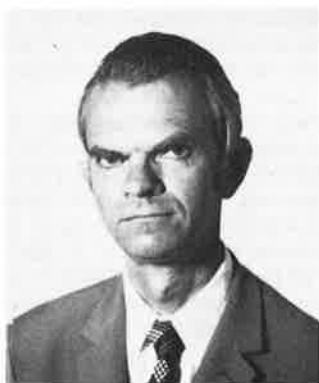


# Produits d'interaction des micropolluants de l'air Analyse par couplage chromatographie-spectrométrie de masse \*

par R. Massot <sup>1</sup>, P. Foster <sup>2</sup>, M. Laffond <sup>3</sup> et C. Nicotra <sup>2</sup>

(<sup>1</sup> DCh, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, BP 85 X, 38041 Grenoble Cedex; <sup>2</sup> IUT Chimie, rue F. Raoult, 38000 Grenoble et <sup>3</sup> Laboratoire de mathématique et physique pharmaceutiques, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 38700 La Tronche).



R. Massot



P. Foster



M. Laffond

Les analyses de prélèvements atmosphériques dans les sites industriels font quelquefois apparaître, en plus des produits normalement attendus et bien répertoriés, des composés qui ne sont pas directement émis par des sources de pollution domestiques ou industrielles. En fait, ces composés résultent (figure 1) d'interactions chimiques sous le double effet du rayonnement solaire et de la réactivité de certains produits comme le chlore. Dans certains cas, ces composés d'interactions peuvent s'avérer plus nocifs que les produits initialement émis. Il est donc particulièrement intéressant de disposer de données sur la nature, les conditions de formation, la durée de vie et le comportement de ces composés secondaires ainsi engendrés.

L'étude, que nous avons menée, porte sur les interactions dans l'air de produits relativement courants, comme les hydrocarbures que l'on rencontre dans toute atmosphère urbaine et le chlore, fabriqués ou utilisés dans de nombreux complexes chimiques.

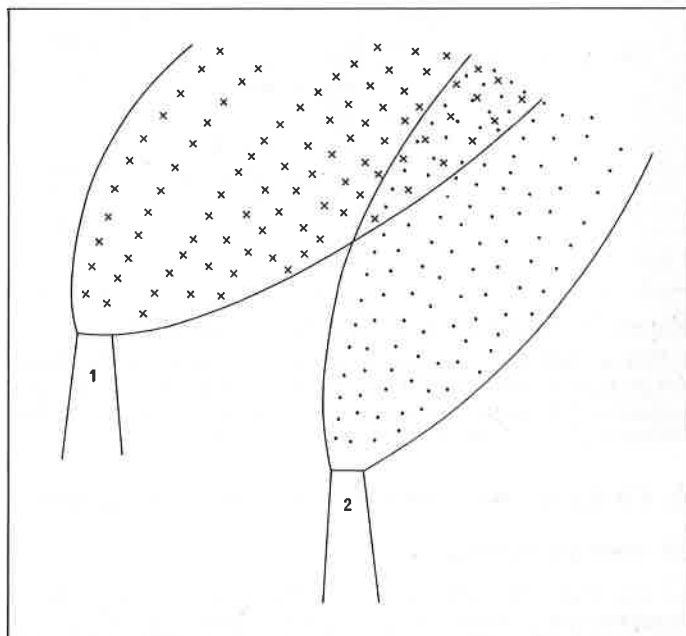


Figure 1. Zone d'interactions entre des polluants émis par deux sources différentes.

### 1. Étude en atmosphère simulée : l'enceinte

La façon la plus logique d'aborder cette étude était de le faire en atmosphère simulée de façon à maîtriser, au mieux, les principaux paramètres à prendre en considération.

\* Communication présentée aux « Journées d'étude sur l'analyse et le contrôle de l'environnement air et eau », organisées à Paris, les 6 et 7 février 1980, par le Groupe Chimie analytique de la Société de Chimie Industrielle, le GAMS et la Division Chimie analytique de la Société Chimique de France.

Dans ce but, nous avons construit un dispositif (figure 2) constitué essentiellement par une enceinte en verre de 200 l de capacité comportant :

- un système pour introduire l'atmosphère (80 % d'azote et 20 % d'oxygène de grande pureté) et les polluants testés,
- une hélice en Teflon, entraînée magnétiquement par un moteur extérieur à l'enceinte pour parfaire l'homogénéisation du mélange,
- un groupe à vide : pompe mécanique primaire et pompe à diffusion d'huile permettant d'atteindre un vide de l'ordre de  $10^{-3}$  torr,
- une enceinte de protection contenant des éléments chauffants permettant de porter la température jusqu'à 80 °C pour étude de l'influence de la température ou pour étuvage,
- une lampe à vapeur de mercure de 700 W de puissance placée à la verticale d'un hublot en verre Pyrex fixé au dessus de l'enceinte réactionnelle. Le rayonnement transmis à l'atmosphère simule sensiblement l'irradiation solaire reçue au niveau du sol, sous nos latitudes, en été,
- un dispositif de prélèvement séquentiel.

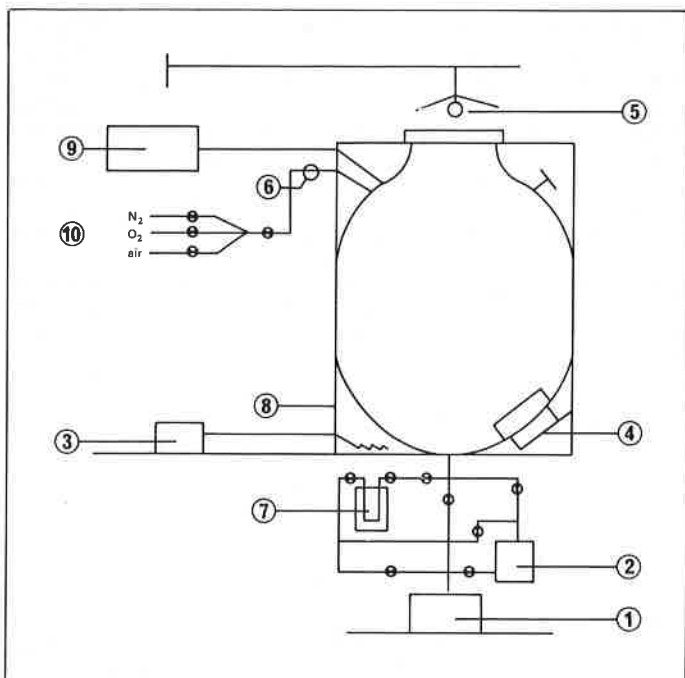


Figure 2. Schéma de l'enceinte réactionnelle.

1 Pompe primaire; 2 Pompe secondaire et piège; 3 Chauffage; 4 Agitation magnétique; 5 Irradiation; 6 Introduction des gaz polluants; 7 Piégeage des gaz prélevés; 8 Enceinte de protection; 9 Mesure : T °C, Pmm, hygrométrie; 10 Arrivée des gaz purs.

## 2. Choix des méthodes d'analyse et de prélèvement

### 2.1. Méthodes d'analyse

Le but était d'identifier, et si possible de doser, les composés engendrés par les interactions des produits injectés dans l'enceinte, c'est-à-dire, d'identifier et de doser des composés organiques à l'état de traces dans l'air. En effet, les teneurs initiales en chlore et hydrocarbures étaient comprises entre quelques vpm (volume par million) et quelques dizaines de vpm de façon à ne pas trop s'éloigner des conditions que l'on peut rencontrer dans des atmosphères réelles polluées.

Les produits d'interaction devaient normalement se former à des concentrations encore inférieures et pouvaient se présenter sous des formes variées (plusieurs dizaines d'espèces différentes par exemple).

Il nous fallait donc disposer d'une méthode d'analyse qui soit à la fois :

- très sensible, étant donné les faibles teneurs mises en jeu,
- exhaustive, pour détecter la gamme de composés la plus large possible,
- sélective, pour permettre des identifications non ambiguës.

La seule méthode satisfaisante par rapport à ces objectifs est le couplage d'un chromatographe en phase gazeuse et d'un spectromètre de masse. En effet, cette méthode associe 2 appareils spécifiques et complémentaires :

- un chromatographe qui sépare finement les constituants d'un mélange,
- un spectromètre de masse qui donne le spectre de chacun des composés ainsi séparés conduisant, généralement, aux identifications.

Nous avons opéré à l'aide d'un ensemble CG/SM-Jéol D. 100.

### 2.2. Méthode de prélèvement

Elle doit conduire à des échantillons contenant assez de substance à analyser sans pour autant être trop importants par rapport au volume de l'enceinte, car il ne faut pas perturber la suite des cinétiques chimiques par une trop forte baisse de pression. De plus, les échantillons doivent se présenter sous une forme compatible avec le système d'introduction de l'appareil d'analyse.

Pour notre ensemble Jéol, la limite d'analyse est de quelques dizaines de nanogrammes. La dynamique de mesure est d'environ 10 000. Il est donc théoriquement possible d'analyser, avec cet appareil, des substances présentes dans les prélèvements à des quantités situées en 10 ng et 100 µg. Pour 1 litre d'air prélevé, ces masses correspondent à des teneurs comprises entre quelques vpb (volume par milliard) et quelques vpm. Ces valeurs sont bien du même ordre que celle que nous nous proposons d'explorer. De plus, ces prélèvements de 1 l, même répétés (10 au maximum), sont relativement négligeables par rapport à la capacité de l'enceinte.

Reste le problème de l'admission de ces prélèvements dans notre ensemble d'analyse qui ne peut recevoir de tels volumes. Il est donc nécessaire de tirer et de récupérer les éléments intéressants, c'est-à-dire les composés organiques présents. Pour cela, nous faisons passer l'échantillon d'air, au moment du prélèvement, dans un tube d'acier, de 13 cm de longueur et de 4 mm de diamètre intérieur (figure 3), rempli de matériaux à usage chromatographique. Nous avons successivement essayé et utilisé deux types de matériaux de remplissage, chacun avec ses avantages et ses inconvénients.

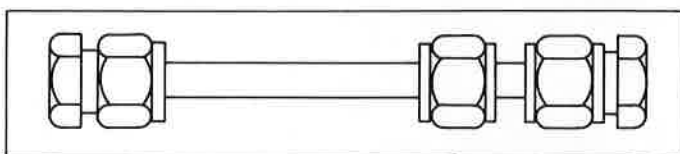
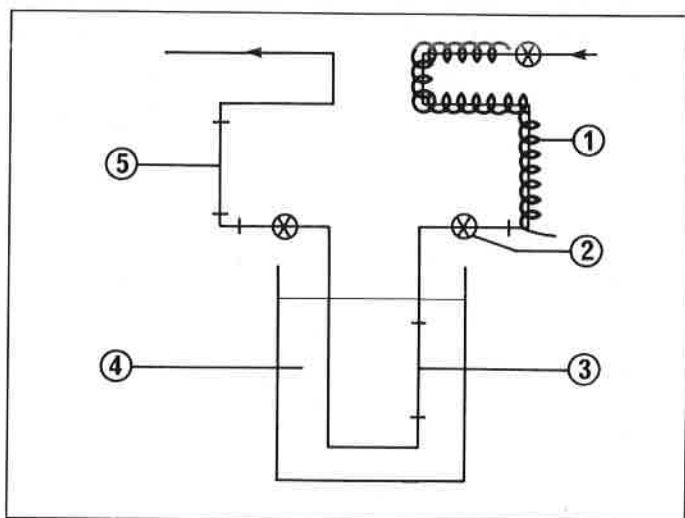


Figure 3. Colonne de prélèvement.

Tout d'abord, fut utilisé le chromosorb W imprégné de 1,5 % d'huile de silicone SE 30. Il faut alors refroidir pour retenir les composés organiques. Nous avons utilisé pour cela de l'azote liquide (figure 4). Avec ce dispositif, on piège tous les composés organiques pénétrant dans le tube sans aucune discrimination. Il y a tout de même des inconvénients. Le premier est provoqué par la zone froide plus ou moins bien définie située en amont du tube. Il y a risque de piéger une partie des composés organiques qui échapperont alors au prélèvement. On peut pallier, en partie, ce défaut en chauffant la zone amont par une résistance électrique. L'autre défaut apparaît lorsque le tube est démonté pour aller à l'analyse. Les parois se recouvrent immédiatement de givre qui se manifeste, pendant l'analyse, par une longue traînée sur le chromatogramme risquant de masquer l'apparition de certains constituants. On peut, là aussi, prendre des précautions pour limiter ces effets.

Le deuxième type de matériaux de remplissage est le Tenax, polymère du diphenyle 2-6 paraoxyphénylène, très utilisé en chromatographie en phase gazeuse. Dans ce cas, il n'est plus besoin de refroidir et les deux défauts précédents disparaissent. En revanche, du fait même du principe mis en jeu pour retenir les composés



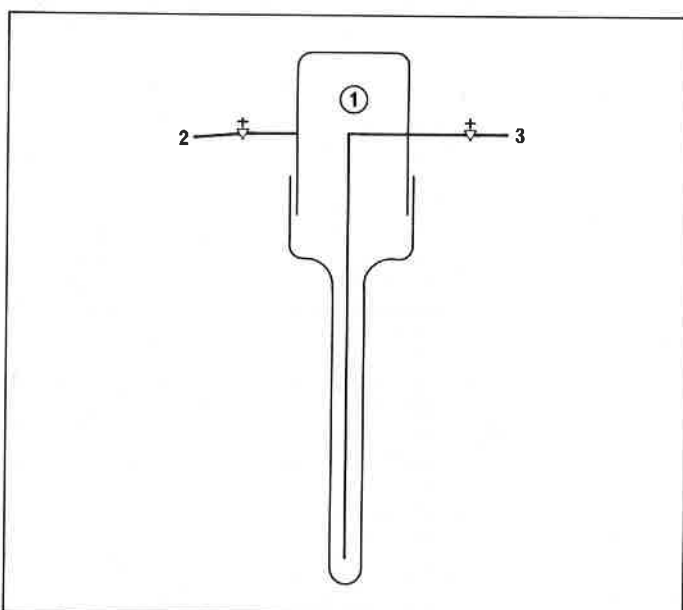
**Figure 4. Détail d'une unité de prélèvement.**

1 Résistance chauffante (50 °C); 2 Vannes; 3 Piège, colonne acier à remplissage; 4 Dewar azote liquide; 5 Débitmètre.

organiques, identique à celui qui est utilisé pour la séparation dans des colonnes chromatographiques, on ne peut éviter une certaine ségrégation. Par exemple, les produits polaires sont moins bien retenus que les hydrocarbures. Pour limiter ce défaut il faut réduire le plus possible le débit et le temps de prélèvement. Une étude bibliographique et quelques essais nous ont montré que la plupart des composés, en tous les cas ceux auxquels nous nous sommes spécifiquement intéressés, sont relativement bien retenus lorsqu'on prélève 1 litre d'air en 8 minutes environ.

### 3. Schéma du déroulement d'une manipulation

Après plusieurs rinçages de l'enceinte réactionnelle à l'air pur et sec et étuvage, on effectue une mise sous vide et on injecte les polluants : hydrocarbure et chlore. On le fait au moyen d'une aiguille hypodermique à travers un septum (figure 5). Il y a une

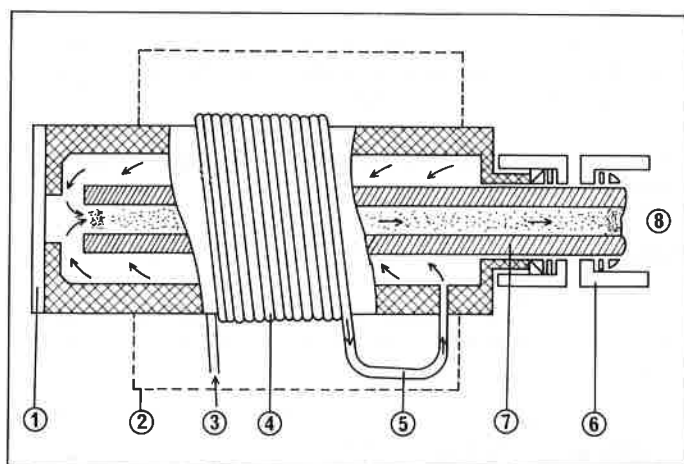


**Figure 5. Dispositif d'introduction des gaz.**

1 : Pastille permettant l'injection des gaz réactionnels.  
2 : Arrivée d'air ( $N_2 + O_2$ ).  
3 : Vers l'enceinte réactionnelle.  
⌵ : Robinet à vide.

première expansion dans l'ampoule, puis une deuxième lorsqu'on ouvre la vanne 3. On introduit ensuite le mélange  $N_2 + O_2$  par l'ouverture de la vanne, ce qui va permettre le rinçage complet de l'ampoule. On achève l'homogénéisation du mélange gazeux par action de l'hélice en Téflon. On peut alors effectuer les prélèvements et les analyses. Celles-ci sont conduites par couplage CG/SM. Nous avons utilisé des colonnes chromatographiques métalliques de 4 m de longueur remplies d'huile de silicones SE 30 ou OV17 sur chromosorb W ou encore des colonnes de 1,80 m remplies de Tenax. La température était programmée de 0 à 250 °C selon une progression de 10 °C par minute. Pour obtenir la température de 0 °C, ou environ 0 °C, on laisse évaporer un peu d'azote liquide sur une feuille d'aluminium posée au-dessous de la colonne.

Une autre particularité intéressante à signaler est le mode d'introduction de l'échantillon. Le tube, dans lequel il a été concentré, est inséré directement (figure 6) dans l'injecteur du chromatographe où il est rapidement porté à une température supérieure à 200 °C. Les composés piégés sont ainsi vaporisés et entraînés dans la colonne chromatographique par le gaz vecteur.



**Figure 6. Système d'injection dans le chromatographe.**

1 : Septum; 2 : Enveloppe; 3 : Entrée du gaz vecteur; 4 : Capillaire; 5 : Restricteur de débit; 6 : Raccord; 7 : Colonne de prélèvement; 8 : Vers colonne d'analyse.

Pour chaque composé élué, on obtient simultanément le pic chromatographique dont la surface est proportionnelle à la teneur du composé et le spectre de masse servant à son identification.

### 4. Identification des composés

Un spectre de masse est généralement caractéristique d'un composé. L'identification s'effectue donc par comparaison du spectre du produit inconnu à des spectres de référence. Nous avons utilisé, pour cela, les collections réalisées au laboratoire depuis une quinzaine d'années. Dans quelques cas cependant, lorsque le spectre de masse ne figurait pas dans nos collections, nous avons dû procéder par étude de la fragmentation observée et par analogie avec des composés ayant des spectres de masse voisins.

### 5. Résultats

Il ne saurait être question dans le cadre de cet article, limité à l'aspect analytique de l'étude, de présenter dans leur intégralité les très nombreux résultats obtenus. Aussi nous bornerons nous à donner quelques exemples caractérisant les 3 types d'hydrocarbures étudiés.

En l'absence de lumière UV, les interactions chlore-hydrocarbures aromatiques conduisent uniquement à des produits chlorés. Sous rayonnement UV, les chlorations observées sont généralement précédées par des oxydations. Les figures 7 et 8 donnent la liste des composés engendrés par les interactions chlore + xylène, avec ou sans UV.

<b>Chlore + Xylène sans UV</b>	
<b>25 (vpm)</b>	<b>4 (vpm)</b>
T < 2 h → Chloroxylène ;	
T > 2 h → Dichlorobenzène ; Dichlorotoluène ; Dichloroxylène.	

Figure 7. Interaction Cl<sub>2</sub>-xylène (sans UV).

<b>Chlore + Xylène + UV</b>	
<b>25 (vpm)</b>	<b>4 (vpm)</b>
T < 2 h → Méthyl-4 benzaldéhyde ; Paracrésol ; Acide méthyl-4 benzoïque ; Acide formyl-4 benzoïque ; Aldéhyde téréphtalique ; Diméthyl-2,5 hydroxy-1 benzène.	
T > 2 h → Chloroxylène ; Chlorocrésol ; Chlorométhyl-4 phénol ; Toluène ; Benzène.	

Figure 8. Interaction Cl<sub>2</sub>-xylène (avec UV).

Avec les hydrocarbures aliphatiques, comme le n-octane (figure 9), on obtient simultanément des composés chlorés, oxygénés ou chloro-oxygénés.

<b>N-Octane + Chlore + UV</b>	
<b>50 (vpm)</b>	<b>50 (vpm)</b>
Chloroéthane	Octanone
Propanal	Pentène
Acétone	Méthyléthylcétone
Butanal	Buténal
Trichloroéthylène	Propanal
Dichlorobutane	Méthanol
Dichloropropane	Heptanol
Chlorononane	

Figure 9. Interaction n-octane-Cl<sub>2</sub> (avec UV).

Avec les alcènes légers (éthylène, propylène, butène), les composés d'interactions sont très nombreux. Nous avons identifié plusieurs composés relativement toxiques comme ceux présentés par la figure 10 où nous avons également indiqué les concentrations maximales admissibles (CMA) pour des atmosphères de travail.

<b>Chlore + Alcènes + UV</b>		
Chloroéthanal		CMA = 1 vpm
Dichloro-1-2 éthane		50 vpm
Chloroéthanol		5 vpm
Formaldéhyde		2 vpm
Oxyde de bis [chloro-2-éthyle]		15 vpm
Acroléine		0,1 vpm

Figure 10. Interactions Cl<sub>2</sub>-alcènes (avec UV) : quelques produits toxiques obtenus.

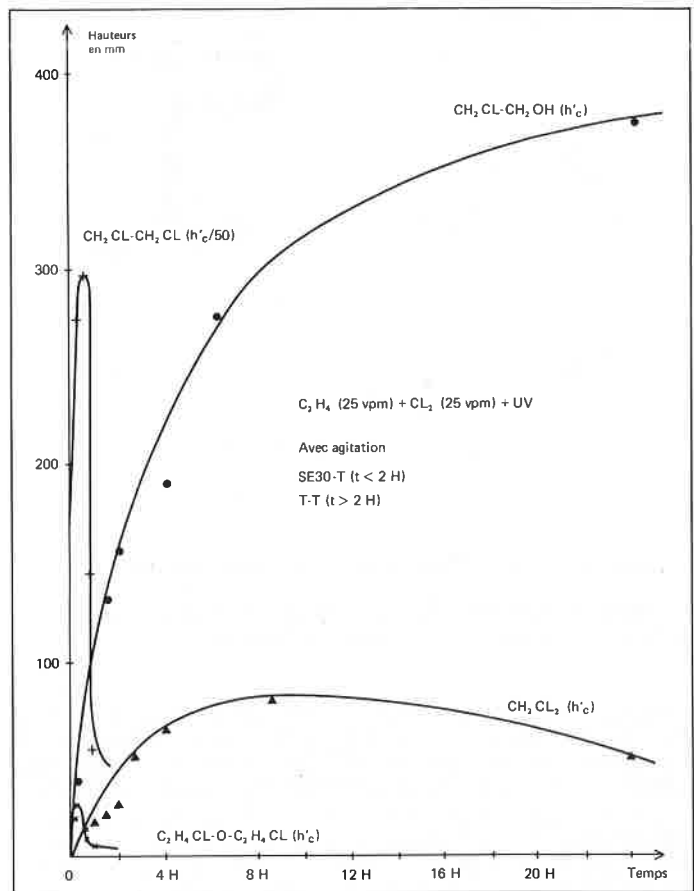


Figure 11. Interaction Cl<sub>2</sub>-éthylène.

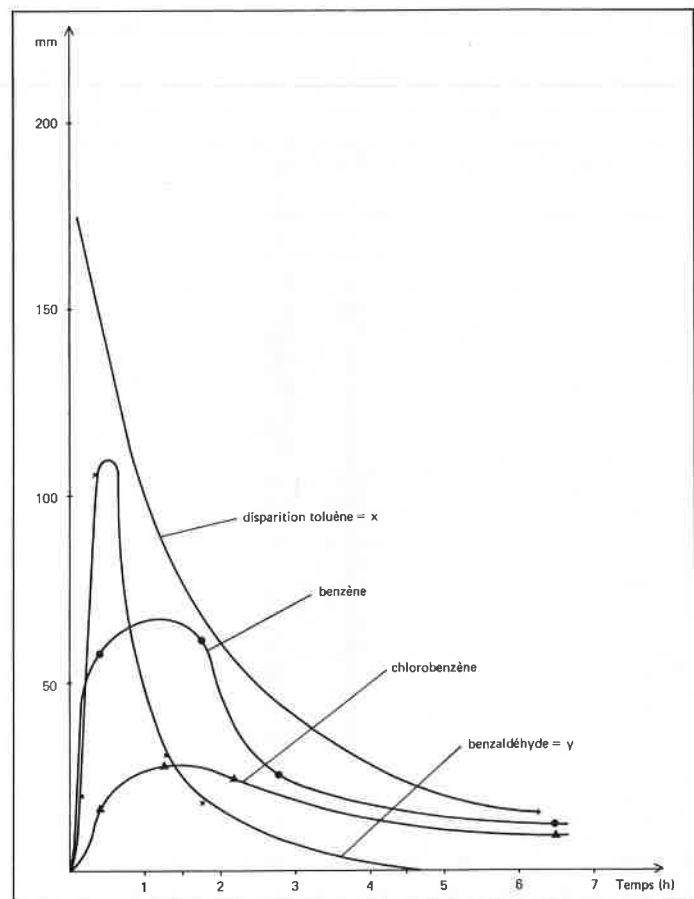


Figure 12. Interaction toluène-chlore (respectivement 4 et 25 vpm).

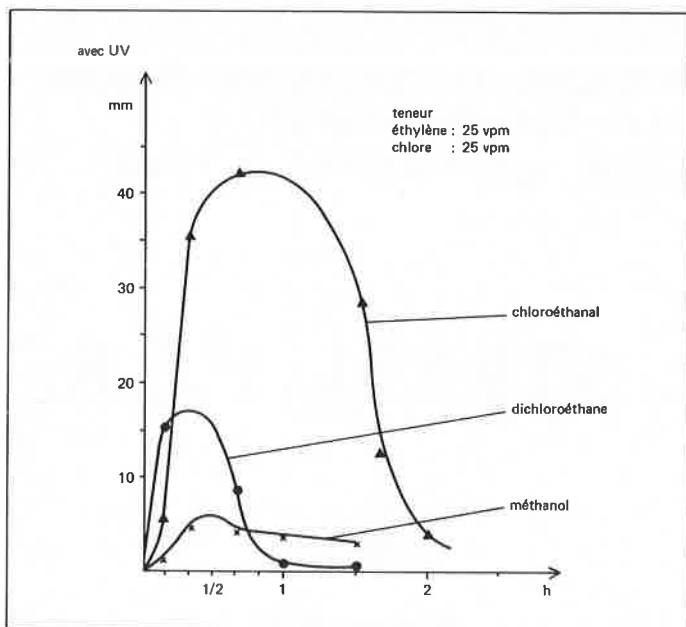


Figure 13.

Enfin, dans quelques cas, nous avons suivi l'évolution des concentrations des composés. Les courbes des figures 11, 12 et 13 donnent ces variations en fonction du temps. La cinétique de

formation est assez rapide : la concentration maximale est souvent atteinte en moins d'une heure pour la plupart des produits observés.

## Conclusion

Ces études en atmosphère simulée nous ont permis d'identifier près d'une centaine de composés résultant d'interactions chlore-hydrocarbures à l'état de traces dans l'air sous rayonnement UV. Certains de ces composés, une dizaine au moins, sont relativement toxiques. Nous cherchons maintenant à cerner de plus près les paramètres réels qui favorisent ou qui inhibent leur formation.

Cette recherche a bénéficié de l'aide du Ministère de l'Environnement et du Cadre de Vie (Contrats 73.02.014.00.212.75.01 et 75.02.065.00.237.75.01).

## Bibliographie

A. Cornu, R. Massot, Compilation of Mass Spectral Data, Heyden 1975.

P. Foster, Étude de l'interaction de polluants atmosphériques avec ou sans irradiation UV - Mécanismes et cinétiques de réactions. Thèse de doctorat ès-sciences physiques, Grenoble 9 juin 1977.

M. Laffond, Étude, en atmosphère simulée, des interactions de quelques polluants atmosphériques : chlore-hydrocarbures oléfiniques. Mécanisme et cinétique de réaction. Thèse de doctorat de 3<sup>e</sup> cycle, Grenoble 27 juin 1978.

*Vient de paraître : un livre indispensable à tous les chimistes*



## LE COMPENDIUM DE LA NOMENCLATURE EN CHIMIE ANALYTIQUE

Traduction française du « Compendium of analytical nomenclature » (règles définitives de 1977) publié, en 1978, par la Division de chimie analytique de l'IUPAC.

1 volume de 256 pages édité par la S.C.F.

- Prix pour France, Europe, Afrique du Nord : 300 F. T.T.C.
- Pour les autres pays : 330 F.
- Pour les Membres de la S.C.F. (1 exemplaire par personne physique ou morale) : 180 F. T.T.C.

Adresser les commandes à la Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, accompagnées du règlement par chèque bancaire ou chèque postal (280-28 Paris W) à l'ordre de la Société Chimique de France. Le livre est aussi en vente au siège de la Société.