée de polymères organiques de synthèse,
- les polymères poreux.

Les supports adsorbants minéraux

■ Les *tamis moléculaires* (« *Molecular Sieves* ») : ce sont des aluminosilicates métalliques synthétiques. Le métal peut être le sodium, le potassium ou le calcium. Les dimensions des pores varient de 3 à 15 Å (0,3 à 1,5 nm). Les tamis sont surtout utilisés dans le domaine de la séparation et de la purification des gaz permanents. La seule utilisation dans le domaine du prélèvement semble être la réalisation de badges pour l'échantillonnage de protoxyde d'azote.

■ Les *terres de diatomées (silice amorphe)* : la famille des Chromosorb® G, P, W est largement utilisée comme support

de phase stationnaire en chromatographie gaz-liquide. Ces supports peuvent être imprégnés pour le prélèvement de certains polluants. Par exemple, les amines aliphatiques légères sont prélevées et stabilisées sur Chromosorb P imprégné d'acide sulfurique.

Les carbones graphités

■ Les *Carbograph®* (Altech, types 1, 2) : il s'agit de noirs de carbone graphitisés qui diffèrent essentiellement par leur surface spécifique (de l'ordre de 90 m².g⁻¹ pour le type 1, de 12 m².g⁻¹ pour le type 2) ;

■ Les *Carbotrap® et Carbopack®* (Supelco) : ces noirs de carbone graphitisés sont non poreux, mais présentent des surfaces spécifiques de l'ordre de 100 m².g⁻¹ pour les Carbotrap et de 200 m².g⁻¹ pour les Carbopack ; ils servent surtout au remplissage de tubes de prélèvement à lits unique ou multiples destinés à la désorption thermique.

TABLEAU I

CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES CHARBONS ACTIFS COMMERCIAUX - PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF COMMERCIAL ACTIVATED CHARCOALS

Caractéristiques physico-chimiques	charbon SKC	charbon MERCK
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	1120	1150
Volume total de pores (cm ³ .g ⁻¹)	0,59	0,60
Volume des micropores (cm ³ .g ⁻¹)	0,43	0,37
Teneur en oxygène (% en poids)	8,7	10,0
pH en solution aqueuse	9,7	5,7

TABLEAU II

CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES XAD - PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF XAD'S

Référence	Nature chimique	Porosité % volume	Surface spécifique m ² /g	Diamètre moyen des pores (Å)	Granulométrie Mesh
XAD 1	Polystyrène	37	100	200	20-50
XAD 2	Polystyrène	42	330	90	20-50
XAD 4	Polystyrène	51	750	50	20-50
XAD 7	Ester acrylique	55	450	80	20 à 50
XAD 8	Ester acrylique	52	140	250	20 à 50
XAD 9	Sulfoxyde	45	250	80	20 à 50
XAD 11	Amide	41	170	210	16 à 50
XAD 12	Très polaire (amine oxydée)	45	25	1300	20 à 50

Les tamis moléculaires carbonés

Ils sont obtenus par pyrolyse contrôlée (température, gaz de pyrolyse) de polymères précurseurs dont les caractéristiques physico-chimiques conditionnent les caractéristiques du produit carboné obtenu. Certaines fabrications sont brevetées. Les tamis carbonés se présentent sous forme de billes noires, très dures, ne tachant pas les doigts, de surface spécifique importante, pouvant égaler parfois celle des charbons actifs.

■ Les *Carbosieves® S-II et S-III* : de très haute stabilité thermique, ces tamis moléculaires carbonés sont préparés à partir de chlorure de polyvinylidène. Ils présentent des surfaces spécifiques de l'ordre de 800 m².g⁻¹ et des dimensions de pores de 5 à 40 Å (0,5 à 4 nm). Hydrophobes, ils permettent l'échantillonnage dans des atmosphères d'humidité relative élevée.

■ Les *Anasorb® 747 et Anasorb® CMS (SKC Inc)* : ce sont deux tamis moléculaires carbonés. Le premier ressemble au charbon actif par ses dimensions de pores et ses propriétés de surface, mais sa structure est plus régulière et son taux de cendre plus faible. Son affinité pour l'eau est faible. Le deuxième est un tamis carboné préparé à partir du précurseur Saran® (chlorure de polyvinylidène) et se caractérise par un volume d'ultramicro-pores important (diamètre < 0,7 nm).

■ Les *Carboxen®* : ce sont les successeurs des adsorbants Amborsorb® fabriqués par Rohm et Haas et maintenant par Supelco. Ils font l'objet de la présente étude (cf. annexe).

Les polymères poreux

■ Les *Amberlites® XAD (Rohm et Haas)* : ce sont des billes dures et insolubles de polymères poreux à grande surface spécifique. Il en existe une grande variété, de polarité et de surface différentes, les phénomènes d'adsorption mettant en jeu de nombreux types d'interaction support-adsorbant (forces de Van der Waals, interactions dipolaires, liaisons hydrogène... cf. tableau II). La principale différence entre les propriétés d'adsorption des Amberlites et celles du charbon actif réside dans la plus faible énergie de liaison des premières, ce qui favorise les « taux de récupération » de polluant lors de la désorption. Les résines Amberlite® sont souvent commercialisées sous des formes purifiées évitant les interférences avec des impuretés de fabrication (Supelpak-2® de Supelco).

■ Les *Tenax®* :

● le Tenax® TA est un polymère d'oxyde de 2,6-diphényle. C'est le matériau de choix pour le remplissage de tubes de prélèvement destinés à la désorption thermique de polluants volatils et semi-volatils.

● Le Tenax® GR est un matériau composite à 30 % de carbone graphitisé et 70 % de Tenax TA. Il permet la rétention de composés relativement lourds.

Ces deux matériaux ont une faible affinité pour l'eau et une bonne stabilité thermique jusqu'à 350 °C.

■ Les *Porapak®* : ce sont des polymères poreux, du type polystyrène-divinylbenzène, largement utilisés comme phase de remplissage non imprégnée des colonnes de chromatographie (gaz/solide). Ils peuvent avoir des applications en hygiène industrielle dans le domaine du prélèvement des alcools, glycols, polluants vis-à-vis desquels ils ont un faible pouvoir de rétention. Ils existent sous huit références de polarité croissante (Porapak P, PS, Q, QS, R, S, N, T) avec des surfaces spécifiques allant de 100 à 600 m²/g suivant les références.

■ Les *Chromosorb®* : ce sont des polymères poreux fabriqués à partir de monomères monofonctionnels et de monomères difonctionnels. Ils diffèrent par leur degré de réticulation qui influe sur la taille et la répartition des pores. Les références 101 à 106 sont disponibles, la référence 106 étant particulièrement efficace pour les composés de faible point d'ébullition (Anasorb® 727).

Compte tenu des difficultés inhérentes à l'emploi du charbon actif et du gel de silice, les laboratoires spécialisés en hygiène

industrielle (NIOSH, HSE, BIA, IRSST...) mettent au point des méthodes de prélèvement-analyse utilisant certains des supports cités ci-dessus. L'INRS également utilise nombre de ces supports : XAD 7 (N-méthylpyrrolidone), XAD 2 (acroléine), Carboxen 564 (dichlorométhane), Carboxen 1000 (cyclohexanone), Tenax (nitroglycérine), etc.

La présente étude expertise les avantages et défauts des tamis moléculaires carbonés, avec l'espoir qu'ils apparaissent sinon comme des supports universels, du moins comme pouvant convenir au prélèvement du plus grand nombre de polluants.

Matériels et méthodes

Tamis moléculaires carbonés : Carboxen® et Carbosieves®

Les tamis moléculaires carbonés semblent constituer un excellent support pour le piégeage des molécules de petite taille et par suite souvent très volatiles (dichlorométhane, chlorure de vinyle, produits de remplacement des hydrocarbures chlorofluorés...) [4 à 6].

Notre choix s'est porté sur une gamme de supports distribués par Supelco, à savoir les Carbosieves S II et S III et les Carboxen 563, 564, 569, 1000 et 1003 (tableau III).

Les Carbosieves S II et S III ont été fabriqués par BASF par pyrolyse de chlorure de polyvinylidène ; le stock a été acheté par Supelco, qui n'envisage pas d'en pour-

TABLEAU III

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES TAMIS MOLÉCULAIRES CARBONÉS TESTÉS - PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE CARBONACEOUS MOLECULAR SIEVES TESTED

Adsorbant	Granulométrie (Mesh)	Surface spécifique (m ² /g)	Densité (g/cm ³)	Volume de pores (cm ³ /g)		
				Micropores (3-20 Å)	Mesopores (20-500 Å)	Macropores (> 500 Å)
Carbosieve S II	60/80	1000	680			
Carbosieve S III	60/80	820	700			
Carboxen 563	20/45	510	530			
Carboxen 564	20/45	400	600			
Carboxen 569	20/45	485	580	0,20	0,14	0,10
Carboxen 1000	60/80	1200	490	0,44	0,16	0,25
Carboxen 1003	45/60	1000	460			

1 Å = 0,1 nm (10⁻¹⁰ m).

suivre la fabrication lorsque ce stock sera épuisé :

- Carbosieve S II : CAS 7440-44-0 (carbon) - German Patent n° 1935 500-BASF,
- Carbosieve S III : CAS 7440-44-0 (carbon) - German Patent n° 1935 500-BASF.

Les Carboxen sont préparés par carbonisation ménagée de copolymères poreux, du type styrène-divinylbenzène, modifiés par l'utilisation de gaz de pyrolyse ou par traitement chimique ultérieur destiné à les « fonctionnaliser » :

- Carboxen 563 : CAS 145 053-80-1 - US Patent n° 4, 839, 331 [7]. Ce support a remplacé l'Amborsorb® XE 340 de Rohm et Haas dont il a sensiblement les mêmes caractéristiques ;
- Carboxen 564 : CAS 145 053-85-2 - US Patent n° 4, 839, 331. Ce support a remplacé l'Amborsorb® XE 347 de Rohm et Haas dont il a sensiblement les mêmes caractéristiques ;
- Carboxen 569 : CAS 145 053-81-2 - US Patent n° 4, 839, 331. La documentation du fabricant le décrit comme un support plus hydrophobe et plus adsorbant que les deux précédents ;
- Carboxen 1000 : CAS 148 618-37-5 ;
- Carboxen 1003 : CAS 153 191-15-2. Supelco commercialise également les références 1001 et 1002 que cette société conseille essentiellement pour l'analyse par « purge and trap ».

Le choix du couple adsorbant-adsorbé est essentiellement orienté par la connaissance du volume de claquage (BTV ou breakthrough volume) c'est-à-dire du volume maximum d'air qu'il est possible de faire passer à travers le tube de prélèvement, sans perte significative de la substance que l'on cherche à prélever [8].

De très nombreux paramètres influent sur ce volume de claquage : concentration de l'adsorbé, température, humidité, phénomènes de co-adsorption, débit d'échantillonnage, géométrie du lit d'adsorbant.

Pour évaluer l'intérêt des tamis carbonés, objet de la présente étude, nous avons choisi d'étudier leur comportement vis-à-vis de l'humidité et de déterminer leurs coefficients de récupération par désorption-solvant pour certaines substances chimiques choisies parmi les principales familles de polluants industriels. Enfin, la capacité de piégeage de quelques supports, apparus comme les plus intéressants dans les tests précédents, a été déterminée pour quelques substances.

Comportement des supports vis-à-vis de l'humidité

La vapeur d'eau est une substance chimique toujours présente dans les atmosphères industrielles. Les supports décrits ci-dessus ainsi que le charbon actif Merck et les gels de silice Merck et SKC ont été soumis à des tests de claquage réalisés sur un banc de génération reproduisant en laboratoire les humidités relatives rencontrées généralement dans les ateliers.

Le banc de génération (figure 1) est constitué de trois cellules thermostatées :

- une cellule d'humidification d'air sec,
- une cellule d'homogénéisation dans laquelle plonge la sonde de l'hygromètre n° 1 qui contrôle le taux d'humidité relative souhaitée,
- une cellule dans laquelle on prélève à 200 cm³/min l'atmosphère humide pour la faire passer sur un tube contenant le support à tester. L'hygromètre n° 2 est placé en aval du tube.

Tube et hygromètre n° 2 sont placés dans une enceinte thermostatée à température rigoureusement égale à celle de la cellule d'homogénéisation. Les hygromètres n° 1 et 2 sont vérifiés régulièrement et ajustés de façon à donner des réponses identiques (à ± 2 % d'humidité relative).

Les tubes de prélèvement (4 mm de diamètre interne) sont remplis de 100 mg de support pesés avec précision et maintenus en place avec deux tampons de laine de verre.

Les indications des hygromètres n° 1 et 2 sont enregistrées, donnant ainsi en permanence l'humidité relative en amont et en aval du tube de prélèvement.

Les courbes (figure 2) visualisent le phénomène de saturation du support en vapeur d'eau (dans les conditions de l'essai). Le tracé sensiblement rectiligne de la réponse de l'hygromètre n° 1 représente l'humidité de l'atmosphère générée. Le second tracé représente la rétention d'eau du support. Lorsque les deux courbes se rejoignent, il y a claquage du tube, qui est alors retiré et pesé.

Rendement d'échantillonnage des supports testés

La mise au point de méthodes de prélèvement et d'analyse sur support poreux nécessite en particulier la détermination expérimentale des rendements d'échan-

tillonnage. Ce rendement a été déterminé pour les 7 supports choisis et pour 6 analytes, considérés souvent comme chefs de file des principales familles de polluants industriels : méthanol, trichlorotrifluorométhane, hexane, toluène, méthylisobutylcétone (MIBK), acétate d'éthylglycol. Les déterminations du coefficient de désorption KD et du coefficient d'adsorption-désorption KT ont été effectuées conformément aux procédures du guide d'élaboration des méthodes de prélèvement de l'INRS [9].

Capacité de piégeage des supports

Les supports sélectionnés après examen des résultats expérimentaux sur les rendements d'échantillonnage sont soumis à des tests de claquage à 21 °C, 80 % d'humidité relative, avec l'éthanol, le toluène et la méthylisobutylcétone.

Pour des raisons de durée d'expérimentation, la majeure partie des déterminations a été effectuée avec des tubes ne contenant que 50 mg de support.

Le montage présenté sur la figure 3 permet de générer des atmosphères stables et contrôlées allant de 0,1 à 2 VME. Il est constitué :

- d'un système de génération par débitmétrie capillaire,
- de cellules thermostatées,
- de débitmètres massiques assurant le réglage des dilutions (donc des concentrations),
- d'un hygromètre-thermomètre,
- d'un chromatographe en phase gazeuse (à détection par ionisation de flamme), équipé d'une vanne automatique dont les injections séquentielles permettent de visualiser la constance de la génération (périodicité : 115 s, temps de pose : 5 s, colonne PEG de 2 m, four à 120 °C, injecteur : 220 °C, détecteur : 250 °C).

La concentration de vapeur générée est évaluée :

- par calcul à partir de la loi de Poiseuille :

$$Q_v = \frac{\Delta p \cdot r^4}{8 \eta \cdot l}$$

Δp : différence de pression appliquée aux extrémités du capillaire [N.m⁻²]

r : rayon du capillaire [m]

η : viscosité dynamique de la substance dont on souhaite générer la vapeur [kg.m⁻¹.s⁻¹]

l : longueur du capillaire [m]

Q_v : débit au travers du capillaire [m³.s⁻¹];

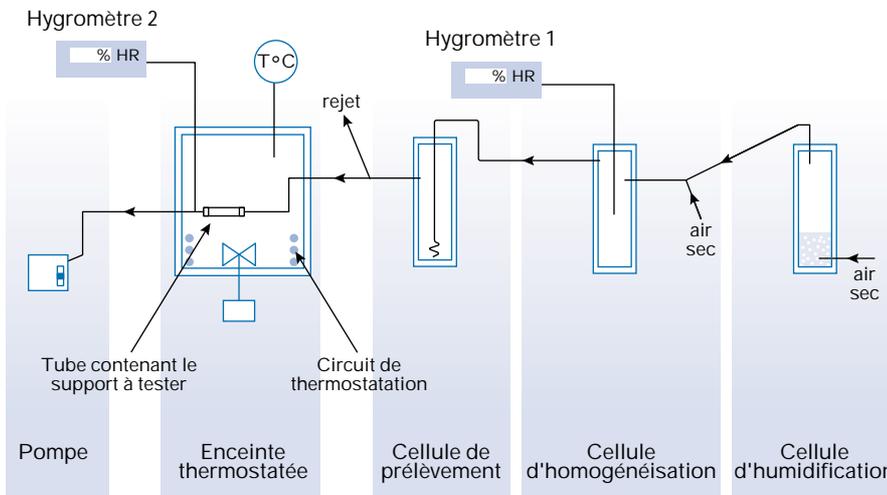


Fig. 1. Schéma du montage utilisé pour les claquages H₂O
- Schematic representation of the setup used for H₂O breakthroughs

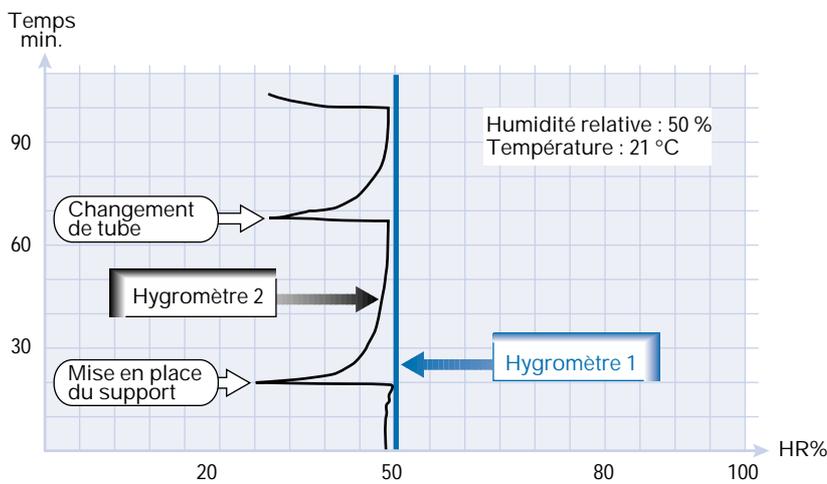


Fig. 2. Claquages H₂O sur 100 mg de charbon actif Merck
- H₂O breakthroughs on 100 mg of Merck activated charcoal

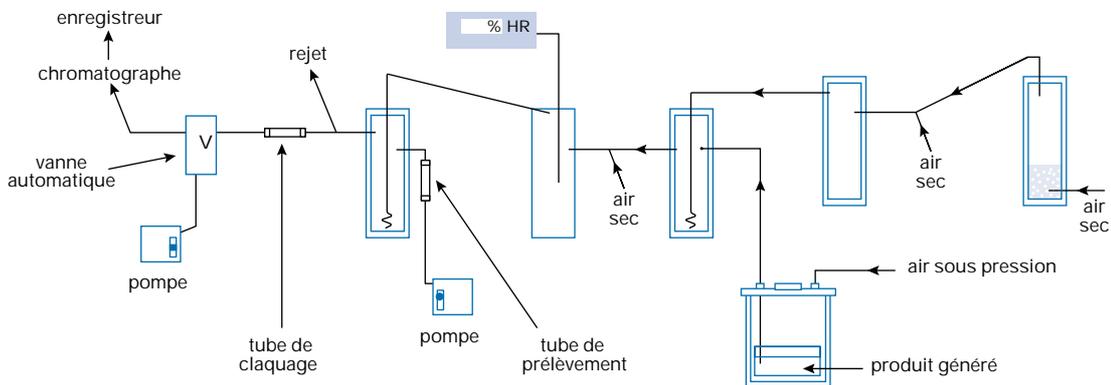


Fig. 3. Montage utilisé pour les claquages de supports
- Test setup used for medium breakthroughs

• par prélèvement de courte durée dans le banc sur un tube classique de charbon actif, désorption solvant et dosage chromatographique.

L'essai se déroule de la façon suivante : un tube de 4 mm de diamètre interne contenant 50 mg de support pesés avec précision est placé sur le circuit de prélè-

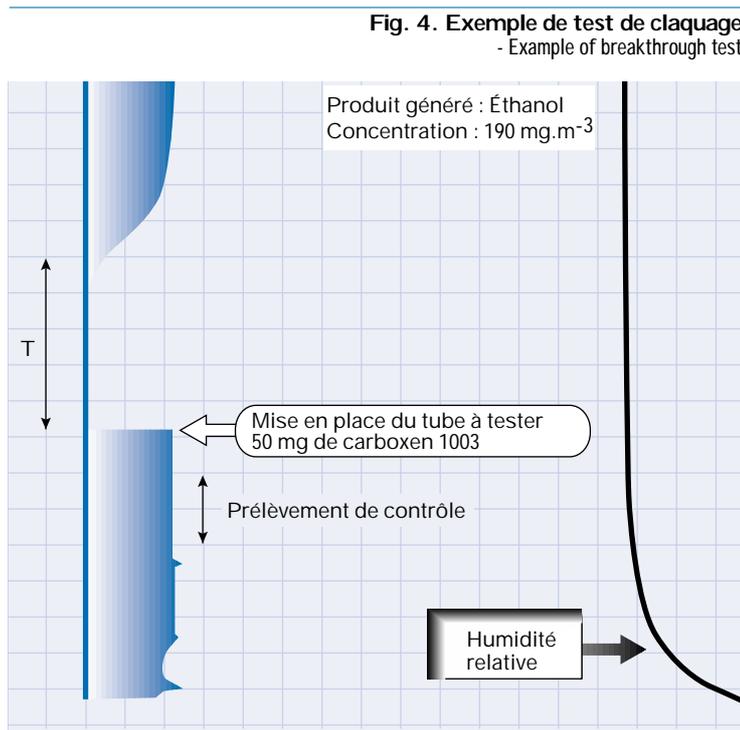
vement en amont de la pompe de prélèvement réglée à 100 cm³/min.

Au moment de la mise en place du tube, la hauteur du pic de polluant tombe à zéro, toute la substance étant retenue sur le support (figure 4). Il y a « claquage » dès que le tube laisse passer une partie du polluant.

La masse M [mg] de vapeur retenue se calcule à partir du temps de claquage T (min), du débit d'air pollué D traversant le tube (en m³.min⁻¹) et de la concentration C du polluant dans le banc (mg.m⁻³) :

$$M = T.D.C$$

Cette masse est rapportée à 100 mg de support et représente la capacité de ce support à piéger la substance testée, dans les conditions de l'essai.



Principaux résultats

Comportement vis-à-vis de la vapeur d'eau

Chaque support est testé pour 3 taux d'humidité relative différents : 50 %, 80 %, 100 %. Dans la plupart des cas les essais ont été doublés et certains ont été repris à la fin de la série afin d'en vérifier la reproductibilité. Les masses d'eau piégées sont déterminées par pesée. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le [tableau IV](#) et reportées (valeurs moyennes) sur le graphique de la [figure 5](#).

L'ensemble de ces données fait apparaître les éléments suivants :

- à 50 % d'humidité relative, les supports étudiés sont hydrophobes à l'exception du charbon Merck, du gel de silice Merck et du Carboxieve S II qui retiennent cependant moins de 10 mg d'eau pour 100 mg de support ;

- sauf pour le charbon actif Merck, le gel de silice Merck et dans une moindre mesure le Carboxen 1003, la rétention maximale d'eau semble être atteinte vers 80 % d'humidité relative ;

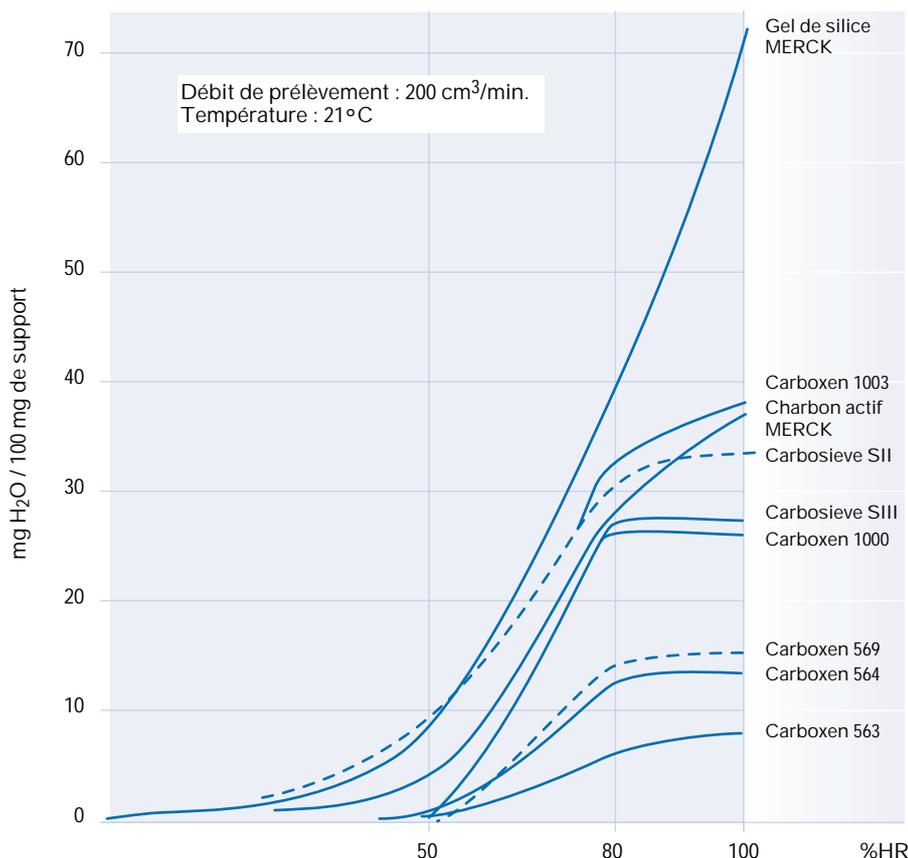
- on peut distinguer :

- des supports très hydrophobes (capacité de piégeage inférieure à 16 mg/100 mg) ; ce sont les Carboxen 563, 564, 569 ;

- des supports moyennement hydrophobes (capacité de piégeage comprise entre 25 et 40 mg/100 mg) ; ce sont les Carboxen 1000 et 1003 et le charbon actif Merck ;

- un support particulièrement hydrophile : le gel de silice Merck.

Fig. 5. Capacités de piégeage comparées de l'eau à 21 °C
- Comparative trapping capacities for water at 21 °C



Rendements d'échantillonnage

Les *tableaux V* et *VI* (page suivante) rassemblent les coefficients d'adsorption K_D et d'adsorption-désorption K_T déterminés pour les supports sélectionnés par rapport à 6 substances trouvées fréquemment dans les atmosphères industrielles (chaque chiffre est la moyenne d'au moins 3 déterminations).

Sauf pour le méthanol, qui a tendance à se distribuer entre le support et le solvant, les coefficients K_D sont satisfaisants pour l'ensemble des déterminations effectuées (voisins de 100 % aux incertitudes de mesures près). En ce qui concerne les coefficients K_T , les observations suivantes peuvent être faites :

- pour le méthanol et le trichlorotrifluoroéthane, aucun des tamis moléculaires testés ne donne des taux de récupération corrects, le polluant passant rapidement sur la 2^e plage ;

- les rendements sont meilleurs en ce qui concerne les 4 autres polluants choisis, avec cependant des migrations sur la deuxième plage avec les Carboxen 569, 564 et les Carbosieve SII et SIII.

TABLEAU IV

QUANTITÉS D'EAU RETENUES PAR LES SUPPORTS LORS DES TESTS DE CLAQUAGE À 20 °C ET 200 CM³.MIN⁻¹ - QUANTITIES OF WATER RETAINED BY THE MEDIA IN BREAK-THROUGH TESTS AT 200 °C AND 200 CM³.MIN⁻¹

Support testé	Masse H ₂ O retenue en mg/100 mg de support		
	HR = 50 %	HR = 80 %	HR = 100 %
Charbon actif Merck	4,0 ± 0,5	27 ± 3	37 ± 0
Carboxen 1000	non détectable	26,5 ± 0,5	26 ± 1
Carboxen 1003	0,5 ± 0,1	32,75 ± 0,25	38 ± 1
Carbosieve S II	8,2 ± 0,3	31,0 ± 0,5	33,5 ± 0,5
Carbosieve S III	0,4 ± 0	6,95 ± 0,15	27,5 ± 0,5
Carboxen 563	0,27 ± 0,02	6,25 ± 0,25	8,25 ± 0,25
Carboxen 564	0,6 ± 0,1	12,6 ± 0	13,5 ± 0,5
Carboxen 569	0,05 ± 0	14,0 ± 0,5	15,5 ± 0,5
Gel de silice Merck	8,0	40	72 ± 1
Gel de silice SKC			38 ± 1
Tamis moléculaire			6 ± 1
Charbon actif Orbo 32			42
Charbon actif SKC			31

TABLEAU V

SUPPORTS POREUX : COEFFICIENTS D'ADSORPTION K_D - CONDITIONS EXPÉRIMENTALES
- POROUS MEDIA: K_D ADSORPTION COEFFICIENTS; EXPERIMENTAL CONDITIONS

Produits Supports	MeOH	Fréon 113	Hexane	Toluène	MIBK	Acétate Éthylglycol
Carboxen 1003 (45/60)	91,4 %	93,1 %	99,0 %	99,4 %	85,2 %	98,1 %
Carboxen 564	89,5 %	98,3 %	99,4 %	96,5 %	98,1 %	100,3 %
Carboxen 563 (20/45)	93,1 %	99,7 %	98,4 %	99,5 %	93,6 %	97,8 %
Carbosieve S III (60/80)	87,7 %	97,9 %	99,6 %	98,3 %	98,6 %	100,5 %
Carbosieve S II (60/80)	90,8 %	99,7 %	97,8 %	99,4 %	95,7 %	94,6 %
Carboxen 569 (20/45)	88,8 %	95,8 %	100,2 %	99,4 %	98,8 %	99,5 %
Carboxen 1000 (60/80)	Produit se fixe sur support 97,5 % à 5 min de désorption (15 min : 87 %)	94,7 %	99,7 %	95,3 %	95,7 %	95,5 %
Colonne	Tenax 1 m - 70 °C	PEG 20 M 3 m - 60 °C	PEG 20 M 3 m - 60 °C	PEG 20 M 3 m - 60 °C	PEG 20 M 3 m - 60 °C	PEG 20 M 3 m - 60 °C
T° Détecteur	FID - 200 °C	FID - 200 °C	FID - 200 °C	FID - 200 °C	FID - 200 °C	FID - 200 °C
T° Injecteur	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C
Solvant	H ₂ O	CS ₂				
Débit	/	/	/	/	/	/
Remarques	Pour K_D et K_T : essais à la VME pour 10 l pompés					

TABLEAU VI

SUPPORTS POREUX – COEFFICIENTS D'ADSORPTION-DÉSORPTION K_T – CONDITIONS EXPÉRIMENTALES
 - POROUS MEDIA: K_T ADSORPTION-DESORPTION COEFFICIENTS: EXPERIMENTAL CONDITIONS

Produits Supports	MeOH	Fréon 113	Hexane	Toluène	MIBK	Acétate d'éthylglycol
Carboxen 1003 (45/60)	65,5 % (44 % - 21,5 %)	103,0 % (64 % - 39 %)	96,3 %	92,0 %	102,4 %	93,3 % (90,2 % - 3,1 %)
Carboxen 563 (20/45)	10,0 % (2 % - 8 %)	17,7 %	91,5 %	101,4 %	100,4 %	99,4 % peut migrer sur la 2 ^e plage
Carboxen 564	7,2 % (3 % - 4,2 %)	3,7 % (2,4 % - 1,3 %)	99,4 %	97,6 % (95,4 % - 2,2 %)	81,8 %	94,0 %
Carbosieve S III (60/80)	61,3 % (20,6 % - 40,7 %)	non détecté dans conditions d'analyse	63,3 %	91,6 %	64,7 %	69,2 % peut migrer sur la 2 ^e plage
Carbosieve S II (60/80)	85,9 % peut migrer sur la 2 ^e plage	74,2 % (58 % - 16,2 %)	90,0 % résultats disparates	100,9 % (98,4%-2,5%)	84,4 % (81,4%-3%)	76,5 %
Carboxen 569 (20/45)	30,2 % (11,2 %-19 %)	3,5 % (2,5%-1,2%)	94,4 % peut migrer sur la 2 ^e plage	89,9 % peut migrer sur la 2 ^e plage	95,5 % (80,5 % - 15,5 %)	83,3 %
Carboxen 1000 (60/80)	14,3 % résultats disparates	99,7 % (76 % - 23,7 %)	98,9 %	95,1 %	99,0 %	99,2 %
Colonne	Tenax 1 m - 70 °C	PEG 20 M 3 m - 60 °C	PEG 20 M 3 m - 60 °C	PEG 20 M 3 m - 60 °C	PEG 20 M 3m - 60 °C	PEG 20 M 3m 60 °C
T° Détecteur	FID - 200 °C	FID - 200 °C	FID - 200 °C	FID - 200 °C	FID - 200 °C	FID - 200 °C
T° Injecteur	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C
Solvant	H ₂ O	CS ₂	CS ₂	CS ₂	CS ₂	CS ₂
Débit	50 ml/min - 10 l pompés	100 ml/min - 10 l pompés	100 ml/min - 10 l pompés	100 ml/min - 10 l pompés	200 ml/min - 10 l pompés	200 ml/min - 30 l pompés
Remarques	Essais à 25 et 35 ml/min : même problème	Essais à 50 ml/min : même problème	Carbosieve S III : désorption acétone : même rendement que CS ₂	Carbosieves S III et S II : désorption sur 30 min (5 min : S III : 77 % - S II : 80 %)	NB : Carbosieve S III : perte de charge excessive lors de tous les prélèvements	Carbosieve S III : désorption sur 30 min (5 min : 50 %) NB : pdt/CS ₂ mis dans ampoule

Capacités de piégeage

Compte tenu des résultats précédents et des comportements vis-à-vis de l'humidité de l'air, la détermination des capacités de piégeage a été limitée à des essais sur Carboxen (réfs 563, 1000 et 1003) qui ont été systématiquement comparés au charbon actif.

Les déterminations comparatives sont effectuées avec chacune des trois substances sélectionnées (toluène, méthylisobutylcétone, éthanol) à deux niveaux de concentrations : l'une voisine de 2 VME, l'autre de 0,1 VME. Le [tableau VII](#) rassemble les valeurs de concentrations obtenues dans le banc et leur dispersion. La stabilité de la génération est acceptable compte tenu de l'absence de climatisation de la pièce où se situe le banc.

Pour le toluène, une série de déterminations a été effectuée à 50 % d'humidité relative, afin d'observer l'influence du

TABLEAU VII

CONCENTRATIONS GÉNÉRÉES DANS LE BANC
 - CONCENTRATIONS GENERATED IN THE TEST STAND

Produit	Concentration cible [C] mg.m ⁻³	Nombre de générations	[C] moyenne obtenue (M)	Coefficient de variation
Toluène	750	16	716,80	7,0 %
	38	15	34,96	8,4 %
Éthanol	3800	9	3344,00	2,9 %
	190	11	194,18	3,6 %
MIBK	400	8	384,60	3,4 %
	20	8	20,64	9,7 %

taux d'humidité sur la capacité de piégeage des tamis vis-à-vis de cette substance.

En ce qui concerne l'éthanol, le gel de silice Merck et le gel de silice SKC ont été testés, ces supports étant souvent préconisés pour le prélèvement des alcools.

Chaque détermination est effectuée deux fois.

Le [tableau VIII](#) rassemble les temps de claquage en fonction de la substance, de sa concentration et du type de support adsorbant.

Le [tableau IX](#) donne les mêmes résultats exprimés en quantité de substance retenue sur les différents supports.

TABLEAU VIII

TEMPS DE CLAQUAGE EN MINUTES RAPPORTÉS À 100 MG DE SUPPORT (POUR UN DÉBIT DE 100 CM³.MIN⁻¹)
 - BREAKTHROUGH TIMES IN MINUTES FOR 100 MG OF MEDIUM (FLOW RATE OF 100 CM³.MIN⁻¹)

Toluène								
2 VME (750 mg.m ⁻³)					1/10 VME (38 mg.m ⁻³)			
HR	Carboxen 563	Carboxen 1000	Carboxen 1003	CA Merck	Carboxen 563	Carboxen 1000	Carboxen 1003	CA Merck
50 %	104	292	392	208	600	5040	5808	3516
	112	304	400	216	668	5160	5920	3840
80 %	104	232	376	128	420	5640	5944	3630
	128	276	380	188	/	4860	5672	3980
MIBK								
2 VME (400 mg.m ⁻³)					1/10 VME (20 mg.m ⁻³)			
80 %	116	488	696	472	1836	8280	9360	4980
	64	500	672	412	1992	7080	8640	4890
Éthanol								
2 VME (3800 mg.m ⁻³)								
HR	Carboxen 563	Carboxen 1000	Carboxen 1003	CA Merck	Gel silice Merck	Gel silice SKC		
80 %	8	48	60	30	20	16		
	10	50	56	30	20	14		
1/10 VME (190 mg.m ⁻³)								
80 %	32	208	172	80	30	24		
	20	232	152	48	30	24		

TABLEAU IX

QUANTITÉS DE PRODUIT RETENUES SUR LES TUBES LORS DU CLAQUAGE (MG/100 MG DE SUPPORT)

- QUANTITIES OF PRODUCTS RETAINED ON THE TUBES AT THE TIME OF BREAKTHROUGH (IN MILLIGRAMS PER 100 MG OF THE MEDIUM)

Toluène								
2 VME (750 mg.m ⁻³)					1/10 VME (38 mg.m ⁻³)			
HR	Carboxen 563	Carboxen 1000	Carboxen 1003	CA Merck	Carboxen 563	Carboxen 1000	Carboxen 1003	CA Merck
50 %	4,4	22,1	26,7	15,6	2,4	16,8	19,1	13,6
	3,8	21,8	30,7	14,5	2,5	16,2	20,5	13,4
80 %	4,3	19,7	26,8	10,7	1,5	20,1	20,5	12,0
	3,6	22,9	29,7	13,9	/	19,1	22,9	11,8
MIBK								
2 VME (400 mg.m ⁻³)					1/10 VME (20 mg.m ⁻³)			
80 %	4,3	18,6	26,5	19,0	3,9	16,8	17,1	11,6
	2,5	19,1	25,0	16,2	4,2	15,7	16,3	9,5
Éthanol								
2 VME (3800 mg/m ³)								
HR	Carboxen 563	Carboxen 1000	Carboxen 1003	CA Merck	Gel silice Merck	Gel silice SKC		
80 %	3,3	16,6	18,6	10,1	6,7	5,3		
	2,5	16,3	21,5	10,3	6,3	4,5		
1/10 VME (190 mg/m ³)								
80 %	0,407	4,599	3,198	1,035	0,625	0,518		
	0,624	4,059	3,331	1,757	0,596	0,514		

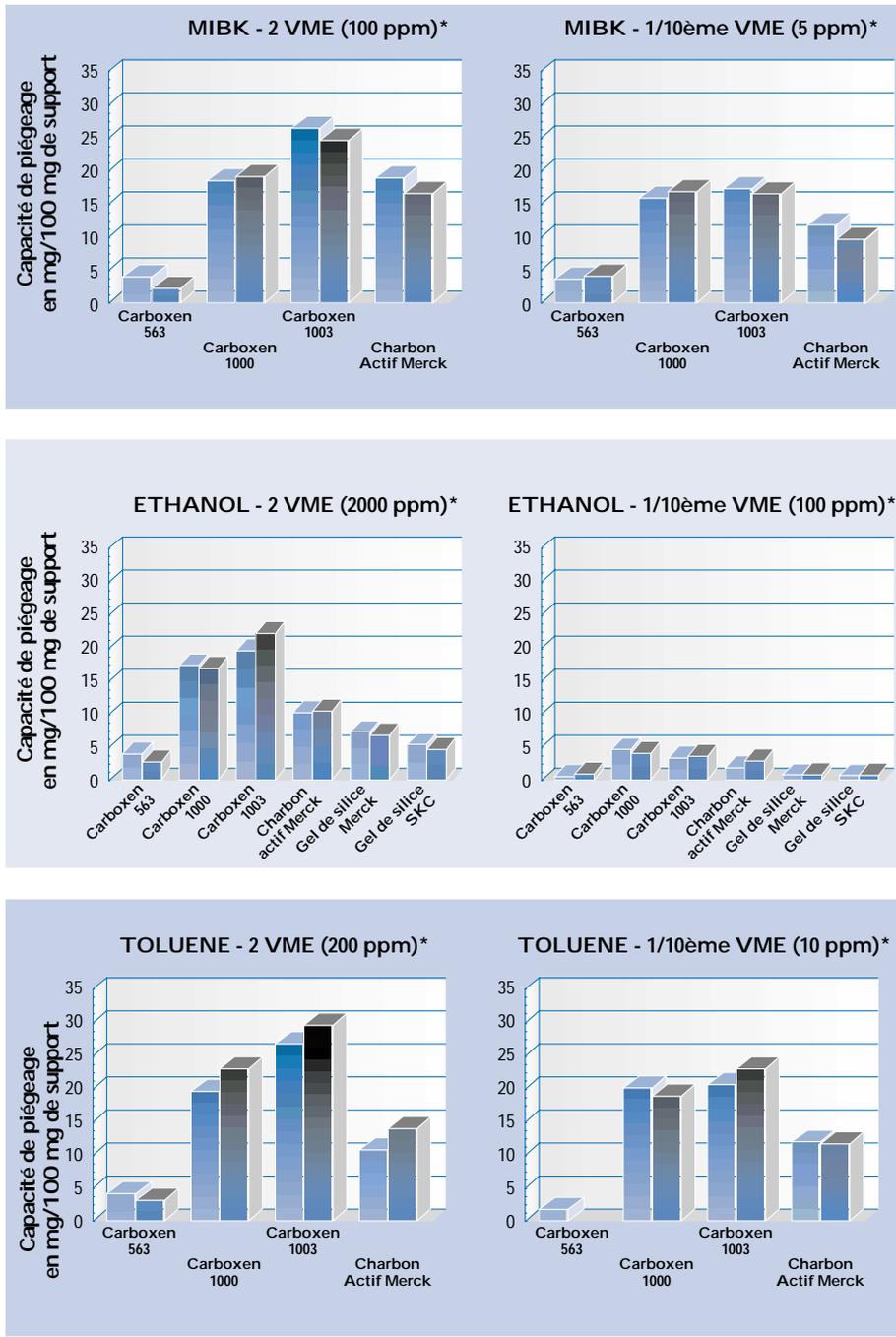


Fig. 6. Étude de la capacité de piégeage (2 essais par produit et par concentration ; T = 21 °C, HR = 80 %, débit de prélèvement : 100 cm³.min⁻¹).
* : concentration ciblée
- Study of trapping capacities (two tests per product and per concentration):
T = 21 °C, RH = 80%, sampling flow rate 100 cm³.min⁻¹.
* Target concentration

Les temps de claquage et les capacités de piégeage sont rapportés à 100 mg de support.

Les remarques suivantes peuvent être faites :

- Harper [10, 11] met en évidence que la capacité de piégeage augmente avec la quantité d'adsorbant plus que ce que l'on pourrait attendre d'une simple relation linéaire (essais sur Chromosorb 106, Tenax TA). Les résultats de l'étude sont donc probablement légèrement sous-estimés. À noter que pour l'éthanol généré à 2 VME, des tubes de 100 mg ont été utilisés en raison de la faible capacité de piégeage des supports à cette concentration ;

- Harper signale également une variation importante de la capacité de piégeage en fonction du diamètre des tubes utilisés (longueur du lit d'adsorbant). Dans notre étude, les déterminations ont été réalisées avec des tubes de diamètre interne 4 mm, dimension offrant une bonne efficacité pour une perte de charge raisonnable lors du prélèvement ;

- les diagrammes (figure 6) font apparaître très nettement, surtout dans le cas de l'éthanol, que la capacité de piégeage augmente avec la concentration de la substance testée ;

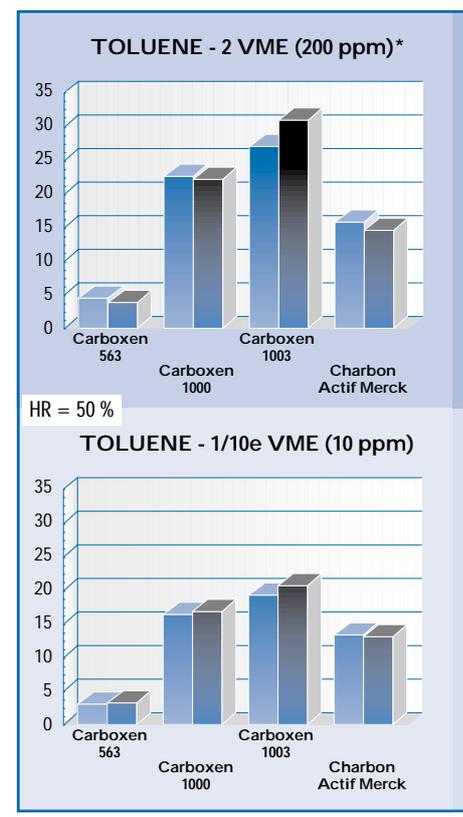


Fig. 7. Influence de l'humidité relative sur la capacité de piégeage du toluène (2 essais par produit et par support ; T = 21 °C, débit de prélèvement : 100 cm³.min⁻¹).
En ordonnées : capacité de piégeage (en mg/100 mg de support).
* : concentration ciblée
- Effect of relative humidity on the trapping capacity for toluene (two tests per product and per medium; T = 21 °C, sampling flow rate 100 cm³.min⁻¹; Ordinate: trapping capacity in milligrams per 100 mg of medium).
* Target concentration

- pour chacun des produits générés, les capacités de piégeage des Carboxen 1000 et 1003 dépassent nettement celles des autres supports. Cependant, dans le cas de l'éthanol, il ne serait pas possible d'effectuer un prélèvement de 8 heures (même avec 400 mg de Carboxen 1000 ou 1003) si la concentration est forte, sans risquer le claquage. Les gels de silice montrent également des performances insuffisantes pour le prélèvement de l'éthanol ;

- pour le piégeage du toluène (figure 7), le taux d'humidité relative ne semble pas jouer un rôle important s'il passe de 50 % à 80 %, et ce pour tous les supports étudiés et quel que soit le niveau de concentration ;

- comparés au charbon actif (figure 8), les trois Carboxen étudiés diffèrent dans leur comportement de façon appréciable : les performances sont systématiquement moins bonnes pour le Carboxen 563, nettement meilleures pour le Carboxen 1003 et sensiblement meilleures pour le Carboxen 1000. Ce dernier présente cependant l'avantage de ne pas être plus hydrophile que le charbon.

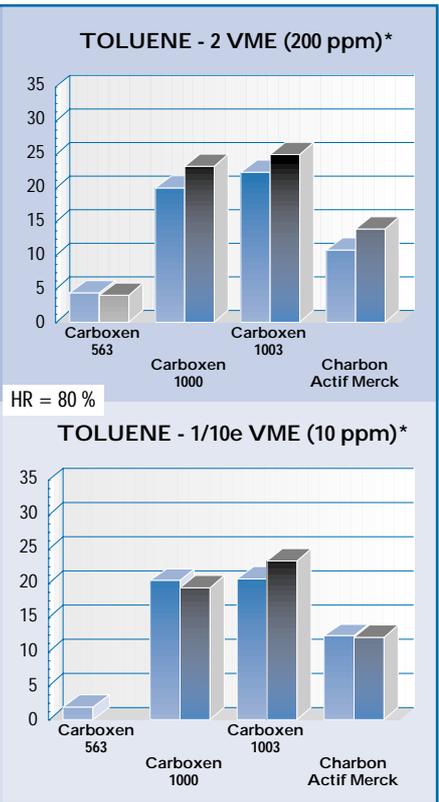
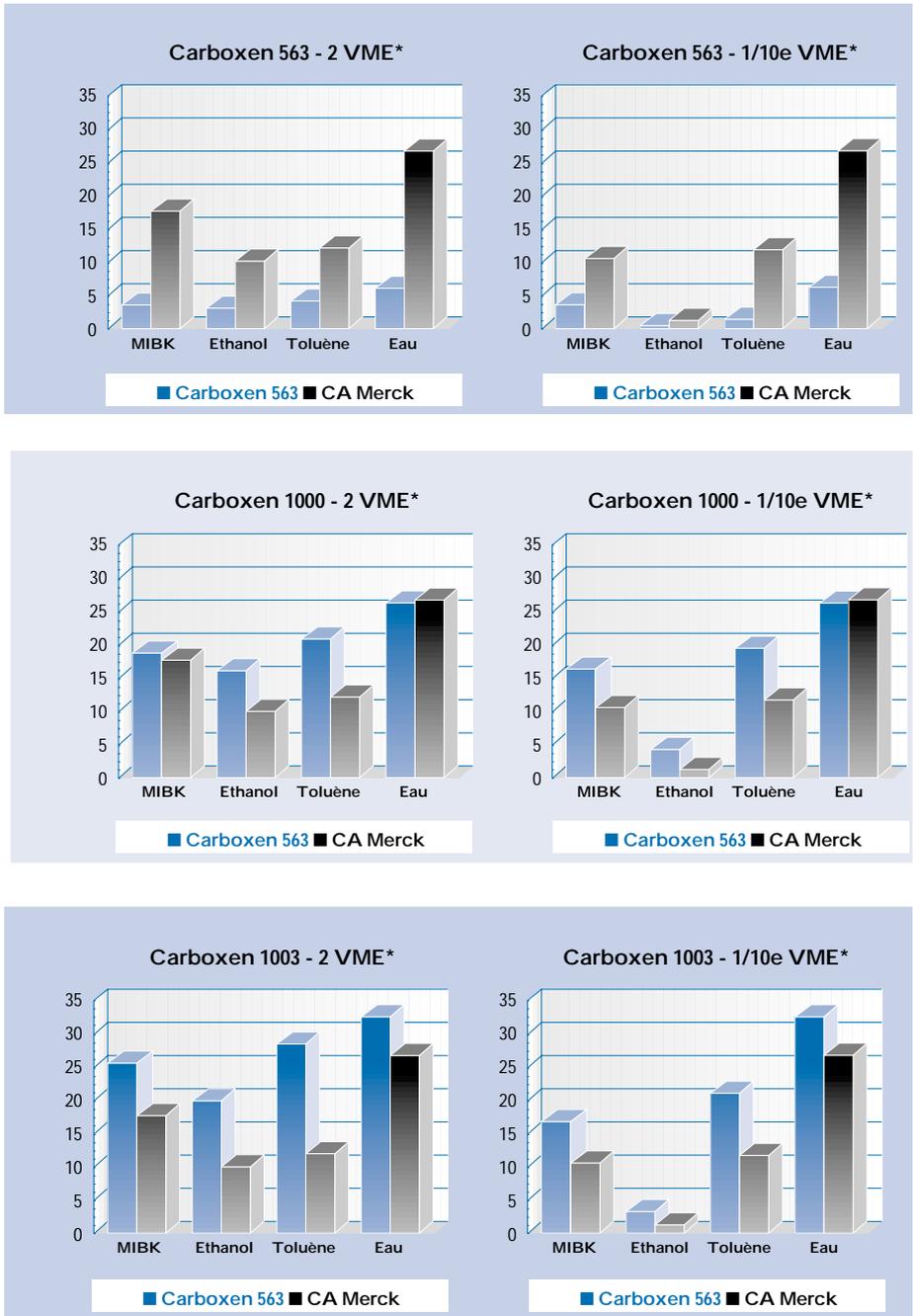


Fig. 8. Capacités de piégeage comparées (moyenne de 2 essais ; T = 21 °C, HR = 80 %, débit de prélèvement : 100 cm³.min⁻¹).
 En ordonnées : capacité de piégeage (en mg/100 mg de support).
 * : concentration ciblée
 - Comparative trapping capacities (average of two tests; T = 21 °C, RH = 80%, sampling flow rate 100 cm³.min⁻¹;
 Ordinate: trapping capacity per 100 mg of medium).
 * Target concentration

Essais interlaboratoires de Vito

Nous avons profité des essais interlaboratoires de Vito, du FITR (1), en 1995, pour tester sur banc de génération le comportement d'un tamis moléculaire carboné vis-à-vis de 14 composés de polarités diverses [11, 12]. Le Carboxen 1000 a été choisi comme étant celui présentant le plus d'avantages en termes de rendements d'échantillonnage, capacité de piégeage et absorption d'humidité.

Les *tableaux X et XI* représentent :

- Les niveaux de concentrations et conditions d'expositions lors des 4 générations effectuées,
- Les résultats globaux obtenus par prélèvement sur Carboxen 1000 par rapport à ceux obtenus sur charbon SKC,
- Les résultats comparés charbon-Carboxen 1000 pour les 3 cétones des essais.

(1) FITR : Institut flamand pour la recherche technologique. Adresse : Flemish Institute for Technological Research, Boeretang 200, 2400 Mol (Belgique).

Comparés aux résultats d'ensemble obtenus par les quelques 40 participants, ceux utilisant un prélèvement sur Carboxen 1000 suivi d'une désorption chlorure de méthylène - sulfure de carbone (35 - 65 %) figurent parmi les meilleurs. En particulier, la détermination des cétones ne semble pas poser de problème là où 70 % des participants ont fourni des résultats beaucoup trop faibles.

DISCUSSION ET CONCLUSION

Les déterminations expérimentales de capacité de piégeage de la vapeur d'eau et des composés organiques utilisent la méthode par « assaut direct » d'une atmosphère contrôlée, sur lit d'adsorbant. Les essais réalisés se rapprochent ainsi des conditions réelles de prélèvement sur le terrain. Cette technique donne des résultats différents de ceux obtenus par W. Betz chez Supelco qui détermine les « break-

through volumes (BTV) » par le procédé chromatographique « gaz-solide » [13].

C'est ainsi que pour la vapeur d'eau, W. Betz classe dans l'ordre croissant des BTV : Carboxen 569, Carboxen 564, Carbosieve S III, Carboxen 563, Carbosieve S II, charbon actif alors que notre étude les classe dans l'ordre suivant (pour 80 % HR) : Carboxen 563, Carboxen 564, Carboxen 569, Carboxen 1000, Carbosieve S III, charbon actif Merck, Carbosieve S II, Carboxen 1003, gel de silice Merck.

Les BTV de W. Betz sont obtenus par extrapolation à température ambiante de la droite représentative des volumes de rétention spécifique en fonction de la température. Cette technique qui a l'avantage d'être rapide ne peut donner que des résultats dont la signification est assez éloignée de celle du phénomène réel de claquage des tubes.

L'adsorption de vapeur d'eau sur les supports poreux à des concentrations

TABLEAU X

NIVEAUX DE CONCENTRATION ET CONDITIONS D'EXPOSITION LORS DES 4 GÉNÉRATIONS EFFECTUÉES - RÉSULTATS GLOBAUX OBTENUS PAR PRÉLÈVEMENT SUR CARBOXEN® 1000 PAR RAPPORT À CEUX OBTENUS SUR CHARBON - CONCENTRATION LEVELS AND EXPOSURE CONDITIONS FOR THE FOUR ATMOSPHERES GENERATED: OVERALL RESULTS OBTAINED BY SAMPLING ON CARBOXEN® 1000 COMPARED WITH THOSE OBTAINED ON CHARCOAL

Substances	« Essai 1 »	« Essai 2 »	« Essai 3 »	« Essai 4 »
Toluène	9,39 ± 0,28	39,2 ± 1,2	-	-
Éthyl acétate	102 ± 3	40,2 ± 1,2	-	-
2-Éthoxyéthyl acétate	4,1 ± 0,12	9,25 ± 0,28	-	-
MIBK	11,7 ± 0,4	23,1 ± 0,7	-	-
Butoxyéthanol	12,7 ± 0,4	7,31 ± 0,22	-	-
1-Méthoxy-2-propanol	10,1 ± 0,3	23,1 ± 0,7	-	-
n-Butyl acétate	-	-	44,3 ± 1,3	22,0 ± 0,7
2-Méthoxyéthyl acétate	-	-	3,93 ± 0,12	-
1-Méthoxy-2-propyl acétate	-	-	6,51 ± 0,20	11,0 ± 0,3
2-Butanone	-	-	61,1 ± 1,8	-
Cyclohexanone	-	-	16,7 ± 0,5	10,1 ± 0,3
Isobutanol	-	-	5,54 ± 0,17	9,64 ± 0,29
2-Butoxyéthyl acétate	-	-	-	8,24 ± 0,25
1-Éthoxy-2-propanol	-	-	-	7,49 ± 0,22
Humidité relative (%)	27	78	40	80
Température (K)	296,1	295,6	295,6	296,1
Temps d'exposition (min)	100	195	150	200
	Nombre de moyennes	Déviations standard 5 %	Biais ± 10 %	Critères norme EN 482
Charbon actif (SKC)	24	96 % (23)	67 % (16)	96 % (23)
Carboxen 1000	24	100 % (24)	75 % (18)	100 % (24)

fortes (une humidité relative de 80 % à 21 °C correspond à une humidité absolue d'environ 2 % soit 20000 ppm) est due à la rétention importante voire à la condensation au voisinage des micropores et mésopores [14] expliquant ainsi le peu de capacité de piégeage vis-à-vis des petites molécules à faible tension de vapeur qui ne peuvent être adsorbées au niveau des macropores.

Si la présente étude n'a pas permis d'identifier un support universel, elle montre cependant que certains tamis moléculaires carbonés (Carboxen® 1000 et 1003 en particulier) présentent des avantages substantiels par rapport au charbon actif et autres supports traditionnels. La société Supelco continue de développer ce type de supports carbonés. Ainsi le Carboxen 1006 qui est utilisé comme support adsorbant sur fibre de silice (Solid Phase Micro Extraction) est conseillé pour ses bonnes qualités d'adsorption vis-à-vis des molécules polaires ou à faible tension de vapeur.

ANNEXE : PAGE SUIVANTE

BIBLIOGRAPHIE

1. NF X 43-252 - Échantillonnage et analyse de polluants gazeux sur charbon actif. Prélèvement par pompage. Paris - La Défense, AFNOR, oct. 1991, 24 p.
2. NF X 43-258 - Échantillonnage et analyse de polluants gazeux sur gel de silice. Prélèvement par pompage. Paris - La Défense, AFNOR, oct. 1991, 20 p.
3. RUDLING J., BJÖRKHOLM E. - Effect of adsorbed water on solvent desorption of organic vapors collected on activated carbon. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1986, 47, 10, pp. 615-620.
4. O'DOHERTY S.J., SIMMONDS P.G., NICKLESS G., BETZ W.R. - Evaluation of Carboxen carbon molecular sieves for trapping replacement chlorofluorocarbons. *Journal of Chromatography (A)*, 1993, 657, pp. 123-129.
5. STURGES W.T., ELKINS J.W. - Use of adsorbents to collect selected halocarbons and hydrohalocarbons of environmental interest from large air volumes. *Journal of Chromatography*, 1993, 642, pp. 123-134.
6. O'DOHERTY S.J., SIMMONDS P.G., NICKLESS G., BETZ W.R. - Evaluation of Carboxen carbon molecular sieves for trapping replacement chlorofluorocarbons. *Journal of Chromatography*, 1993, 630, pp. 265-274.
7. MAROLDO S.G. et coll. - Carbonaceous adsorbents from pyrolyzed polysulfonated polymers. *United States Patent* 4, 839, 331, pp. 1-18 (13 juin 1989).
8. PETERS R.J.B., BAKKEREN H.A. - Sorbents in sampling. Stability and breakthrough measurements. *Analyst*, 1994, 119, pp. 71-74.
9. BLACHERE V., DELCOURT J., MARSAUD L., PROTOIS J.C., ROLIN A., SANDINO J.P., VINCENT R. - Guide d'élaboration des méthodes de prélèvement et d'analyse des polluants gazeux dans les atmosphères des lieux de travail. *Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1994, 157, ND 1974, pp. 451-459.
10. HARPER M. - Evaluation of solid sorbent sampling methods by breakthrough volume studies. *Annals of Occupational Hygiene*, 1993, 37, pp. 65-68.
11. DELCOURT J. - Improvement of both passive and active sampling methods through Vito interlaboratory exercises. *INRS - Chimie Informations*, 1997, 57, pp. 105-121.
12. VITO - Workshop « Sampling project » - Programme and Proceedings. *Mol, Flemish Institute for Technological Research (Belgique)*, 1996.
13. BETZ W., MAROLDO S.G., WACHOB G.D., FIRTH M.C. - Characterization of carbon molecular sieves and activated charcoal for use in airborne contaminant sampling. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1989, 50, pp. 181-187.
14. WOOD G.O. - A model for adsorption capacities of charcoal beds. I - Relative humidity effects. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1987, 48, pp. 622-625.

TABLEAU XI

RÉSULTATS COMPARÉS CHARBON - CARBOXEN® 1000 POUR LES CÉTONES DES ESSAIS

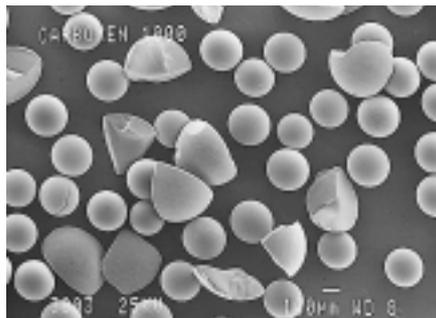
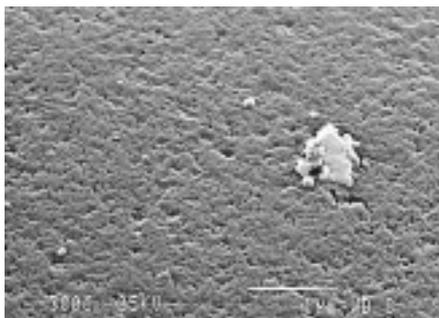
- COMPARATIVE DATA OBTAINED FOR CHARCOAL AND CARBOXEN® 1000 FOR THE KETONES USED IN THE TESTS

	MIBK				MEK		Cyclohexanone				Biens moyen
	Essai 1		Essai 2		Essai 3		Essai 3		Essai 4		
	Charbon actif	Carboxen 1000									
Référence concentration n(ppm)	11,7		23,1		61,1		16,7		10,1		
Nbre de valeurs n	6	5	6	6	6	6	6	6	6	6	
Moyenne	11,28	11,81	24,1	26,1	35,5	64,8	11,7	16,4	2,2	10	
std (*)	0,245	0,162	0,49	0,21	0,89	0,38	0,16	0,09	0,378	0,143	
rsd % (*)	2,17	1,37	2,00	0,8	1,24	0,58	1,37	0,55	17,16	1,43	
bias % (*)	-3,59	0,94	4,33	12,99	-8,17	5,73	-29,94	-1,80	-78,22	-0,99	
rou % (*)	7,78	3,71	8,5	14,81	11,42	6,97	31,96	2,87	85,71	3,81	23,32 / 3,37
Température (K)	296		296		296		296		296		
Humidité relative (%)	27		78		40		40		80		
Temps d'exposition (min)	100		195		150		150		200		

(*) Signification des écarts :

std = standard deviation (écart type) ; rsd = relative standard deviation (déviations relative standard) ; bias = biais ; rou = relative overall uncertainty (incertitude relative standard).

ANNEXE

ASPECTS MACRO- ET MICROSCOPIQUES
D'UN TAMIS MOLÉCULAIRE CARBONÉ (CARBOXEN® 1000)

Article reçu en juillet 1999,
accepté en septembre 1999

