

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés
Laboratoire Génie des procédés



Mémoire

Présenté par

KIOUAS Thiziri
MESBAH Sarah

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Science et génie de l'environnement
Spécialité : Génie de l'environnement

**Étude comparative de différentes méthodes de piégeage et d'analyse des
composés organiques volatils (COVs) dans l'atmosphère.**

Évalué le : 14 /12 / 2020

Devant le jury composé de :

Nom enseignants	Grade	Affiliation	Qualité
SOUALILI Atika	MAA	UAMOB	Examinatrice
AOUDJIT Farid	MCB	UAMOB	Examinateur
KHEDIDJI Sidali	MCB	UAMOB	Encadrant

2019/2020

Résumé

Les composés organiques volatils font partie des principaux polluants atmosphériques. Ce sont tout composés organiques qui possèdent à température ambiante une pression de vapeur de 0.01 kPa. Cette étude est pour but de décrire et comparer entre les diverses techniques d'échantillonnages et d'analyses des composés organiques volatils (COVs) dans l'atmosphère. Les méthodes réalisées sont des études théoriques comparatives à l'aide des articles scientifiques. Les résultats de ces études ont montré que le prélèvement par canister et l'échantillonnage par adsorption sur des cartouches sont les techniques d'échantillonnage les plus dominantes, tel que le prélèvement par canister reste la méthode du choix pour la plupart des organisations. En fin, Ces études ont montré ainsi que la thermo désorption couplée à une chromatographie en phase gazeuse et d'un spectromètre de masse (TD-CG/SM) est la méthode de choix en matière d'analyse.

Les mots clés : adsorbants, COVs, échantillonnage actif, échantillonnage passif, TD-CG/SM

Abstract

Volatile organic compounds are among the main air pollutants. They are all organic compounds that have a vapour pressure of 0.01 kPa at room temperature. The purpose of this study is to describe and compare the various sampling and analysis techniques for volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere and the methods carried out are comparative theoretical studies using scientific articles. The results of these studies have shown that canister sampling and cartridge adsorption sampling are the most dominant sampling techniques, such that canister sampling remains the method of choice for most organizations. Finally, these studies have shown that thermo desorption coupled with gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS) is the method of choice for analysis.

Key words: adsorbents, VOCs, active sampling, passive sampling, GC/MS, TD-CG/MS.

ملخص

تعتبر المركبات العضوية المتطايرة من بين ملوثات الهواء الرئيسية. هي كل مركبات عضوية ذات ضغط بخار 0.01 كيلو باسكال عند درجة حرارة الغرفة. الهدف من هذه الدراسة هو وصف ومقارنة التقنيات المختلفة لأخذ العينات وتحليل المركبات العضوية المتطايرة في الغلاف الجوي والأساليب المنفذة هي دراسات نظرية مقارنة باستخدام المقالات العلمية. أظهرت نتائج هذه الدراسات أن أخذ العينات من العبوة وأخذ عينات الامتزاز على الخراطيش هي أكثر تقنيات أخذ العينات انتشاراً، مثل أخذ العينات العلوية التي لا تزال الطريقة المفضلة لمعظم المنظمات. أخيراً، أظهرت هذه الدراسات أن الامتصاص الحراري المقترن بالكروماتوغرافيا الغازية ومقياس الطيف الكتلي من أفضل الطرق المستعملة من حيث التحليل. **الكلمات الرئيسية:** الممتزات، المركبات العضوية المتطايرة، أخذ العينات النشط، أخذ العينات السلبية

REMERCIEMENTS

Avant tout, Nous remercions Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné la force, le courage, la volonté, l'amour du savoir et surtout la patience pour pouvoir produire ce modeste travail.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui nous ont permis d'évoluer dans la réflexion et l'élaboration de ce travail.

Nous remercions s'adressent particulièrement à notre promoteur KHEIDI S, pour avoir dirigé ce mémoire. Nous le remercions infiniment pour la confiance et le respect qu'il nous a toujours accordé et pour les idées qui nous ont beaucoup aidées à progresser. Sa haute compétence, ses qualités humaines, ses conseils judicieux ont été pour nous une source inestimable de réconfort et d'encouragements pour mener à terme ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de nous profondes gratitude.

Que M. Aoudjit F et Mme. SOUALILI A Trouvent ici le témoignage de nos profonds respects et de nos grandes considérations pour avoir accepté de juger ce mémoire.

Nous adressons également nos profondes gratitude à tous les enseignants de l'université de Akli Mouhand Oulhadj-Bouira, département de génie des procédés et surtout les enseignants de génie de l'environnement qui ont participé à nous formation.

Nous exprimons également tous le bonheur du monde à nos collègues du promotion (2019/2020) Master II : génie de l'environnement.

Enfin, nos vifs remerciements vont aussi à nos familles qui nous ont toujours soutenues.

THIZIRI & SARAH

DÉDICACE

Je didie ce modeste travail :

À ma chère mère KHOUKHA, la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, la source de mes efforts, ma vie et mon bonheur :

Maman quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Merci pour ce que tu as fait pour ma réussite, mon instruction et mon bien être. Puisse Dieu, le Très Haut, t'accorder santé, bonheur et longue vie.

♥ Je t'aime maman ♥

À mon chère père KAMEL, l'homme de ma vie, l'homme qui est toujours été à mes cotés et ma source de force : Qu'Allah te préserve, t'accorde santé, bonheur, quiétude d'esprit et longue vie.

♥ Je t'aime mon coeur ♥

À ma sœur de cœur THILLELI, et mon petit frère YOUNES, pour leur encouragements permanents, et leur soutien moral.

À mon chère grand pères RABAH, mes grandes mères ZAHWA et WERDIA pour leurs encouragements durant toutes les phases de ma vie. Dieu leurs garde et leurs montre le droit chemin.

À mon chère grand père MBAREK, qui nous a quitté si tôt dans la vie, je ne l'oublierai jamais, que Dieu ait pitié de vous.

À tous mes oncles et leurs femmes : KARIM, SAID, LAID, FOUAD, HAMID, HABIB, SAMIR et YACINE.

À tous mes cousines et cousins spécialement, NONA, MINA et DOUDJA.

À mes meilleures amies : BINA, MINA, MIZOU, SARAH, MIHA, TOUTOU, MAGUI, BIA et LYDIA, qui ont été des personnes inoubliables.

À ma binôme SARAH et toute sa famille, pour son soutien moral tout au long de ce travaille.

À toute ma famille KIOUAS que j'aime infiniment.

À tous ceux qui ont connu et ceux que j'aime.

THIZIRI

DÉDICACE

J'ai le grand honneur de dédier ce travail :

À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre ; la source de tendresse, de patience et de générosité. À ma vie et mon bonheur : Ma Mère.

À l'homme de ma vie, la lumière de mes yeux, à celui qui m'a entouré de son amour : À Toi Mon Père.

À celle que j'adore beaucoup, qui m'a soutenue et la source de mes efforts tout au long de ma vie : Ma Tante FATIHA.

À mes frères ANAS, HANI

À mon très cher fiancé SAMI

À ma binôme THIZIRI pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

À toute ma famille (AZIZI, MESBAH) ; cet ensemble de personnes qui forment comme une forteresse au fond de nous et où l'on peut se réfugier à tout moment.

À mes chères amies, qui m'ont toujours aidé et encouragé et qui étaient toujours à mes côtés: chacune à son nom.

SARAH



Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 3

I.1 L'environnement 3

I.2 L'atmosphère 3

I.2.1 Introduction sur l'atmosphère 3

I.2.2 Composition de l'atmosphère 4

I.2.3 Structure verticale de l'atmosphère 5

I.3 La pollution atmosphérique 6

I.3.1 Définitions 6

I.3.2 Les différentes échelles de la pollution 7

I.3.2.1 À l'échelle locale 7

I.3.2.2 À l'échelle régionale 7

I.3.2.3 À l'échelle globale 8

I.3.3 Sources de la pollution 8

I.3.3.1 Sources naturelles 8

I.3.3.2 Sources anthropiques 8

I.3.4 Principaux polluants atmosphériques 10

I.3.4.1 Polluants primaires 10

I.3.4.2 Polluants secondaires 10

I.3.5 Les grands problèmes liés à la pollution atmosphérique 11

I.3.5.1 Pollutions urbaines et industrielles 11

I.3.5.2 Pluies acides et pollution photochimique 12

I.3.5.3 Amincissement de la couche d'ozone, effet de serre 12

I.3.6 Les principaux risques sur la santé humaine 13

I.4 Les composés organiques volatils (COVs).....	14
I.4.1 Définitions	14
I.4.2 Sources des COVs	16
I.4.3 Effets des COVs	16
I.5 L'influence de l'épidémie COVID-19 sur la qualité de l'air	17

CHAPITRE II : TECHNIQUES D'ÉCHANTILLONNAGES DES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS (COVS) DANS L'ATMOSPÈRE..... 21

II.1. Introduction	21
II.2. Les prélèvements	21
II.2.1. Prélèvement d'air complet	21
II.2.2. Prélèvement cryogénique (Captage cryogénique)	23
II.2.3. Prélèvement par absorption (absorption dans un liquide)	24
II.3. Echantillonnage par adsorption	25
II.3.1. Adsorption active	26
II.3.1.1. Désorption par solvant	27
II.3.1.2 . Désorption thermique	29
II.3.2 Adsorption passive	30
II.4 Étude comparative des techniques d'échantillonnages des COVs	32
II.5. Conclusion	38

CHAPITRE III : LES TECHNIQUES D'ANALYSES DES COMPOSÉS ORGANIQUES (COVS) DANS L'ATMOSPÈRE..... 39

III.1. Introduction	39
III.2. Les détecteurs utilisés pour l'analyse chromatographique	39
III.2.1. Détecteur à ionisation de flamme (FID)	40
III.2.2. Détecteur à photo-ionisation (PID)	41
III.2.3. Détecteur à capture d'électrons (ECD)	41
III.2.4. Détecteur à spectrométrie de masse (MSD)	41

III.2.5. Détecteur à Conductivité Thermique (TCD)	42
III.3. Les techniques d'analyses des COVs.....	42
III.3.1. La chromatographie en phase gazeuse	42
III.3.1.1. La chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (CPG/FID)	42
III.3.1.2. La chromatographie gazeuse transportable avec un détecteur par Photo-ionisation (GC-PID)	43
III.3.2. La thermo désorption (TD)	44
III.4. Application de la technique de la micro-extraction en phase solide (SPME) dans l'analyse des COVs	45
III.5. Études comparatives des techniques d'analyse des COVs	46
III.6. Conclusion	51
CONCLUSION GÉNÉRALE	52
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	53

Liste des figures :

Figure I. 1: L'atmosphère de la Terre depuis la Station spatiale internationale (ISS) (de la NASA, domaine public).....	4
Figure I. 2: Les différentes couches de l'atmosphère terrestre	6
Figure I. 3 : Le cycle des polluants dans l'air.	10
Figure I. 4 : Pyramide des effets aigus associés à la pollution atmosphérique.	14
Figure I. 5: transmission par gouttelettes et par aérosol.....	18
Figure I. 6 : Corrélation statistique entre la distribution régionale des cas de COVID-19 et les paramètres de la qualité de l'air en Italie	19
Figure II. 2 : sac d'échantillonnage.....	22
Figure II. 1 : Echantillonnage dans les sacs plastiques (tedlar)	22
Figure II. 3 : Echantillonnage dans les bouteilles métalliques(canisters)	22
Figure II. 4 : Echantillonnage dans les ampoules en verre	22
Figure II. 5: Schéma de principe d'un dispositif de piégeage par absorption.	24
Figure II. 6 : Principe du piégeage des constituants organiques dans l'air sur une cartouche d'adsorbant.....	26
Figure II. 7: Schéma d'un échantillonneur passif Analyst II pour la mesure des COVs.	31
Figure II. 8 : Comparaison de différentes concentrations de composés ($\mu\text{g. m}^{-3}$) en utilisant (a) un échantillonnage actif sur un tube multi-sorbant (Carbotrap, Carbopack et Carboxen) et (b) un échantillonnage passif sur une cartouche Radiello (Carbograph) pour l'air.....	33
Figure II. 9 : Comparaison des concentrations pour les mesures actives et passives.....	34
Figure III. 1 : Schéma explicatif de principe du chromatographe en phase gazeuse.	40
Figure III. 2: Schéma de la chaîne analytique ATD-GC-FID avec les 2 colonnes (Perkin Elmer).....	43
Figure III. 3: Analyseur transportable de BTEX (GC-PID)	44
Figure III. 4 : Principe schématique de la thermo-désorption : (a) Désorption de l'échantillon et transfert sur le piège, (b) Chauffage du piège et transfert en tête de colonne GC (d'après le guide « ATD Quickstart » de Perkin Elmer).....	45
Figure III. 5 : Dispositif SPME commercialisé par Supelco (Sigma-Aldrich) d'échantillonnage, sortie de l'aiguille creuse.....	46

Liste des tableaux :

Tableau I. 1: composition chimique de l'atmosphère.....	4
Tableau I. 2: Classification des Composés organiques selon leur température d'ébullition (d'après OMS, 1989)	16
Tableau II. 1 : Les niveaux de concentration en (ppb) des BTEX dans différentes villes du monde .	34
Tableau II. 2: Analyse des COVs dans l'air intérieur reportées dans certains pays	35
Tableau II. 3: Structure, principe de fonctionnement, avantages et inconvénients des différents échantillonneurs d'air des COVs	37
Tableau III. 1 : Revue non exhaustive des techniques d'analyses chromatographiques utilisées pour la quantification des COVs dans l'air.	47
Tableau III. 2 : Application des techniques MAS pour l'échantillonnage de l'air intérieur (a) et extérieur (b)	49
Tableau III. 3 : Résumé des applications de la SPME sur l'échantillonnage de l'air suivi d'une analyse en laboratoire.....	50

Liste des abréviations :

µg : Microgramme.

µm : Micromètre.

ANSES : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail.

ATD : Analyse par thermo-désorption.

AVC : Accident vasculaire cérébral.

BTEX : Benzène, Toluène, Éthylène, Xylènes.

CE : Cerium.

CFC : Chlorofluorocarbure.

CH₄ : Méthane.

CITEPA : Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique

CLA : Couche limite atmosphérique.

CO : Monoxyde de carbone.

COVBs : Composés organiques volatils biogéniques

COVID-19 : Corona virus disease appeared in 2019.

COVs : Composés organiques volatils.

CPG : Chromatographie en phase gazeuse.

CS₂ : Disulfure de carbone.

DVB : Divinylbenzène.

ECD : Détecteur à capture d'électrons.

EPD : Dosimètre personnel électronique.

ERP : Établissements Recevant du Public

FID : Détecteur à ionisation de flamme.

GC : Chromatographie en phase gazeuse.

GC-FID : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection à ionisation de flamme.

GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

GC-PID : Chromatographie gazeuse transportable avec un détecteur par Photoionisation.

ISS : La Station spatiale internationale,

ITEX : International Trade Exchange

L/min : Litre par minute

LAURE : Loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie.

LOD : Limite optimale de détection.

LOD : Limite de détection (LOD).

MAS : Miniature air sampli.ng.

MCI : Maladie cardiopathie éschémique

MEDDE : Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie.

Mm : millimètre

MPOC : Maladies pulmonaires obstructives chroniques.

MS : Mass spectrometry.

MSD : Détecteur à spectrométrie de masse.

NASA : National Aeronautics and Space Administration.

ng/m³ : Nanogramme par mètre cube

NIOSH : National Institute of Occupational Safety and Health.

NO₂ : Dioxyde d'azote.

NO_x : Oxydes d'azote.

NPD : Détecteur azote-phosphore.

NTME : Needle trap microextraction.

NTME : L'aiguilles de piège à micro-extraction (needle trap microextraction)

O₃ : Ozone.

OMS : Organization mondiale de la santé.

OSH : Organisation of Safety and Health.

OVM : Organic Vapor Monitor.

PA : Polyacrylate

PAH : Polycyclic aromatic hydrocarbon.

PCB : Polychlorobiphényles.

PDMS : Polydimethylsiloxane.

PEG : Polyéthylène glycol

pg/l : Pico grammes par litre

PID : Détecteur à photo ionisation.

PM : Particulate Matter.

PM₁₀ : Particulate Matter (Matière particulaire de taille inférieure à 10 µm)

PM_{2.5} : Particulate Matter (Matière particulaire de taille inférieure à 2,5 µm)

POM : Composés organiques associés à des particules.

PPB : Partie par billion.

PPM : Partie par million.

PPT : Partie par trillion.

PUF : Polyurethane foam.

SARS-CoV-2: Severe acute respiratory syndrome coronavirus 2

SIM : Single Ion Monitoring.

SO₂ : Dioxide de sulfate.

SOA : Aérosols organiques secondaires

SO_x : Oxyde du soufre

SPME : Solide phase microextraction.

SVOC : Composés organiques semi-volatils.

TA : Tenax,

TCD : Détecteur à Conductivité Thermique.

TD : Thermo désorption.

TFME : TongFu Microelectronics

VGAL: Qualité de l'Air Intérieur.

VLE : Valeurs Limites d'Exposition.

VME : Valeurs Moyennes d'Exposition.

VVOC : Composés organiques très volatils.

XAD : Experimental and Developmental

Introduction générale

Introduction générale :

La pollution atmosphérique dégrade la qualité de l'air et contribue à de nombreux problèmes environnementaux actuels et potentiels tels que l'acidification, le changement climatique, la détérioration et l'encrassement des bâtiments et l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique.

En Algérie, l'une des causes de la pollution atmosphérique en milieu urbain est la densité du réseau routier qui supporte le trafic d'un parc automobile en croissance constante utilisant le plus souvent des carburants non conformes aux règles édictées en matière de protection de l'environnement. Le problème de la pollution atmosphérique en milieu urbain se pose à toutes les agglomérations, précisément en l'atmosphère algéroise [1,2].

Parmi les divers polluants émis dans l'atmosphère, les Composés Organiques Volatils (COVs) font partie des principaux polluants atmosphériques. L'émission des COVs est devenue l'un des défis environnementaux les plus graves dans de nombreux processus industriels, conduisant à la formation d'ozone photochimique et d'aérosols organiques secondaires (SOA), qui sont émis en grandes quantités à chaque fois. Cela entraînera de graves problèmes de pollution et affectera grandement la qualité de vie. L'exposition aux COVs, qu'elle soit aiguë ou chronique, peut être associée à une multitude d'effets nocifs, et même à des maladies et à la mort [1].

La surveillance des COVs dans l'air est un sujet de recherche majeur depuis de nombreuses années. En effet, la surveillance des COVs est une tâche analytique importante non seulement en raison de leur contribution à la pollution atmosphérique, mais aussi en raison de leur impact sur la santé humaine puisque certains composés, comme le benzène, sont toxiques pour l'homme. Les concentrations atmosphériques des COVs sont faibles (\leq ppb) et nécessitent des techniques précises, sensibles et simples pour la surveillance de ces faibles niveaux.

Les COVs sont généralement analysés par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme (CG/FID) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). Néanmoins, l'adsorption-désorption thermique (aucun solvant nécessaire) suivie par l'injection directe des composés vers la GC/MS reste la méthode de choix pour analyser des COVs à des niveaux inférieurs au ppm [2].

La préoccupation mondiale croissante concernant les effets des polluants atmosphériques sur le climat et la santé humaine a accéléré le développement de nouvelles

méthodes analytiques pour la détermination des COVs dans l'atmosphère. En particulier, l'analyse qualitative et/ou quantitative des composés cibles dans l'air permet de mieux comprendre leur implication et leurs liens avec la toxicologie humaine et environnementale, les caractéristiques chimiques et biologiques et les maladies dans différentes sciences, par exemple les sciences de l'environnement, les sciences alimentaires et les sciences biologiques [3].

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude de différentes techniques d'échantillonnages et d'analyses des composés organiques volatils. Ce présent manuscrit est constitué de trois chapitres. Le premier chapitre rappelle quelques généralités se rapportant à la pollution atmosphérique notamment sur les COVs, ainsi que l'influence de l'épidémie covid-19 sur la qualité de l'air. Nous entamerons ensuite notre étude dans le chapitre II, où nous décrirons, les différentes techniques de prélèvement employées pour piéger les COVs dans l'atmosphère ainsi qu'une étude comparative entre elles.

Enfin, le dernier chapitre sera dédié à l'étude des techniques d'analyse des COVs dans l'atmosphère comprend la chromatographie en phase gazeuse (CPG), les détecteurs avec lesquels elle est couplée et une étude comparative associée.

Chapitre I : Étude bibliographique

I.1 L'environnement :

De nos jours, l'environnement est une notion à la mode qui est utilisée sous différents aspects et qui reste par conséquent assez floue. Souvent, l'environnement rapporte à ce qui vit, c'est-à-dire aux Hommes, aux animaux, aux plantes et aux micro-organismes. Ces espèces vivantes dépendent les unes des autres et de leurs milieux, qui se compose d'innombrables « éléments » influents, qu'on appelle les facteurs écologiques. De tels facteurs correspondent à toutes les influences extérieures possibles, auxquelles les êtres vivants peuvent être exposés.

[4]

L'environnement est défini par l'ensemble de 4 couches de notre planète terre (atmosphère, hydrosphère, lithosphère et biosphère). Cet environnement en lui-même est composé ou pour bien dire est divisé en 2 catégories : biotiques (qui rassemble tous les organismes vivants : êtres humains, animaux, plantes, etc.) et abiotiques (qui est constitué des organismes non vivants : sol, air, eau, énergie, etc.) ; sachant que ces 2 catégories sont reliées entre eux soient dans leur état individuel ou collectif, et pour bien éclairer cette relation entre l'environnement lui-même et ces 2 catégories on peut déduire on disant : l'environnement fait la référence aux matériaux et aux forces qui entoure l'organisme vivant à la fois. [5]

Récemment, "le monde s'effondre". Personne ne peut nier ce terrible développement scientifique et technologique atteignant par l'être humain ces dernières années. En revanche ce développement a des inconvénients innombrables sur l'environnement, contribuant à la détérioration et dégradation de ce dernier. Depuis plusieurs décennies, la qualité de l'environnement se dégrade et sa capacité à nous fournir ses précieux services se réduit. Et aujourd'hui, on associe de plus en plus souvent au mot environnement celui de pollution et c'est ce que nous aborderons plus tard.

I.2 L'atmosphère :

I.2.1 Introduction sur l'atmosphère :

L'atmosphère est l'enveloppe gazeuse qui nous entoure. C'est ce que nous respirons et ce qui fournit de l'oxygène à la surface de la Terre. L'atmosphère est une enveloppe relativement mince par rapport à la masse de la planète Terre (Figure.I.1). La contamination atmosphérique est un problème sérieux et peut être invisible pour l'homme lorsqu'elle commence à se former et les concentrations de contaminants peuvent être si graduelles qu'elles passent inaperçues. Certains contaminants atmosphériques peuvent continuer à s'accumuler et devenir visibles, comme le smog ou la "brume brune" au-dessus des villes, mais l'atmosphère est d'une

importance vitale pour le maintien de la vie sur Terre. Il peut y avoir des signes avant-coureurs [6].



Figure I. 1: L'atmosphère de la Terre depuis la Station spatiale internationale (ISS) (de la NASA, domaine public) [6].

I.2.2 Composition de l'atmosphère :

L'atmosphère est essentiellement constituée de : diazote (78%), dioxygène (21%) et de l'argon (1%). Les autres composés sont minoritaires, dont la proportion varie avec l'altitude. Ces gaz mineurs ont un rôle important dans la chimie de l'atmosphère ; qui sont principalement : l'eau sous forme vapeur, le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre et l'ozone. [7] voir le tableau I.1 :

Tableau I. 1: composition chimique de l'atmosphère [7].

Constituant	Formule chimique	Pourcentage volumique (%)	Temps de résidence moyen dans l'atmosphère
Diazote	N ₂	78,084	15 10 ⁶ ans
Dioxygène	O ₂	20,948	8 10 ³ ans
Argon	Ar	0,934	Infini
Dioxyde de carbone	CO ₂	0,0370	15 ans
Néon	Ne	1,818 10 ⁻³	Infini
Hélium	He	1,818 10 ⁻³	Infini
Méthane	CH ₄	~1,7 10 ⁻⁴	9 ans
Hydrogène	H ₂	~5,0 10 ⁻⁵	10 ans
Protoxyde d'azote	N ₂ O	~3,1 10 ⁻⁵	150 ans
Monoxyde de carbone	CO	~1,2 10 ⁻⁵	2 mois
Ozone	O ₃	2-200 10 ⁻⁶	1 à 2 mois
Ammoniac	NH ₃	~0,1 à 1 10 ⁻⁶	20 jours
Dioxyde d'azote	NO ₂	~1 10 ⁻⁷	1 jour

COVs	C _x H _y O _z	~0,1 à 1 10 ⁻⁶	Heures-jours
Dioxyde de soufre	SO ₂	~2 10 ⁻⁸	1 jour
Sulfure d'hydrogène	H ₂ S	~2 10 ⁻⁸	1 jour
Vapeur d'eau	H ₂ O	Variable	6 à 15 jours

I.2.3 Structure verticale de l'atmosphère :

L'atmosphère est la couche d'air qui entoure la terre, est caractérisée par des variations de température et de pression en fonction de l'altitude. En fait, la variation du profil moyen de température en fonction de l'altitude est la base de distinction des couches de l'atmosphère. Ces dernières se combinent pour créer un bouclier protecteur qui maintient notre équilibre énergétique indispensable à la vie sur terre.

L'atmosphère terrestre est composée de différentes couches superposées. Depuis le sol, on distingue notamment la troposphère, la stratosphère, la mésosphère, suivie de la thermosphère (figure I.2). Les couches mises en évidence sont [6,8] :

- **La troposphère** : représente la couche la plus basse, s'étendant de la surface de la terre jusqu'à la tropopause (la couche limitée entre la troposphère et la stratosphère) qui se trouve à 10-15 km d'altitude allons jusqu'à 20 km selon les régions. Son gradient thermique vertical est négatif, la température diminuant avec l'altitude. Dans cette couche tous les phénomènes météorologiques déterminant se produisent, les échanges de chaleur sont produits par les turbulences et les courants ; ainsi que les échanges d'eaux par évaporation et précipitation.

La troposphère contient 80% de la masse atmosphérique et environ 10% de l'ozone atmosphérique. Celui-ci est au contact des espèces vivantes avec lesquelles il agit comme une espèce irritante et polluante. C'est dans cette couche qui se manifeste principalement la pollution.

- **La stratosphère** : s'étend de la tropopause à la stratopause de 45 à 55 km d'altitude. C'est dans cette couche qui se trouve la couche d'ozone, qui est considérée comme une couche protectrice aux êtres vivants en absorbant les rayonnements UV solaire les plus énergétiques et nocifs. La température dans cette couche augmente avec l'altitude (atteint 0°C à 50 km) en raison de l'adsorption de rayonnement solaire par la couche d'ozone. La stratosphère manque de la turbulence de l'air qui est si répandue dans la troposphère.

- **La mésosphère** : s'étend de la stratopause à la mésopause de 80 à 90 km d'altitude. La principale caractéristique de cette couche est la baisse de température avec l'altitude, cette baisse de température peut affecter un air très peu dense.
- **La thermosphère** : c'est la région située au-dessus de la mésopause, s'étend jusqu'à une altitude d'environ 600 km. Cette couche est caractérisée par une forte croissance de la température avec l'altitude, résultante de l'absorption d'O₂ et N₂ les rayonnements UV solaires de très courte longueur d'onde.
- **L'exosphère** : la région la plus éloignée et plus haute de l'atmosphère, au-dessus de 500 km d'altitude. Où les molécules de gaz ayant une énergie suffisante peuvent échapper à l'attraction gravitationnelle de la terre pour se perdre dans l'espace infini.

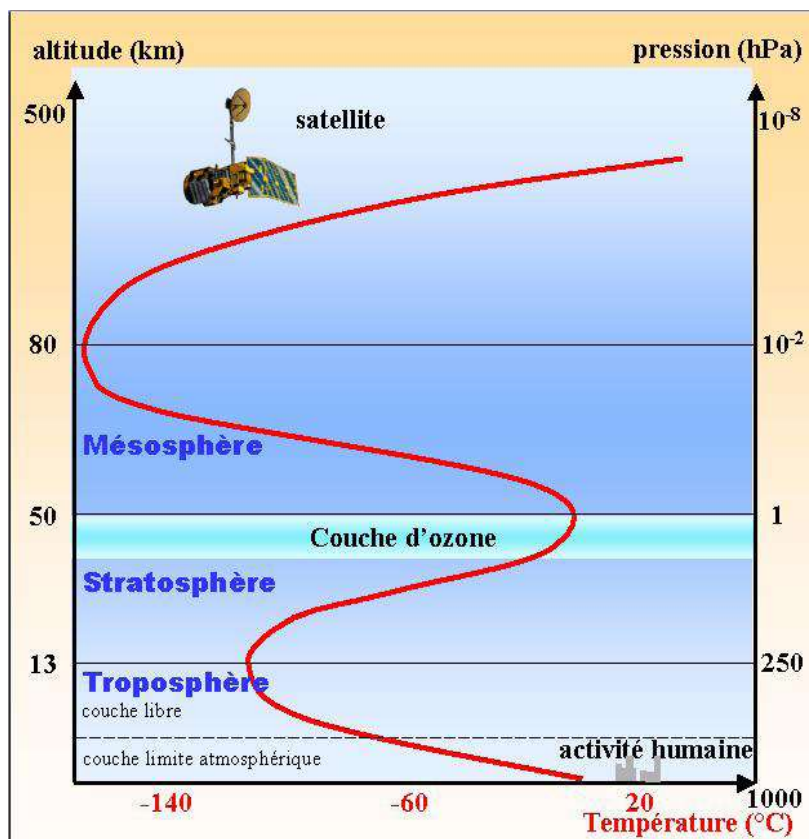


Figure I. 2: Les différentes couches de l'atmosphère terrestre [6].

I.3 La pollution atmosphérique :

I.3.1 Définitions :

« La pollution atmosphérique », celui-ci recouvre en réalité plusieurs significations. Certains définissent cette pollution par la présence indésirable d'impuretés, ou l'élévation

anormale de la proportion de certains constituants de l'atmosphère. D'autres considèrent que les activités humaines sont à l'origine d'émissions de polluants.

Des définitions officielles résument ses différentes nuances, celle du conseil de l'Europe dans sa déclaration de mars 1968 [9] :

" Il y a pollution atmosphérique lorsque la présence d'une substance étrangère ou une variation importante dans la proportion de ses composants est susceptible de provoquer un effet nocif, compte tenu des connaissances scientifiques du moment, ou de créer ou une nuisance ou une gêne."

Ainsi, la loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie de 1996 (LAURE) a défini la pollution comme : « l'introduction par l'homme directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives ».

I.3.2 Les différentes échelles de la pollution :

On distingue plusieurs échelles de pollution atmosphérique en fonction des substances émises [10] :

I.3.2.1 À l'échelle locale :

C'est la première forme de la pollution est connue aussi par la pollution de proximité ; se produit à proximité des sources. Elle trouve son origine dans la pollution urbaine, industrielle, rurale et trafics routiers. Les principaux polluants qui caractérisent cette échelle sont :

- ✓ Les composés organiques volatiles COV.
- ✓ Le monoxyde de carbone CO.
- ✓ Les oxydes de soufre SO_x et d'azote NO_x.
- ✓ Les métaux et les poussières.

Cette pollution a des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement soit par son influence à court ou à long terme.

I.3.2.2 À l'échelle régionale :

Ou pollution à longue distance, elle se produit dans des zones distantes des sources de pollution de quelques dizaines à quelques centaines de kilomètres. Elle est à l'origine de :

- ✓ Pollution acide : provient des retombées sur les écosystèmes de composés acides sous l'effet des vents ou des précipitations.
- ✓ Pollution photochimique : un ensemble de phénomènes complexes qui conduisent à la formation d'ozone O₃ et d'autres composés oxydants.

I.3.2.3 À l'échelle globale :

Ou pollution à l'échelle planétaire, se manifeste par l'appauvrissement de l'ozone dans la stratosphère et par l'augmentation de l'effet de serre.

I.3.3 Sources de la pollution :

Les sources de pollution les plus importantes sont anthropiques, par l'effet des diverses substances déversées par l'homme et ses activités dans la biosphère. Bien que les sources naturelles ne soient pas négligeables, car elles modifient la composition de l'atmosphère [11].

I.3.3.1 Sources naturelles :

De point de vue macro-échelle, la température et la densité de l'atmosphère varient avec l'altitude ; ceci conduit à distinguer une nette différence entre les couches atmosphériques.

Ces conditions influent énormément sur la dynamique des réactions physico-chimiques des constituants de l'air et par conséquent sur la qualité de l'air.

En plus des principaux constituants de l'atmosphère, ceci contient une quantité variable de substances naturelles provenant de diverses sources et qui dépassent un seuil ; provoquant une source de pollution.

Parmi ces sources, on cite [12] :

- ✓ Les particules végétales telles que les pollens et les spores, dont certains sont responsables des allergies respiratoires.
- ✓ Les volcans émettent des grandes quantités de gaz comme le dioxyde de soufre et de l'hydrogène sulfureux.
- ✓ De nombreuses particules sont introduites dans l'atmosphère par érosion des roches et par les forces dynamiques des vents.
- ✓ Poussières de sol.

I.3.3.2 Sources anthropiques :

La quasi-totalité des sources de pollution sont résultantes des activités humaines. Les principales sources de ces polluants sont notamment [13] :

- ✓ Le trafic automobile : c'est la source de pollution la plus diffuse car elle est constituée d'une multitude d'émetteurs mobile, donc elle est difficile à maîtriser. Les principaux polluants émis sont : le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO_x), les composés organiques volatiles (COVs).
- ✓ Les installations industrielles : sont à l'origine de la majeure partie des rejets accidentels, tels que : la production d'énergie (centrales thermiques), les industries chimiques, industries pétrolières, industries métallurgiques, et les incinérateurs d'ordures ménagères.
- ✓ Les activités agricoles : par l'ajout des substances qui peuvent altérer les sols et l'atmosphère comme : les engrais, les pesticides, les matières organiques ou azotées.
- ✓ Les activités domestiques : comme le chauffage au bois et utilisation domestiquent des solvants.

La pollution de l'air est ainsi due à l'émission dans l'atmosphère de composés organiques ou inorganiques dont le transport peut ensuite s'effectuer sur de longues distances. La Figure I.3 décrit le cycle des polluants depuis leurs émissions dans l'air jusqu'à leurs dépôts.

Ces sources des émissions génèrent une variété de polluants tels que des Composés Organiques Volatils (benzène, xylènes, hydrocarbures, etc.) et Semi-Volatils (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Polychlorobiphényles, pesticides, etc.), des poussières (PM₁₀, PM_{2,5}), des métaux, etc. Ces polluants sont ensuite transportés et dispersés dans l'atmosphère sous l'influence du gradient thermique, des vents, de la chaleur et de l'humidité. L'atmosphère est également un réacteur multiphasique siège de nombreuses réactions en phase homogène mais aussi hétérogène menant à la formation d'espèces secondaires issues de la dégradation des polluants primaires (photo-oxydation, oxydo-réduction, etc.) [14].

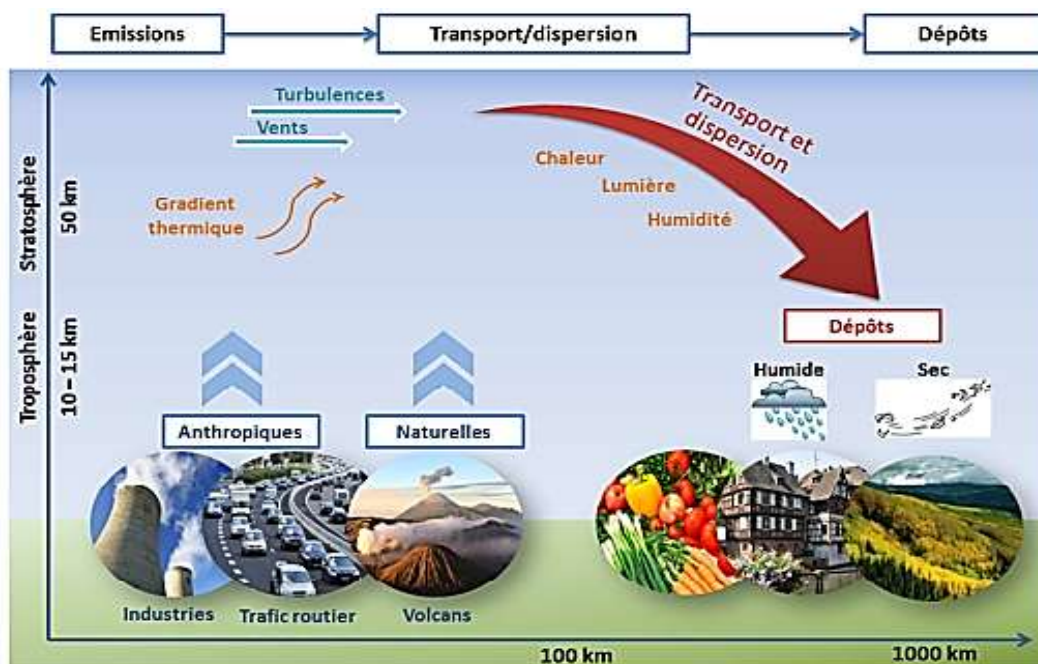


Figure I. 3 : Le cycle des polluants dans l'air.

I.3.4 Principaux polluants atmosphériques :

Les polluants atmosphériques sont classés dans deux grandes familles bien définies.

I.3.4.1 Polluants primaires :

Ce sont les polluants directement issus des sources de pollution :

- ✓ **Les oxydes d'azote (NO_x)** : ce terme regroupe le dioxyde d'azote NO₂ et le monoxyde d'azote NO. Ils sont principalement émis lors de combustions à haute température. Parmi les principaux secteurs émetteurs de NO_x : les chauffages collectifs et individuels, les transports routiers et les industries.
- ✓ **Le dioxyde de soufre (SO₂)** : sont dues principalement à l'utilisation de combustibles soufrés (charbon, fioul, gazole). Les sources de SO₂ sont donc les installations de chauffages industrielles et les raffineries de pétrole.
- ✓ **Le monoxyde de carbone (CO)** : provient principalement de combustion incomplète de carbone. Les principales sources d'émissions sont les secteurs industriels et le chauffage résidentiel.
- ✓ **Les composés organiques volatiles (COVs)** : représentent l'axe de notre étude, provient notamment des sources mobiles et des procédés industriels tels que le raffinage du pétrole, le dégraissage des métaux... etc.
- ✓ **Les hydrocarbures et les métaux lourds.**

I.3.4.2 Polluants secondaires :

Sont des polluants qui sont issues de l'émission des polluants primaire comme les sulfates, les nitrates et l'ozone, sont produits par des réactions chimiques dans l'atmosphère. Parmi ces polluants on détermine :

- ✓ **L'ozone (O₃)** : est un polluant secondaire, formé dans la basse atmosphère à partir d'un mélange de précurseurs gazeux composé d'oxydes d'azote, COV et le monoxyde de carbone ; sous l'effet du rayonnement solaire.

I.3.5 Les grands problèmes liés à la pollution atmosphérique :

I.3.5.1 Pollutions urbaines et industrielles :

Les études épidémiologiques menées en France, comme dans la plupart des pays industrialisés, ont montré l'existence de liens reproductibles entre la pollution atmosphérique et la santé en milieu urbain [15].

Les particules et les aérosols présents dans l'air se retrouvent dans l'eau de pluie avant d'atteindre le sol, ou retombent directement sur les sols et la végétation par temps sec. De plus, la formation de la pluie est conditionnée par la présence des poussières qui permet l'ensemencement des gouttelettes puis leur chute. Jusqu'à un passé récent, la pollution atmosphérique avait une origine entièrement naturelle : vent, incendie, éruption volcanique. Il faut maintenant compter avec l'industrie, le chauffage et les échappements des moteurs à combustion interne [16].

D'après le cheminement de l'eau depuis la formation de la pluie dans l'atmosphère jusqu'à son rejet à la sortie des réseaux, les premiers contacts entre l'eau et les polluants se produisent dans l'atmosphère, polluée par des émissions d'origine naturelle et humaine. Puis, l'eau entre en contact avec la surface des villes, elle entraîne une fraction plus ou moins grande des produits accumulés par temps sec.

Enfin, l'eau pénètre dans le système d'assainissement où elle continue à se charger en mobilisant les produits qui s'y sont accumulés et en se mélangeant aux eaux présentes [16]. Les industries constituent un foyer important de pollution en propageant une grande variété de gaz dans l'air et l'un des principaux constituants de la pollution industrielle est le dioxyde de carbone (CO₂), un des gaz contribuant à l'effet de serre, qui provient principalement de combustibles qu'ils soient d'origine fossile ou d'origine biomasse [17].

I.3.5.2 Pluies acides et pollution photochimique :

Les acides forts tels que l'acide sulfurique et l'acide nitrique sont produits lorsque les SO_x et les NO_x des usines, des centrales électriques et des automobiles réagissent dans l'atmosphère avec l'eau et l'oxygène. Les pluies acides sont le résultat de la dissolution de ces acides dans les gouttelettes d'eau des nuages et de leur dépôt sur le sol sous forme de pluie, de neige et de brouillard [18].

En général, les pluies dont le pH est inférieur ou égal à 5,6 sont appelées "pluies acides", mais parfois, plutôt que de tomber sous forme de pluie, des substances acides peuvent se déposer sur le sol sous forme de poussière ou d'aérosols, et au sens large, cela est également inclus dans les pluies acides.

Afin de distinguer les deux, le premier est appelé dépôt humide et le second dépôt sec. Le SO_x , une substance à l'origine des pluies acides, est également généré par l'activité volcanique. Le chlorure d'hydrogène généré par la combustion de plastique ou d'autres matériaux contenant du chlore est une autre cause des pluies acides.

Dans l'environnement, les pluies acides endommagent les arbres et provoquent l'acidification des sols et des masses d'eau, rendant l'eau impropre à certains poissons et autres animaux sauvages. Le smog peut rendre la respiration difficile pour certaines personnes, déclenchant des maladies pulmonaires telles que l'asthme, l'emphysème et la bronchite chronique [19].

La pollution photochimique désigne un ensemble de polluants, formés dans la basse atmosphère (7 à 10 km d'altitude environ) à partir de réactions chimiques entre divers composés qualifiés de précurseurs (oxydes d'azote, COVs, monoxyde de carbone) sous l'effet du rayonnement solaire de courte longueur d'onde qui sont accentués par la présence d'autres polluants, tels que les oxydes de soufre et d'azote [20].

La pollution photochimique accélère la dégradation des matériaux (notamment les plastiques) et contribue aux baisses de visibilité dans l'atmosphère par les particules fines qu'elle génère. Le principal polluant photochimique est l'ozone, gaz dont la production s'accompagne d'autres espèces aux propriétés acides et oxydantes (aldéhydes, nitrates organiques, acide citrique, peroxyde d'hydrogène, etc.) [20].

I.3.5.3 Amincissement de la couche d'ozone, effet de serre :

La couche d'ozone protège la vie sur terre contre les forts rayons ultraviolets qui proviennent du soleil. Les rayons ultraviolets sont des rayons nocifs susceptibles de provoquer des cancers de la peau, des cataractes et d'endommager le système immunitaire. Ils sont

également capables de détruire des organismes unicellulaires, des plantes terrestres et des écosystèmes aquatiques [19].

Les cycles naturels de l'ozone sont altérés dans le sens d'une diminution progressive de la concentration d'ozone dans la stratosphère. Cette destruction est due à l'émission des composés chimiques artificiels (les CFC en première ligne) qui peut atteindre la stratosphère et échappent à ces mécanismes, ce que résulte « le trou d'ozone » [21].

Le « trou d'ozone » a des connexions avec le problème de l'intensification de l'effet de serre. En fait, une partie de l'intensification de l'effet de serre due aux CFC compense l'effet négatif induit par la diminution de l'ozone stratosphérique. Quant à l'ozone de la troposphère, les modèles montrent que le climat est particulièrement sensible aux changements de sa concentration dans les basses couches atmosphériques [22].

L'ozone et les chlorofluorocarbures sont des gaz à effet de serre, tout comme le dioxyde de carbone et le méthane. Le CFC-11 est 15 800 fois plus efficace que le CO₂ pour piéger l'énergie infrarouge et intensifier ainsi l'effet de serre naturel.

L'effet de serre est causé par des gaz comme le méthane (CH₄), le dioxyde de carbone (CO₂) et les chlorofluorocarbures (CFC) qui emprisonnent la chaleur dans l'atmosphère. On considère que l'effet de serre augmentera les températures moyennes de la terre de 1,5 à 5°C au cours du prochain siècle, ce qui entraînera une modification des climats régionaux, une augmentation des précipitations mondiales et une élévation du niveau de la mer pouvant atteindre 50 cm [21].

On estime actuellement que l'augmentation des CFC et de l'ozone dans la troposphère est responsable respectivement de 15 % et 8 % environ du réchauffement climatique calculé par les modèles mais la plupart de ces substances sont détruits où renvoyer au sol par les pluies [21,22].

D'autre part, la dimension de l'ozone stratosphérique a pour effet de faire baisser localement de quelques degrés les températures de la moyenne stratosphère, mais il participe aussi à réduire le réchauffement climatique mondial de quelques pour cents.

L'appauvrissement et les dommages causés à la couche d'ozone sont dus en particulier aux produits chimiques fabriqués par l'homme, comme les chlorofluorocarbures, les hydrochlorofluorocarbures, les halons et aux gaz à effet de serre ainsi que le protoxyde d'azote [20].

I.3.6 Les principaux risques sur la santé humaine :

La pollution atmosphérique provoque des effets qui vont de l'allergie à la gêne respiratoire (la crise d'asthme), des effets mutagènes et cancérigènes. La pollution

atmosphérique favorise également des troubles de la fertilité et du développement de l'enfant ainsi que les maladies de cardiopathies ischémiques (MCI), cérébro vasculaires (AVC) et les maladies pulmonaires obstructives chroniques de l'adulte (MPOC), [23,24].

En outre, un rapport de l'OMS sur les risques sanitaires mondiaux a examiné la pollution de l'air extérieur en milieu urbain parmi les cinq expositions environnementales, et a estimé qu'elles représentent près de 10% des décès et des maladies dans le monde et environ un quart des décès et des maladies chez les enfants de moins de cinq ans [25].

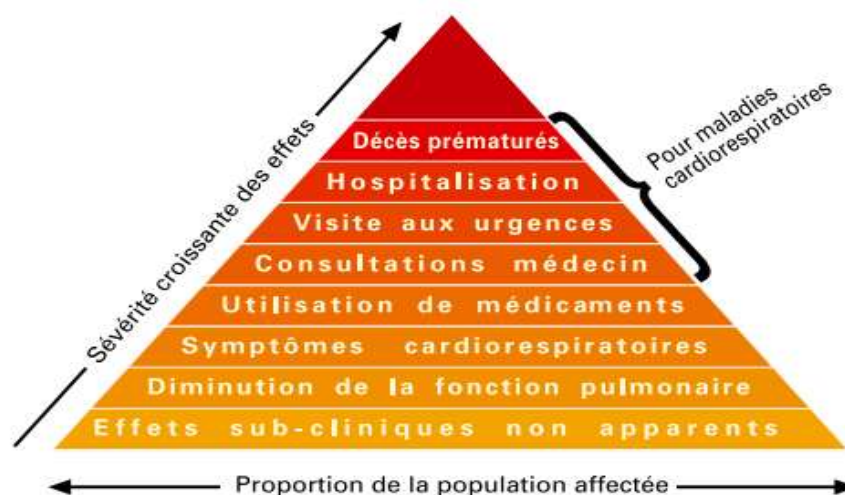


Figure I. 4 : Pyramide des effets aigus associés à la pollution atmosphérique [26].

I.4 Les composés organiques volatils (COVs)

I.4.1 Définitions :

Les COVs (composés organiques volatils) sont définis comme des substances organiques, à l'exclusion du méthane, contenant du carbone et de l'hydrogène auxquels sont substitués partiellement ou totalement d'autres atomes et qui se trouvent à l'état de gaz ou de vapeurs dans les conditions de fonctionnement de l'installation.

Ils ont une grande volatilité donc ils passent facilement de l'état liquide à l'état gazeux, appartiennent à des familles chimiques très diverses telles que les hydrocarbures (alcane, alcène, alcyne, hydrocarbures aromatiques), les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les esters, les éthers, les dérivés chlorés, nitrés, aminés, etc. [17].

La directive européenne du 11 mars 1999, relative à la réduction des émissions de COVs dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations donne les définitions suivantes [27] :

- « composé organique » : tout composé contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et des bicarbonates inorganiques.
- « composé organique volatil (COVs) » : tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa¹ ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières. Aux fins de la présente directive, la fraction de créosote qui dépasse cette valeur de pression de vapeur à la température de 293,15 K est considérée comme un COVs.
- « solvant organique » : tout COVs utilisé seul ou en association avec d'autres agents, sans subir de modification chimique, pour dissoudre des matières premières, des produits ou des déchets, ou utilisé comme agent de nettoyage pour dissoudre des salissures, ou comme dissolvant, dispersant, correcteur de viscosité, correcteur de tension superficielle, plastifiant ou agent protecteur.

La directive 2002/3/CE du parlement européen et du Conseil relatif à l'ozone dans l'air ambiant définit ainsi les COVs comme « tous composés organiques provenant de sources anthropiques et biogènes autres que le méthane, capables de produire des oxydants photochimiques par réaction avec des oxydes d'azote sous l'effet du rayonnement solaire » et l'organisation mondiale de la santé (OMS) a ajouté que les COVs ne couvrent que les composés adsorbés sur un sorbant solide et dans les points d'ébullitions se situent entre 50 et 260 °C [27,28].

Cependant, d'autres définitions basées sur la température d'ébullition des composés permettent de définir les COVs. Le décret n° 2006-623 du 29 mai 2006 précise que les COVs regroupent tous les composés organiques dont le point d'ébullition est inférieur ou égal à 250°C à la pression atmosphérique à savoir 101,3 kPa. D'ailleurs en se basant sur la classification adoptée par l'OMS en 1989, on distingue les composés organiques très volatils, les composés organiques volatils et les composés organiques semi-volatils [29] (Tableau I 2).

Tableau I. 2: Classification des Composés organiques selon leur température d'ébullition (d'après OMS, 1989 [29])

Catégories	Description	Abréviation anglaise	Gamme de point d'ébullition
Catégorie 1	Composés organiques très volatils	VVOC	Téb < 50-100 °C
Catégorie 2	Composés organiques volatils	VOC	50-100 °C < Téb < 240-260 °C
Catégorie 3	Composés organiques semi-volatils	SVOC	240-260 °C < Téb < 380-400 °C
Catégorie 4	Composés organiques associés à des particules	POM	380 °C < Téb

I.4.2 Sources des composés organiques volatils (COVs) :

Les émissions des COVs sont réparties en deux grandes familles principales, celle des émissions anthropiques et celle des émissions biogéniques.

I.4.2.1 Les émissions anthropiques :

Ces émissions sont dues à des activités uniquement humaines. Elles sont particulièrement importantes en milieu urbain, les transports (notamment le trafic automobile), les industries et le chauffage en hiver. Elles sont formées d'hydrocarbures (saturés et insaturés, linéaires et cycliques), d'aldéhydes, de cétones, d'acides et de leurs dérivés [30,31].

I.4.2.2 Les sources biogénique (naturelles) :

Selon le Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique (CITEPA), les sources naturelles de COV représentent à l'échelle planétaire environ 90 % des rejets non méthaniques mais, dans les régions industrialisées, à cause de la part importante des émissions anthropiques, ces sources deviennent minoritaires [30].

Ces sources sont liées à l'activité biologique des sols, des océans et de la végétation dont les composés organiques émis par les plantes sont nommés « Composés Organiques Volatils Biogéniques (COVBs) » [7].

I.4.3 Effets des COVs :

Les émissions de COV provenant de diverses sources anthropiques et leurs impacts sur l'environnement et la santé publique ont été largement étudiés.

Ils peuvent avoir des effets directs sur la santé et l'environnement ou indirects par dégradation dans l'air.

Les composés organiques volatils participent au déséquilibre de l'ozone dans la troposphère. Les effets sont très divers selon le type de composé. Cela va du simple gêne olfactif en passant par une irritation puis une diminution de la capacité respiratoire jusqu'à des risques cancérigènes ou mutagènes [32].

Divers COVs ont suscité des inquiétudes en raison de leurs différents types d'effets nocifs à court et à long terme sur la santé. Il a été prouvé que de nombreux COVs sont cancérigènes, tératogènes et mutagènes et présentent des risques chroniques pour la peau, le système nerveux central, le foie et les reins, ce qui suscite des inquiétudes supplémentaires quant à l'exposition à ces substances chimiques volatiles [33].

L'effet environnemental des COVs en participant à des réactions photochimiques est lié à leur réactivité chimique avec les oxydants atmosphériques dont ils jouent un rôle majeur dans la formation de l'ozone troposphérique ainsi que l'intervention dans les processus conduisant à la formation des gaz à effet de serre [7].

I.5 L'influence de l'épidémie COVID-19 sur la qualité de l'air :

Le virus COVID-19 a été détecté fin 2019 à Wuhan, en Chine centrale. Avec la migration de la population, le virus s'est rapidement propagé du Wuhan à toutes les provinces de Chine. Fin février 2020, des cas infectieux ont été découverts en Italie, et en avril 2020, plusieurs cas ont été détectés dans presque tous les pays du monde. Ce virus peut provoquer un grave syndrome respiratoire aigu, qui peut parfois être exacerbé par la pollution de l'air, source bien connue de maladies pulmonaires.

Diverses études ont fait état d'une relation directe entre la capacité de propagation et de contagion de certains virus avec les niveaux atmosphériques et la mobilité des polluants atmosphériques, ils ont démontré une association positive entre la pollution de l'air et les effets négatifs sur la santé, tels que les maladies. En outre, en raison de la diffusion rapide de COVID-19, une autre corrélation entre la pollution de l'air et la diffusion des virus a été proposée. En particulier, les problèmes de la Chine et de l'Italie liés à la pollution de l'air, alimentés quelques hypothèses sur les mécanismes possibles de la transmission du virus par voie aérienne diffusion, basée sur les PM₁₀ comme vecteur [34,35].

D'après Morawska et al [36] les principales mesures recommandées par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) pour éviter de contracter la COVID-19 n'empêchent pas l'infection par inhalation de petites gouttelettes exhalées par une personne infectée qui peuvent parcourir

une distance de plusieurs mètres ou dizaines de mètres dans l'air et transporter leur contenu viral et le fait qu'il n'existe pas de méthodes simples pour détecter le virus dans l'air ne signifie pas que les virus ne voyagent pas dans l'air. Montrant qu'une voie de transmission qui n'est mentionnée qu'en passant, ou pas du tout, est le transport de particules chargé de virus dans l'air. Immédiatement après l'expiration des gouttelettes, le contenu liquide commence à s'évaporer, et certaines gouttelettes deviennent si petites que le transport par courant d'air les affecte plus que la gravitation. Ces petites gouttelettes sont libres de se déplacer dans l'air et de transporter leur contenu viral sur des mètres et des dizaines de mètres à partir de leur lieu d'origine (Figure I.5).

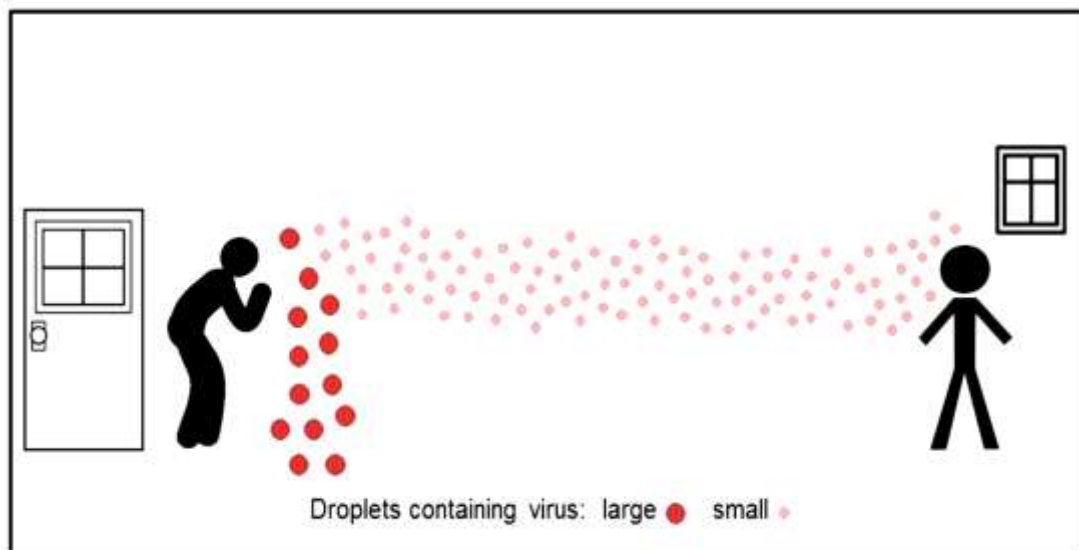


Figure I. 5: transmission par gouttelettes et par aérosol.

Donc les grosses gouttelettes à contenu viral se déposent près du point d'émission (transmission par gouttelettes), tandis que les plus petites peuvent parcourir des mètres ou des dizaines de mètres de distance dans l'air à l'intérieur (transmission par aérosol).

La capacité de coronavirus à se lier aux particules reste à établir, l'exposition chronique aux polluants atmosphériques, la contamination et les maladies connexes peuvent représenter un facteur de risque d'en déterminer la gravité du syndrome COVID-19 et la forte incidence d'événements mortels [36].

Les études de Fattorini et *al* [37] montrent que l'hypothèse selon laquelle la pollution atmosphérique pourrait influencer sur l'épidémie de SARS-CoV-2 en Italie a également été testée à partir des relations entre les cas confirmés de COVID-19 dans jusqu'à 71 provinces italiennes (mise à jour le 27 avril 2020) avec la qualité de l'air correspondante données.

Ces dernières ont été exprimées sous forme de concentrations moyennes dans les 4 dernières années de NO₂, PM_{2,5} et PM₁₀ (Figures. I.6 A-C) et le nombre de jours dépassant les limites réglementaires (moyennes des 3 dernières années) pour l'O₃ et les PM₁₀ (Figures. I.6 D,E).

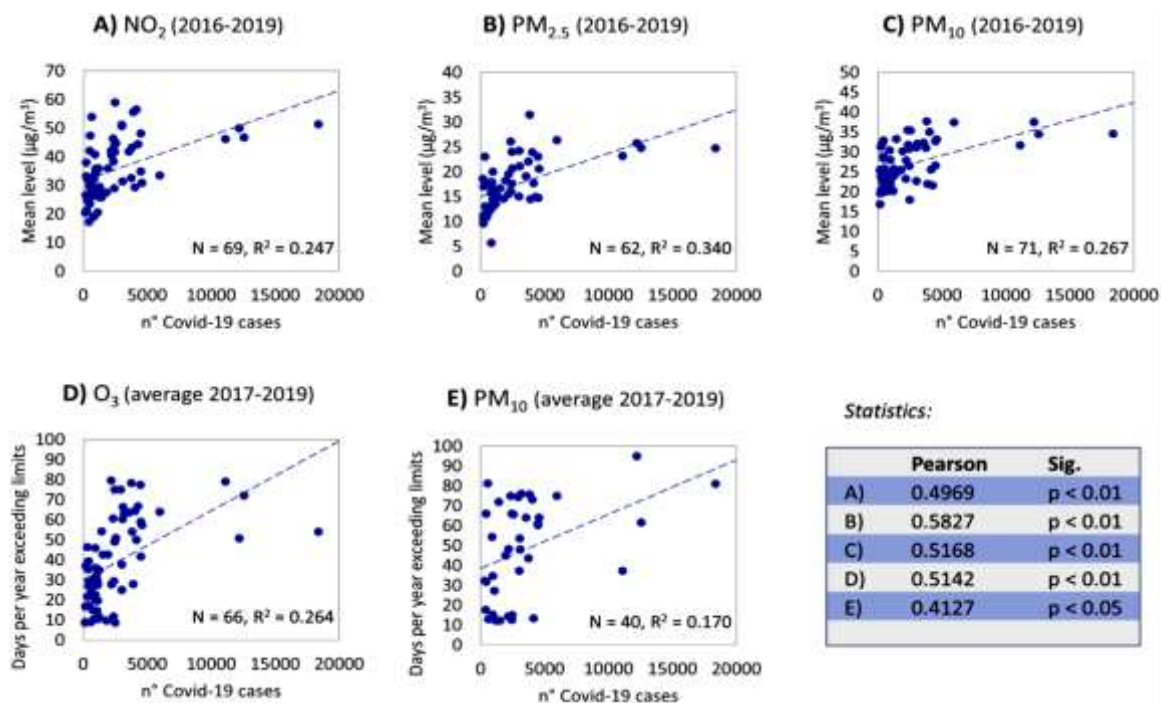


Figure I. 6 : Corrélation statistique entre la distribution régionale des cas de COVID-19 et les paramètres de la qualité de l'air en Italie [37].

Ce qui donne une incidence des cas de COVID-19 par rapport aux niveaux de NO₂, PM_{2,5}, PM₁₀ (moyenne sur quatre ans), incidence des cas de COVID-19 par rapport au nombre de jours par an où les limites réglementaires de O₃ et PM₁₀ ont été dépassées (moyenne sur trois ans).

Pour cela les chercheurs suggèrent que la qualité de l'air devrait également être considérée comme faisant partie d'une approche intégrée du développement durable, de la protection de la santé humaine et de la prévention des épidémies. Cependant, le rôle de la pollution atmosphérique doit être considéré dans une perspective chronique à long terme, et l'adoption de mesures d'atténuation uniquement pendant une épidémie virale pourrait être d'une utilité limitée [37].

Ainsi que les études de Xu et al [38] qui visent la qualité de l'air de trois villes (Wuhan, Jingmen et Enshi) de la province de Hubei, en Chine centrale, y compris les polluants atmosphériques PM_{2,5}, PM₁₀, SO₂, NO₂, CO et O₃ durant la période allant du janvier à mars

2017-2020, montrent que les actions de prévention et de contrôle de l'épidémie COVID-19 en février et mars 2020 ont eu un impact significatif sur la qualité de l'air de ces trois villes sous observation tel que l'amélioration de cette dernière de manière significative par rapport à celle de 2017-2019.

Les résultats de l'étude de Wu et al [39] soulignent l'importance de continuer à appliquer les réglementations existant en matière de pollution atmosphérique pour protéger la santé humaine pendant et après la crise du COVID-19.

**Chapitre II : Techniques d'échantillonnages des
composés organiques volatils (COVs) dans
l'atmosphère**

II.1. Introduction :

L'objectif de ce chapitre est de donner des éléments comparatifs entre les techniques disponibles actuellement pour l'échantillonnage des composés organiques volatils dans l'atmosphère.

Les méthodes d'échantillonnage des COVs comprennent généralement soit l'échantillonnage de l'air entier, soit le pompage de l'air dans un train d'échantillonnage constitué d'un piège à humidité, à moins qu'il ne cible les composés hydrosolubles, et d'un ou plusieurs tubes contenant des adsorbants tels que le Tenax et le charbon actif. Les échantillonneurs passifs ont également été adaptés à la surveillance de bas niveau et consistent souvent en des tubes à diffusion radiale contenant des adsorbants similaires. Une autre solution consiste à aspirer de l'air dans des sacs en Tedlar ou des bidons en acier inoxydable sous vide qui sont ensuite pompés dans des pièges cryogéniques et/ou à adsorbants pour pré concentrer les COVs et éliminer l'eau et le CO₂. Les composés piégés par l'adsorbant sont récupérés par extraction au solvant ou désorption thermique [40].

II.2. Les prélèvements :

II.2.1. Prélèvement d'air complet :

Le prélèvement d'air complet est la méthode de choix puisqu'elle élimine les erreurs causées par la variation d'efficacité de l'échantillonnage par la détermination de volume d'air. Cette méthode est effectuée sans aucune étape de pré-concentration ou de fractionnement, elle est largement utilisée pour les mesures d'hydrocarbures et d'hydrocarbures halogènes de poids moléculaire faible ou moyen (ex : CFC, tétra chloro méthane, tri- et. tétrachloroéthyène). Spécialement dans les mesures où la précision et la reproductibilité sont préconisées [41].

Les récipients de ce prélèvement les plus utilisés sont les sacs plastiques (souvent en Téflon, Tedlar ou en Tedlar aluminisé), les ampoules en verre ou les bouteilles métalliques [42].

Les sacs plastiques sont les moins chers. Toutefois ces derniers sont utiles uniquement dans le cas où le niveau de pollution est plus élevé ou lorsque la concentration des polluants est de l'ordre du $\mu\text{g m}^{-3}$ et plus. Le volume de ces sacs varie de 1 litre à quelques dizaines de litres. Les sacs en plastique sont nettoyés en les remplissant à plusieurs reprises d'azote pur ou d'air ultrahaute pureté zéro et en les évacuant avec de petites pressions. Ils sont également contrôlés pour détecter les fuites en les laissant remplis d'air zéro pendant la nuit. Les niveaux de contamination dans ces sacs sont importants en raison du dégazage du matériau du conteneur [49] (figures II.1 et II.2).



Figure II. 2 : sac d'échantillonnage

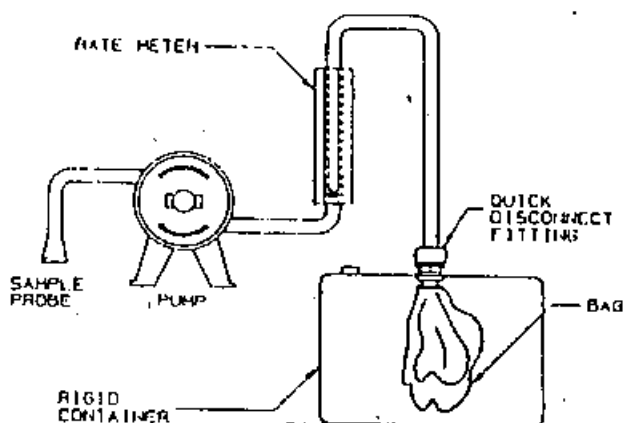


Figure II. 1 : Echantillonnage dans les sacs plastiques (tedlar) [42].

Les échantillons sont ultérieurement analysés par chromatographie en phase gazeuse par une injection directe de quelques cm^3 sans pré-concentration à l'aide d'une seringue (de 100 à 500 ml).

Les ampoules en verre sont excellentes pour les gaz inertes comme l'oxygène (O_2), l'azote (N_2), le méthane (CH_4), le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO_2) mais plus récemment les bouteilles métalliques (canisters) sont demeurées plus populaires que les ampoules en verre pour l'échantillonnage d'air [43] (Figures II.3 et II.4).

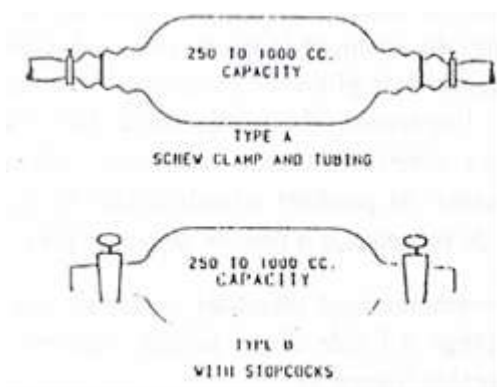


Figure II. 4 : Echantillonnage dans les ampoules en verre

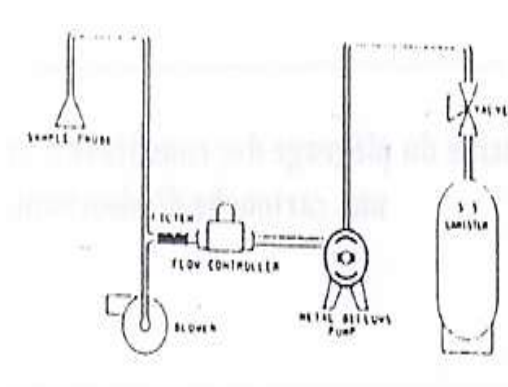


Figure II. 3 : Echantillonnage dans les bouteilles métalliques (canisters)

Les bouteilles métalliques (canisters) ont un volume de 1 à 34 litres, quand elles sont bien traitées et bien conditionnées, elles peuvent être utilisés à des niveaux inférieurs au $\mu\text{g. m}^{-3}$ pour des composés de poids moléculaire faible ou moyen [43].

L'échantillonnage des canisters est effectué selon deux modes : soit par échantillonnage instantané, soit par échantillonnage intégré dans le temps. L'échantillon peut être prélevé soit à une pression sous-atmosphérique (passive), soit sous pression (active) avec une pompe. Pendant l'analyse, l'échantillon est transféré du canister dans un piège cryogénique. Pour obtenir une sensibilité acceptable, l'échantillon doit être concentré à l'aide d'un piège à froid ou d'un dispositif de cryo-focalisation si des composants à l'état de traces doivent être surveillés [44].

Le prélèvement d'air est réalisé en ouvrant la vanne des récipients préalablement évacués d'air. Cette technique est appelée «Grab sampling ». Les traitements des canisters consistent à diminuer la surface d'adsorption interne par les méthodes physiques et chimiques telles que l'électro polissage.

Des études plus intenses ont montré la stabilité des hydrocarbures et des hydrocarbures halogènes dans les canisters durant une semaine à des concentrations inférieures au ppb [43]. L'inconvénient de cette méthode de prélèvement est qu'il n'y a pas de percée dans l'échantillon (c'est-à-dire que certains des analytes ne passent pas à travers l'échantillonneur sans être retenus). Cependant, la perte de COV due à des réactions chimiques dans le récipient, à l'adsorption physique par les parois du récipient et à la dissolution dans l'eau condensée dans le récipient n'est pas rare. Pour minimiser ces pertes, les sacs en Tedlar doivent être protégés de la lumière en les recouvrant de sacs noirs et les surfaces internes des canisters doivent être galvanisées ou recouvertes de siloxane [44].

II.2.2. Prélèvement cryogénique (Captage cryogénique) :

Il consiste à piéger les composés organiques sur un lit de billes de verre puis de charbon actif, l'ensemble étant maintenu à -50°C environ. L'efficacité d'un tel prélèvement est excellent, mais la technique est relativement lourde à mettre en œuvre [45].

La sensibilité est de l'ordre de 0,1 à 1 mg. m⁻³ dans l'hypothèse d'une analyse directe des condensats par CG. Elle est nettement meilleure si l'on peut envisager une extraction des COVs par solvants (1 à 10 ng.m³) [45].

L'inconvénient majeur de cette méthode est l'existence en grande concentration des oxydants atmosphériques comme l'ozone ou le NO₂ qui forment des réactions parasites (artefacts) avec les composés prélevés [46].

En plus de cela, cette méthode conduit à la condensation de grandes quantités d'eau et de CO₂ qui ont un effet négatif sur la résolution de la colonne chromatographique [47].

II.2.3. Prélèvement par absorption (absorption dans un liquide) :

L'absorption permet par simple dissolution ou par réaction chimique dans un liquide absorbant de piéger sélectivement les composés à analyser [45].

Le captage d'un gaz polluant par absorption est un procédé qui utilise la mise en contact du gaz pollué avec un liquide (eau ou solution d'un réactif) en réalisant un contact intime par formation d'interfaces importantes gaz / liquides [48].

Il est assez rare que l'absorbant soit solide. Les principaux facteurs sont :

- ✓ La dimension des bulles de gaz en contact avec le liquide.
- ✓ La teneur en réactifs de la solution absorbante.
- ✓ La durée de contact (débit du gaz).
- ✓ La vitesse de la réaction.

On utilise les appareils barboteurs et bulleurs classiques « impingers, bubblers » avec recyclage de la solution [48] (Figure II.5).

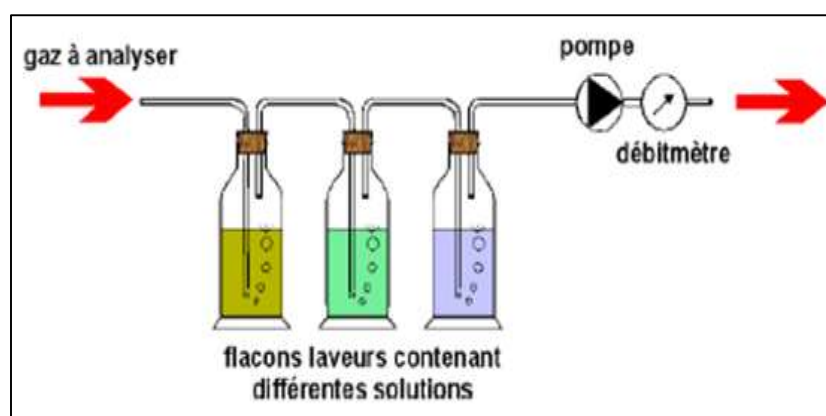


Figure II. 5: Schéma de principe d'un dispositif de piégeage par absorption [49].

Cette méthode est utilisée surtout dans les lieux de travail où il y a une forte concentration et dans le dosage spécifique de chaque composé [50].

Le choix du matériau sorbant utilisé pour un échantillonnage spécifique dépend des efficacités d'absorption et de désorption du sorbant pour les COVs cibles également que la stabilité des COVs sur l'absorbant. En outre, la quantité des COVs retenue sur un absorbant est déterminé dans une large mesure par la longueur du lit d'absorbant et masse absorbante. Ainsi, un tube d'absorbant typique a une longueur de 90 mm et une de 6 mm de diamètre et contient 0,1-1 g de sorbant (s). Quelques paramètres à prendre en considération lors du choix de la

méthode d'absorption la plus appropriée pour une étude particulière comprennent « l'hydrophobicité », la « thermostabilité » et la « chargeabilité » de l'absorbant [51].

Moins l'eau est retenue par l'absorbant, moins l'interférence est ressentie pendant l'analyse, plus l'absorbant est stable, plus robuste, c'est pendant la désorption thermique de l'analyte. Enfin, plus l'air qui peut être prélevé sur un absorbant sans que l'échantillon ne soit percé, plus la détection est faible limite qui peut être atteinte [51].

Le choix de débits d'échantillonnage corrects permet d'atteindre des efficacités d'absorption largement supérieures à 90 %. La sensibilité de la technique est inférieure à 1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [45].

II.3. Échantillonnage par adsorption :

L'intérêt de cette technique est de permettre un prélèvement d'un volume suffisamment grand pour adsorber une quantité suffisante des composés présents à faible concentration. Une grande partie des composés adsorbés étant analysée, la technique jouit d'une grande sensibilité [51].

Le charbon actif est de loin l'adsorbant le plus utilisé avec une désorption par solvant ou une désorption thermique "flash". La vapeur d'eau, dont une partie est fatalement piégée par l'adsorbant, peut être perturbatrice. En cas de présence de condensats dans les émissions la méthode s'avère mal adaptée [51].

Les gaz sont en général prélevés dans des seringues étanches ou divers récipients (sacs en plastiques, flacons préalablement mis sous vide, ...).

L'utilisation de tels récipients n'est pas exempte d'inconvénients tels que les phénomènes d'adsorption ou d'activité catalytique. Par ailleurs, dans le cas où l'on cherche à doser certains constituants présents à l'état de trace il peut se révéler plus judicieux d'isoler les constituants à doser que d'injecter un grand volume de gaz dans le chromatographe. Ceci permet en outre parfois d'effectuer l'opération de concentration en un point éloigné du laboratoire et de stocker les constituants à doser pour les analyser ultérieurement. En pratique, on préfère utiliser la notion de volume de fuite « break through volume » au-delà duquel un constituant donné traverse le piège [51].

Pour que les mesures soient quantitatives, il faut que la quantité piégée soit suffisante afin de détecter les composés recherchés, sans arriver au volume de perçage (fuite) du composé le moins retenu. La détermination des volumes de fuite qui dépendent de plusieurs paramètres (température, humidité...) devra donc précéder l'opération de prélèvement [52]. Certaines

cartouches comportent deux zones distinctes contenant l'adsorbant. Ceci permet, en constatant l'absence de produits adsorbés dans la deuxième zone, de vérifier que la capacité de piégeage n'a pas été dépassée.

Les prélèvements sont effectués en créant une dépression à l'une des extrémités du piège à l'aide d'une pompe aspirante portable équipée d'une batterie rechargeable (figure II.6).

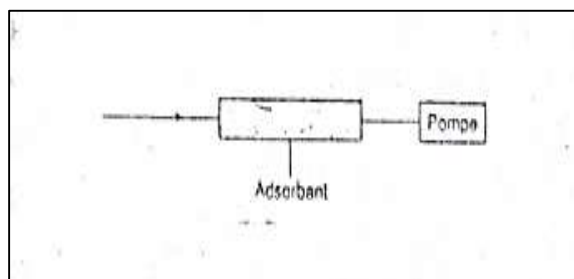


Figure II. 6 : Principe du piégeage des constituants organiques dans l'air sur une cartouche d'adsorbant.

Le prélèvement par adsorption est largement utilisé, ainsi on peut citer deux techniques d'adsorption : adsorption active (dynamique) et passive (diffusion).

II.3.1. Adsorption active :

L'adsorption est un phénomène dans lequel des gaz ou des vapeurs sont attirés et retenus par la surface de certains solides à l'aide d'une pompe à débit constant. Les adsorbants sont classés en trois catégories [53] : les adsorbants organiques (polymères poreux), adsorbants inorganiques et charbons actifs.

Les adsorbants inorganiques comprennent le silica gel, l'alumine, et l'alumine-silicate de magnésium (Florisol), ils ont une grande affinité pour les composés organiques polaires. L'isomérisation des composés organiques peut être catalysée par ce type d'adsorbant. Leur affinité pour l'eau désactive rapidement leur utilisation dans l'adsorption des composés organiques volatils [53].

Les charbons actifs sont largement utilisés pour la concentration et le stockage des composés organiques volatils ; plusieurs méthodes préconisées par les agences mondiales de l'environnement telles que NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health) et OSH (Organisation of Safety and Health) sont basées sur l'utilisation de charbons actifs puisqu'ils sont apolaires, et présentent une faible affinité pour l'eau. Un grand volume d'air, doit être prélevé pour avoir la limite de détection selon la technique d'analyse utilisée. Le prélèvement par charbon actif dépend de la quantité d'adsorbant, de sa granulométrie ainsi que

du débit et du volume d'air. Ces paramètres doivent être judicieusement choisis pour atteindre l'efficacité d'adsorption [40]. L'extraction est souvent réalisée par solvant.

Les adsorbants organiques (polymères poreux) comprennent le Tenax (oxyde de 2,4 diphenyl-p-phénylène), XAD (copolymère de styrène divinyl benzène), et la mousse de polyuréthane (PUF, polyurethane foam). Ces adsorbants présentent une faible affinité pour l'eau. Le Tenax s'avère le plus utilisé dans la collection des composés organiques volatils à des concentrations inférieures au ppb Il a une grande stabilité thermique (jusqu'à 370°C) et une très faible affinité pour l'eau (hydrophobe) et le CO₂ (rétention nulle). Cependant, le Tenax est utilisé dans la désorption thermique pour l'analyse des composés à grande volatilité ou à volatilité moyenne [53]. Les mousses de polyuréthane sont souvent utilisées pour le prélèvement des composés organiques semi volatils tels que les pesticides, PCDD/Fs [9] et les hydrocarbures polyaromatiques; l'extraction est réalisée par solvant [54].

Après l'utilisation de ces matériaux, les cartouches doivent être immédiatement scellées et stockées proprement dans des flacons en verre ou en plastique à basse température et à l'abri de la lumière. La plupart des adsorbants ont été utilisés précédemment dans le domaine de la chromatographie.

II.3.1.1. Désorption par solvant :

La désorption des analytes dépend de leur volatilité, de leur concentration et de la nature de l'adsorbant utilisé [54]. L'extraction par solvant est largement utilisée. La procédure est relativement simple, une fois que les analytes sont adsorbés dans des cartouches d'adsorbant, l'adsorbant est mis dans un flacon de 2 ml et l'extraction est réalisée par 0,5 à 2 ml de sulfure de carbone (CS₂) durant la nuit mais des études ont montré que 30 min sont suffisantes [55].

Des procédures plus élaborées permettent de concentrer les analyses jusqu'à quelques microlitres [56]. Les tubes contiennent de quelques centaines de milligrammes à quelques grammes d'adsorbant. Le volume de prélèvement est de quelques centaines de litres jusqu'à 1 m³ pour mesurer la pollution à des niveaux du ng m⁻³ ou moins. Avant l'adsorption, les adsorbants doivent être préalablement lavés. Un extracteur soxhlet avec l'eau, le méthanol ou un solvant faiblement polaire est utilisé en plus du traitement thermique.

L'efficacité de désorption (extraction) est un paramètre fondamental qui définit la désorption par solvant. La technique communément utilisée pour la détermination de l'efficacité de désorption est d'injecter un composé ou une solution de composé directement dans l'adsorbant. Le mélange est laissé durant la nuit et ensuite il sera désorbé et analysé.

Dans plusieurs systèmes, l'efficacité de désorption est déterminée en utilisant la technique d'équilibre, qui est la distribution des analytes entre la phase solide (adsorbant) et la phase liquide (solvant d'extraction), selon l'équation (Eq.1) [57] :

$$E = 100 * M/M_s \quad \text{ou} \quad E = 100 * A/A_s \quad (\text{Eq 1})$$

Avec :

E : efficacité de désorption de l'analyte dans l'extrait.

M : quantité de l'analyte dans l'extrait,

M_s : quantité de l'analyte dans la solution standard.

A : aire de l'analyte dans l'extrait,

A_s : aire de l'analyte dans la solution standard.

L'efficacité d'extraction est reliée à la constante d'équilibre selon l'équation (Eq.2) [57] :

$$\frac{100}{E} = k \frac{\text{masse d'adsorbant(mg)}}{\text{volume de solvant (ml)}} \quad (\text{Eq 2})$$

L'efficacité est la même soit que l'analyte soit initialement dans le solvant ou dans l'adsorbant [58]. La constante d'équilibre permet de choisir le rapport optimal qui donne une meilleure efficacité de désorption.

Le solvant d'extraction le plus utilisé est le sulfure de carbone (CS₂) qui présente quelques avantages et quelques inconvénients [59] :

- ✓ C'est un produit toxique (la concentration maximale permise dans les lieux de travail est de 5ppm au Danemark).
- ✓ La pression de vapeur est élevée (275 mm Hg à 20°C), il est très difficile d'éviter le contact de l'homme avec les vapeurs : il y a possibilité d'évaporation de CS₂ durant et après l'extraction ce qui constitue une source d'erreur possible.
- ✓ Il a un temps de rétention court dans la plupart des colonnes chromatographiques. Néanmoins, il masque un certain nombre de composés parmi les plus légers. La faible réponse de CS₂ par le détecteur à ionisation de flamme permet de diminuer ce problème.
- ✓ Il présente une meilleure efficacité de désorption pour les composés apolaires, mais l'extraction des composés polaires est très pauvre.

Un certain nombre de solvants tels que l'hexane, l'acétone, l'acétonitrile, le chlorométhane, le diméthyl formamide, et le Fréon 113 ont été utilisés à la place du CS₂. Les extraits peuvent être analysés par la chromatographie usuelle sans modification [60].

La capacité de la colonne (spécialement colonne capillaire) est limitée, mais l'utilisation, des nouveaux systèmes d'injection permet la séparation et l'injection d'une grande quantité (quelques micro-litres) [60].

L'extraction par solvant est la méthode de choix pour l'analyse des composés lourds (tels que, Polychlorobiphényles (PCBs), dibenzodioxines et dibenzofuranes (PCDD/Fs), hydrocarbures polyaromatiques polycycliques (PAHs)) et pour l'analyse des composés présentent à des concentrations importantes. Le problème de formation des artefacts ou la perte durant l'échantillonnage ou le stockage comme résultat de réactions entre les composés atmosphériques réactifs et l'adsorbant ou entre eux est plus faible que par désorption thermique [61].

Cette méthode permet de refaire l'analyse plusieurs fois et optimiser ainsi la concentration de l'analyte [61].

L'inconvénient de cette méthode est que les analytes sont dilués dans le solvant (faible sensibilité). Ainsi un grand volume de prélèvement peut résoudre ce problème. Aussi, la désorption des composés fortement adsorbés par l'adsorbant actif est meilleure par solvant que par voie thermique [49].

II.3.1.2. Désorption thermique :

L'analyse des composés organiques volatils à l'état de trace nécessite l'utilisation des techniques de pré-concentration. La désorption thermique est la méthode de choix pour analyser les composés organiques à des niveaux inférieures à la ppm.

Après l'adsorption, les tubes sont désorbés thermiquement avec un gaz inerte à contre-courant directement dans la colonne chromatographique. Quelques litres d'air sont prélevés à l'aide d'une pompe à travers des tubes (en verre ou en acier inoxydable) de 7 à 11 cm de longueur et quelques millimètres de diamètre interne (généralement 4 mm), remplis d'adsorbant souvent le tenax et d'autres adsorbants du type (polymères poreux apolaires) [62].

Les prélèvements se font à température ambiante. Les composés adsorbés sont rapidement élués à haute température (180 - 350°C) à l'aide d'un gaz inerte (hélium) et sont reconcentrés dans un cryotrap en utilisant l'azote liquide (« cryofocusing »). Finalement le chauffage en éclair (flash heating) durant quelques secondes du cryotrap conduit à une injection

rapide de tous les COV adsorbés dans la colonne chromatographique. Cette technique est appelée TCT « thermal désorption and cold trap ».

Les conditions suivantes doivent être vérifiées [63] :

- ✓ L'adsorbant doit quantitativement retenir et désorber thermiquement les analytes.
- ✓ Faible rétention de l'eau et de CO₂.
- ✓ Faible bleeding (dégradation), bonne stabilité thermique et inertie pour la matrice contenant les polluants.
- ✓ Haute sensibilité (de l'ordre du ppb).
- ✓ La quantité minimale requise d'adsorbant est gouvernée par le volume de fuite (break through volume) de l'analyte, la concentration de l'analyte dans l'air et la quantité minimale délectable par GC/FID ou GC/MS.

Les Tenax GC et TA sont les adsorbants les plus utilisés par suite de leurs propriétés caractéristiques (stabilité thermique, faible affinité pour l'eau et le CO₂ et faible bleeding) [64].

Les avantages de la désorption thermique sont [65] :

- ✓ L'élimination du pic du solvant.
- ✓ La haute sensibilité, puisque la totalité de l'air (1 à 3 litres) est analysée en une seule-fois.

Les principaux inconvénients de cette méthode sont [65] :

- ✓ On ne peut faire plusieurs injections.
- ✓ La stabilité thermique de l'adsorbant et de l'analyte limite l'utilisation des températures plus élevées et par conséquent, diminue l'efficacité de désorption des composés lourds.
- ✓ L'utilisation de plusieurs lits d'adsorbant permet la détermination des composés de diverses volatilités mais ceci augmente le problème du « bleeding ».
- ✓ La dégradation de l'échantillon durant la thermo désorption).

II.3.2 Adsorption passive :

L'échantillonnage passif consiste à utiliser une boîte cylindrique ouverte, dont les surfaces planes adsorbent les molécules gazeuses. Cette méthode présente l'avantage de permettre de multiplier les points de mesure dans une zone donnée, et n'oblige pas à employer de pompes comme dans l'échantillonnage dynamique mais elle est lente et nécessite un solvant pour l'extraction.

En 1989 Arthur et Pawliszyn [66] ont mis au point la Micro Extraction en Phase Solide (SPME Solide Phase Micro Extraction). Ils ont utilisé une micro fibre en silice fondue couverte par des polymères liquides et solides et publièrent un premier article sur son utilisation en 1990. Dès 1995, les cartouches Radiello basées sur la diffusion radiale comme leur nom l'indique, ont été introduites par la Fondazione Salvatore Maugeri de Padova, Italie. Elles sont utilisées pour l'échantillonnage de polluants organiques comme par exemple le benzène, toluène, Ethyl benzène, xylènes (BTEXs) et inorganiques [66].

Les badges communément appelés OVM (Organic Vapor Monitor) ont été introduits dès 1993 par 3 M (Neuss, Germany). L'OVM est constitué d'une membrane perméable et d'un bloc de charbon actif. Il permet l'échantillonnage simultané d'une multitude de gaz et de vapeurs organiques présents dans l'atmosphère [67].

En 2000 les premières cartouches ANALYST furent construites par Allegrini et *al* [67] pour l'échantillonnage des composés organiques volatils. Elles seront adaptées plus tard pour les NOx, l'ozone et les HAPs [68] (voir la Figure. II.7).

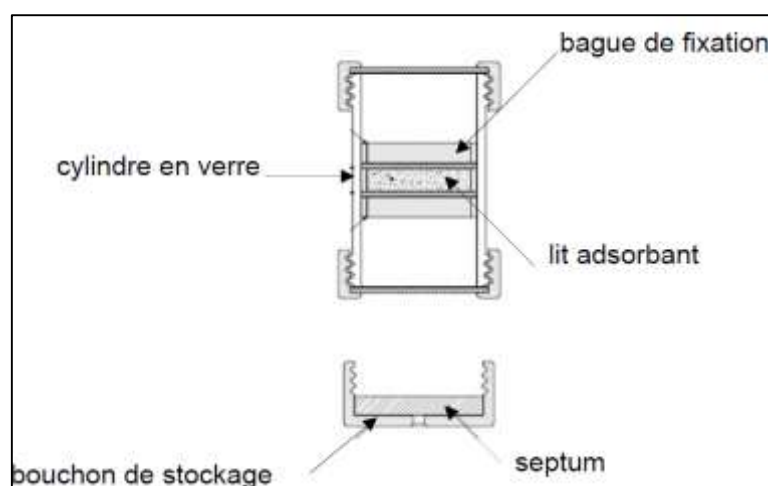


Figure II. 7: Schéma d'un échantillonneur passif Analyst II pour la mesure des COVs [68].

Les avantages de cette méthode sont [69] :

- ✓ Le Temps d'extraction est court et le temps d'échantillonnage est rapide
- ✓ Elle est réutilisable et peut être automatisé.
- ✓ L'application est polyvalente.

Ses inconvénients sont [70] :

- ✓ L'humidité a un effet négatif sur la quantité des COVs adsorbés.
- ✓ La diminution de la température entraînera une réduction de la quantité de COVs absorbés.
- ✓ Non recommandé pour les composés très concentrés.

Les absorbants utilisés pour l'échantillonnage passif sont identiques à ceux décrits pour l'échantillonnage actif. La seule différence est que, lorsque les échantillons sont pompés à travers les absorbants des seconds, ils diffusent dans les absorbants des premiers. Woolfenden a montré que les taux d'absorption diffusive des COVs couramment présents dans l'air intérieur sur différents absorbants varient d'environ 0,8 à 15 (ng/ppm/min). Par conséquent, l'échantillonnage passif est généralement relativement plus lent que l'échantillonnage actif et peut s'étaler sur plusieurs heures ou plusieurs jours. Néanmoins, il s'agit d'une méthode d'échantillonnage populaire, notamment pour l'évaluation de l'exposition individuelle. Raw et al ont utilisé la méthode diffusive des tubes remplis de Tenax TA pour surveiller les COV dans 876 foyers anglais ; Missia et al ont utilisé des échantillonneurs passifs Radiello avec charbon de bois/carbographe pour surveiller les niveaux de COV à l'intérieur et à l'extérieur dans cinq villes européennes, tandis que Schieweck et al, l'a utilisé pour mesurer les niveaux de COV dans les vitrines des musées en Allemagne. Comme dans les sorbants à revêtement chimique sont également utilisés pour l'échantillonnage passif des composés carbonylés [71].

II.4 Étude comparative des techniques d'échantillonnages des COVs :

Différentes études ont été faite pour but de piéger les composés organiques volatiles dans l'atmosphère (COVs) utilisant les techniques d'échantillonnages cités précédemment ainsi que le choix des adsorbants appropriés.

Des études de Kumar et Viden [44], Batset et al [68], Gallego et al [69] et Ayoko et al [51] sont décrites dans la partie suivante pour but de comparer entre ces techniques d'échantillonnages.

L'étude de Gallego et al, se basent sur la comparaison de la performance relative des méthodes d'échantillonnage actives et passives pour l'analyse des composés organiques volatils (COVs) dans l'air ambiant. L'échantillonnage actif est effectué par un tube à lit multi-sorbant (Carbotrap, Carbo-pack, Carboxen), alors que l'échantillonnage passif est réalisé par l'échantillonneur diffusif Radiello® spécifié pour la désorption thermique (rempli avec le Carbograph) (Figure II.8).

En outre, Gallego et al ont montré qu'entre le lit actif multi-sorbant et les tubes Radiello® passifs, les tubes à lit multi-sorbants présentent des valeurs de percée très faibles. Par conséquent, leur efficacité dans la détermination et l'analyse des COVs devrait être comparable.

(a)

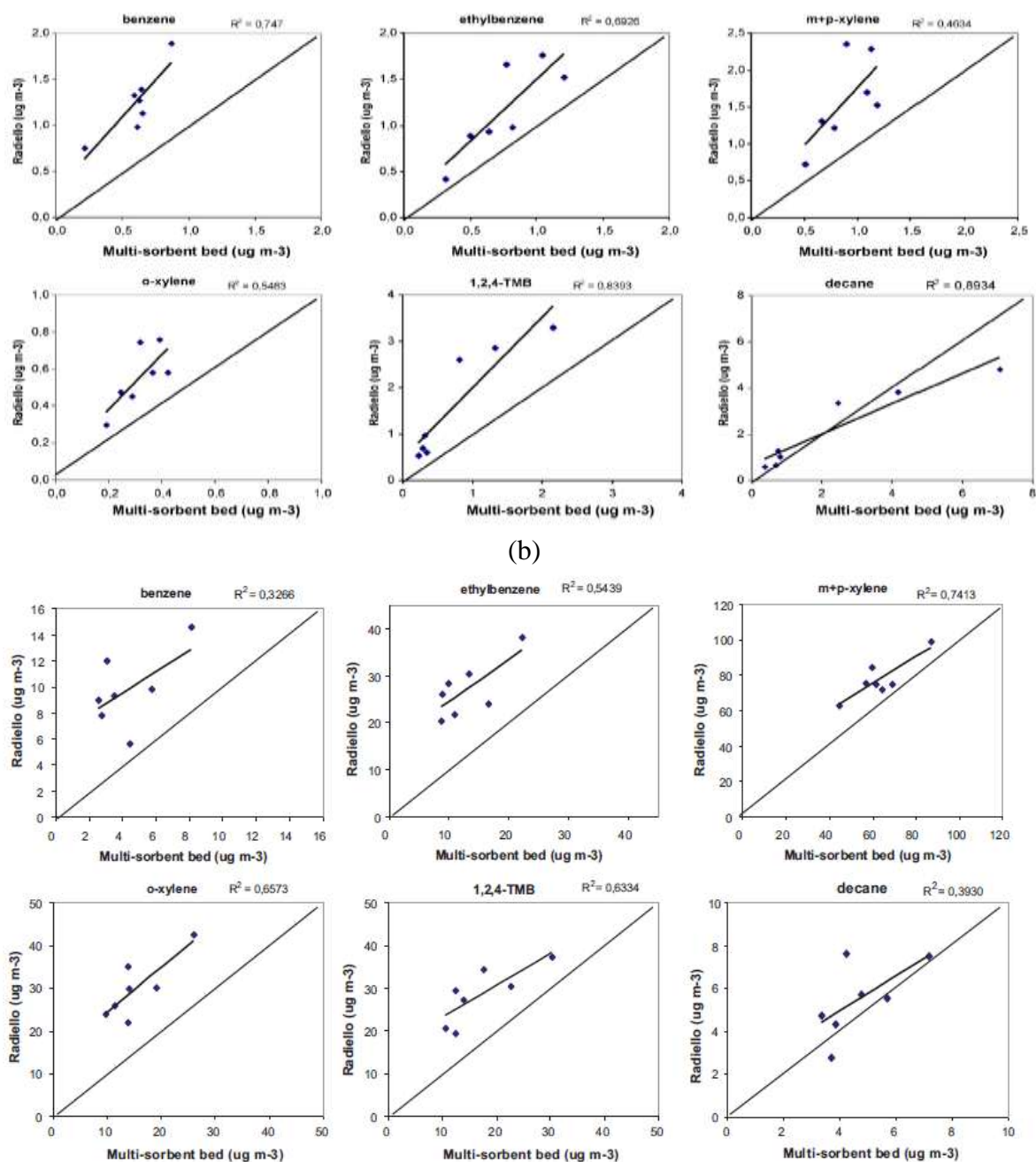


Figure II. 8 : Comparaison de différentes concentrations de composés ($\mu\text{g. m}^{-3}$) en utilisant (a) un échantillonnage actif sur un tube multi-sorbant (Carbotrap, Carbopack et Carboxen) et (b) un échantillonnage passif sur une cartouche Radiello (Carbograph) pour l'air [69].

L'étude de Bates et *al* [68], dont l'atmosphère a été contrôlée à l'aide de tubes d'échantillonnage dynamique classique et les résultats sont présentés sur la figure II.9.

Les résultats de ces deux études ont montré que les deux méthodologies d'échantillonnage étudiées ont des performances analytiques assez similaires. Elles présentent

de faibles limites de détection, une bonne précision, une bonne exactitude et une efficacité de désorption.

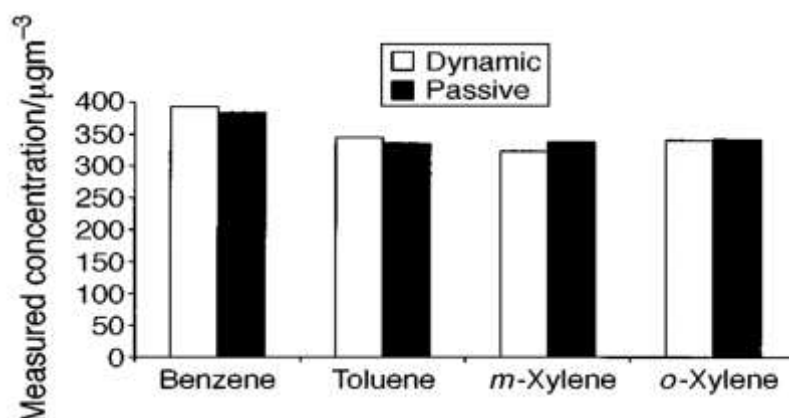


Figure II. 9 : Comparaison des concentrations pour les mesures actives et passives [68].

En suite des études de Kumar et Viden [44] et Ayoko et al [51] qui ont été réalisées pour comparer entre les différentes techniques de prélèvement tels que :

Les études récemment publiées sur les niveaux de divers COV dans différentes villes du monde. La technique d'échantillonnage, la durée de l'échantillonnage, les facteurs météorologiques sont bien connus pour influencer les résultats de manière significative. Les niveaux de concentration des COVs sélectionnés ainsi que les détails de l'échantillonnage dans différentes villes du monde sont compilés dans le tableau (II.1) où les tendances mondiales des niveaux de concentration des COVs sont décrites ainsi que les techniques d'échantillonnage les plus utilise [44].

Tableau II. 1 : Les niveaux de concentration en (ppb) des BTEX dans différentes villes du monde [44].

Localisation	Technique d'échantillonnage	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	P-Xylène	O-Xylène
Yokohama, (japon)	Analyseur automatique en ligne	0.88	4.34	0.65	0.27	0.13
Linan, (Chine)	Échantillonnage par canisters	1.01	1.81	0.21	0.29	0.15
Séoul, (Corée.S)	Échantillonnage par canisters	1.60	12.80	1.80	3.70	1.5
Ulsan, (corée)	Échantillonnage par canisters	1.10	3.90	0.7	1.1	0.90
Bangkok, (Thaïlande)	Échantillonnage actif par tube et désorption thermique	5.10	48.90	8.30	18.50	6.60

Chapitre II : Techniques d'échantillonnages des composés organiques volatils (COVs) dans l'atmosphère

Manille, (Philippines)	Échantillonnage actif par tube et désorption thermique	3.90	44.20	5.00	12.70	3.80
Izmir, (Turquie)	Échantillonnage actif en tube et extraction de CS ₂	17.50	27.80	8.60	19.10	19.50
UC, (London)	Analyseur automatique en ligne	1.87	3.62	0.73	2.14	0.80

Les études de Ayoko et *al* [51] donnent un aperçu des types, des sources et des techniques actuelles de caractérisation des composés organiques volatils (COVs) dans les environnements intérieurs non industriels et passent en revue les connaissances actuelles sur les niveaux de composés organiques volatils dans les environnements intérieurs. Des exemples de certaines études écrites par Ayok et *al* sont présentés dans le tableau II.2 :

Tableau II. 2: Analyse des COVs dans l'air intérieur reportées dans certains pays [51].

Localisation	Sites	Composés	Support de collecte	Exemple de traitement	Outil d'analyse
Singapour	Bureau	11	CarbopackB et Carbosieve SIII	Désorption thermique	GC-MS
Corée	Maisons	10	Badges d'échantillonneur passif OVM 3500)	Disulfure de carbone (désorption chimique	GC-MS
Europe	Bureau	60	Tubes Tenax	Désorption thermique	GC-FID
Belgique	Maisons	25	Tubes Tenax	Désorption thermique	GC-MS
Allemagne	Meubles : vitrine	45	Tubes Tenax	Désorption thermique	GC-MS
Chine	Centre commercial	14	Tubes Tenax	Désorption thermique	GC-MS




Les résultats de ces deux dernières études confirment que la méthode d'échantillonnage par canister reste la méthode de choix pour la plupart des organisations.

Aussi Kumar et Viden [44], ont ajouté que l'analyse peut être effectuée en double à partir de la canister et l'échantillonnage par adsorption suivi d'une désorption thermique est également l'une des méthodes les plus populaires. Cependant, le choix d'un adsorbant approprié est très difficile et souvent deux ou plusieurs types d'adsorbants sont utilisés en série pour collecter une large gamme d'analytes et pour éviter toute possibilité de percée. D'autre part la méthode d'extraction par solvant est également utilisée occasionnellement, mais elle n'est pas aussi préférée que les autres.

Bien que Ayoko et *al* [51], ont déterminé que quelques études qui ont utilisé des échantillonneurs passifs OVM et parmi les matériaux sorbants utilisés. Le Tenax est le plus fréquemment employé, montrant que la CG/SM et la CG-FID ont été utilisées dans la plupart des études et sont clairement les méthodes de détection les plus populaires utilisées pour la quantification des COVs [51].

Enfin, une étude comparative sur les matériaux, principes et avantages des divers échantillonneurs d'air des COVs est présentée et résumée, par Hien et *al* [70] dans le tableau II.3:

Tableau II. 3: Structure, principe de fonctionnement, avantages et inconvénients des différents échantillonneurs d'air des COVs [69].

Techniques	Matériaux	Principe de fonctionnement	Avantages	Inconvénients
Cartouche/ tube d'adsorbant 	<ul style="list-style-type: none"> - Sorbants inorganiques : gel de silice, alumine, etc. - Sorbants organiques : charbon actif, tamis moléculaires au carbone, noir de carbone graphité, etc. - Polymères organiques : Chromosorb®, résines XAD, Tenax-TA, Carbopak B, Carbopak C, Carboseive SIII, Carboxen 1000, Anasorb®, etc. 	<ul style="list-style-type: none"> - L'échantillon d'air est introduit dans les cartouches/tubes. Les COV visés absorbent sur l'adsorbant - Après l'échantillonnage, les cartouches/tubes sont désorbés thermiquement pour transférer les COV cibles dans la colonne, et la concentration est déterminée à l'aide d'un CG/SM 	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne capacité d'absorption, en particulier pour les composés ayant des points d'ébullition différents - Petit et facile à transporter - Une application polyvalente - Temps de maintien de l'échantillon : max. 14 jours 	<ul style="list-style-type: none"> - Influencé par le taux d'humidité - Faible taux de récupération pour les espèces non polaires - Temps d'échantillonnage long (jusqu'à 24 h)
Sac d'échantillonnage de l'air 	<p>Tedlar®, Téflon, FlexFoil® PLUS et matériaux FlexFoil standard</p>	<ul style="list-style-type: none"> - L'échantillon d'air est introduit dans un sac d'échantillonnage d'air à l'aide d'une pompe d'aspiration/échantillonnage d'air, fonctionnant au débit recommandé 	<ul style="list-style-type: none"> - Léger - Plus économique qu'un canister - Facile à transporter - Une application polyvalente - Réutilisable 	<ul style="list-style-type: none"> - Risque de fuites. - Temps d'attente ≤ 24 h. - Temps d'échantillonnage est long. - Non recommandé pour les composés instables ou hautement réactifs.
Canisters 	<p>- Acier inoxydable</p>	<ul style="list-style-type: none"> - La surface intérieure est revêtue de nickel et de chrome - L'échantillon d'air est introduit dans le canister avec ou sans pompe d'échantillonnage. La pompe est utilisée lorsque la pression dans le récipient est supérieure à la pression atmosphérique 	<ul style="list-style-type: none"> - Facilité de stockage et d'expédition de échantillons - Peut être automatisé - Réutilisable - Temps de maintien : max. 30 jours - Les échantillons peuvent être pressurisés à 15 psig. Ainsi, de grands volumes de l'échantillon peuvent être prélevés 	<ul style="list-style-type: none"> -Le système peut être contaminé si le canister, la pompe et le régulateur de débit ne sont pas correctement nettoyés avant l'échantillonnage

II.5. Conclusion :

D'après les techniques d'échantillonnage étudiées précédemment on peut conclure que :

- ✓ Chaque technique a ses propres avantages et inconvénients, elles se fonctionnent sur des COVs du poids moléculaire et paramètres, facteurs et échantillonneurs particulières.
- ✓ L'échantillonnage par canisters est la plus utilisée dans la majorité des pays du monde.
- ✓ Les techniques d'échantillonnage actives et passives ont des performances analytiques assez similaires.
- ✓ Parmi les matériaux sorbants utilisés, le Tenax est le plus fréquemment employé.
- ✓ La désorption thermique est mieux que la désorption par solvant parce que cette dernière peut causer des dommages sur l'environnement à cause de l'utilisation de (CS₂) comme solvant.

Chapitre III : Techniques d'analyses des composés organiques volatils (COVs) dans l'atmosphère

III.1. Introduction :

La chromatographie en phase gazeuse est rapidement devenue l'une des meilleures méthodes analytiques dans le domaine scientifique, autant en recherche que dans le domaine industriel (l'industrie pétrolière, l'agriculture, l'environnement, etc.)

L'analyse des échantillons est effectuée en laboratoire au moyen des techniques chromatographiques classiques. Dans le cadre de notre étude, nous avons focalisé notre attention sur les techniques d'analyse suivantes : la chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection à ionisation de flamme (CPG-FID), la chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection à photo-ionisation (CPG-PID) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection à spectrométrie de masse (GC-MS). Il en existe d'autres détecteurs comme détection par conductivité thermique (TCD) et détection par capture d'électrons (ECD) qui associés à une colonne chromatographique vont permettre d'effectuer une mesure quantitative et qualitative de composés spécifiques. Chaque détecteur aura sa spécificité avec une sensibilité accrue pour telle ou telle famille de composés.

Les méthodes analytiques pour les COVs comprennent la chromatographie en phase gazeuse (GC), pour la séparation des composés, suivi par la spectrométrie de masse (SM), la détection à ionisation de flamme (FID), détection par capture d'électrons (ECD) et transportable avec un détecteur par photo-ionisation (GC-PID), ensuite couplée avec la thermo-désorption (TD).

III.2. Les détecteurs utilisés pour l'analyse chromatographique

La chromatographie est une technique permettant de séparer différents composés d'un mélange, sur la base de leur migration différentielle à travers la matrice fixée dans la colonne. Pour cela, nous utiliserons une colonne chromatographique. De manière simplifiée, il s'agit d'un tube contenant une phase stationnaire. Le gaz porteur passera à travers le tube, et sa fonction est d'entraîner le gaz à analyser, et une certaine quantité de gaz est introduite au sommet de la colonne chromatographique (Figure III.1).

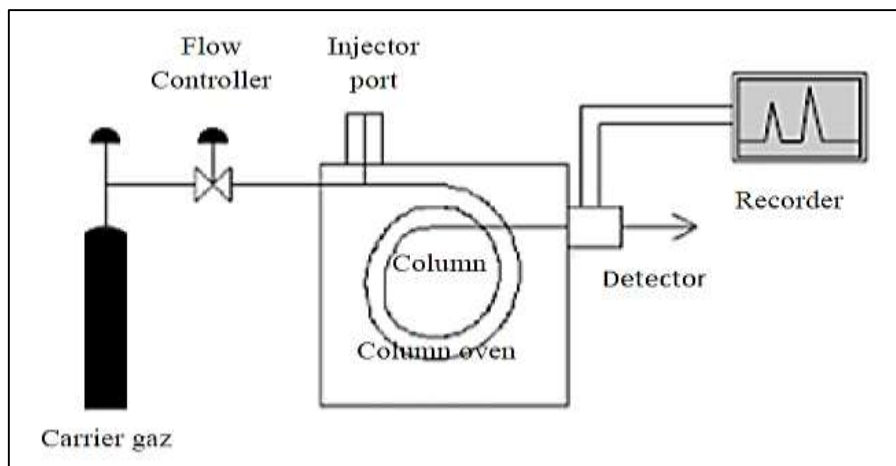


Figure III. 1 : Schéma explicatif de principe du chromatographe en phase gazeuse [72].

Le gaz porteur, est la phase mobile, dynamique de la chromatographie en phase gazeuse. C'est dans son flux que l'on injecte le mélange à analyser, et c'est lui qui le véhicule jusqu'au détecteur à travers toute la colonne. Dans la plupart des cas, il doit être inerte vis-à-vis des solutés et de la phase stationnaire. Il y a donc quatre types de gaz utilisés : Hélium (He), Hydrogène (H₂), Azote (N₂) et Argon (Ar₂). La principale propriété des gaz vecteurs est leur insolubilité dans les liquides. Leur signal électrique n'apparaîtra pas sur le chromatogramme [73].

Les détecteurs les plus communs sont l'ionisation de flamme (FID), la Photo-ionisation (PID) et la spectrométrie de masse (MS). Plus rarement, on retrouve des détecteurs spécifiques notamment le détecteur à capture d'électron (ECD) lorsque la méthode d'analyse cible des molécules comportant des atomes électronégatifs comme les halogènes [74].

III.2.1. Détecteur à ionisation de flamme (FID) :

Ce détecteur est l'un des plus utilisés pour la quantification des COVs. La détection par ionisation de flamme implique la pyrolyse de composés organiques à travers des flammes issues de la combustion d'hydrogène et d'air. L'analyte pyrolysé forme des ions, qui sont collectés par deux électrodes, appliquant une différence de potentiel entre les deux électrodes. Collectez ensuite le courant à travers un électromètre et enregistrez. L'intensité du courant d'ionisation est directement proportionnelle au nombre d'ions formés. La réponse du FID pour un composé est directement liée au nombre d'atomes de carbone que possède la molécule ainsi qu'à la nature des fonctions chimiques qu'elle possède. Par définition, le nombre de carbone effectif correspond à la réponse théorique d'une molécule. Il se calcule en sommant les réponses

spécifiques attribuées à chaque type d'atomes ou groupe d'atomes. Ainsi, par convention, les valeurs 1 et 0 sont attribuées aux contributions des atomes de carbone et d'hydrogène, respectivement [29].

Les limites de détection atteintes sont de l'ordre de la dizaine de ppt lorsque l'injection est réalisée en thermo-désorption.

III.2.2. Détecteur à photo-ionisation (PID) :

Le principe de la PID repose sur l'utilisation de photons pour ioniser les molécules du gaz. L'échantillon est placé dans une chambre d'ionisation équipée d'une lampe ultra-violette (UV) et de 2 électrodes, qui sont soumises à une différence de potentiel élevée pour générer un champ électrique. Sous l'action du rayonnement ultra-violet, les composés ayant un potentiel d'ionisation inférieur à l'énergie fournie par la lampe seront ionisés. La cathode recueille les ions formés et génère un courant, proportionnel au nombre d'ions formés et donc proportionnel à la concentration de molécules ionisées. Il s'agit d'un détecteur spécifique, car d'une part, l'énergie de la lampe déterminera les molécules détectables, d'autre part, seuls quelques types de COVs peuvent être détectés. Ce type de détecteur est non destructif car il ne modifie pas les composés qu'il détecte. Par conséquent, il peut être utilisé en amont d'autres détecteurs. Il est généralement utilisé dans les analyseurs de COVs dits « en ligne », et la limite de détection est d'environ quelques ppt [75].

III.2.3. Détecteur à capture d'électrons (ECD) :

Lorsque le détecteur est traversé par des substances qui ont une affinité pour les électrons libres, elles les capturent. Cela provoque une diminution du courant d'électrons sur l'électrode de mesure. Par conséquent, la réponse est limitée aux solutés qui ont une affinité pour les électrons libres, c'est-à-dire aux composés électronégatifs, tels que les dérivés halogénés (par exemple, de nombreux pesticides à base de fluor, de chlore, de brome, etc.). La sensibilité est alors assez grande [75].

III.2.4. Détecteur à spectrométrie de masse (MSD) :

La spectrométrie de masse est également une méthode largement utilisée dans le domaine de l'analyse de l'air. Il a généralement deux fonctions, car il peut être utilisé pour la quantification seule ou avec la détection FID pour confirmer l'existence d'espèces. Son principe de fonctionnement consiste à ioniser les molécules et à séparer ces substances chargées en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Le spectromètre de masse est composé de trois parties : une source d'ionisation qui génère des ions, un analyseur qui les sépare en fonction de

m/z , et un détecteur qui convertit le courant ionique en signaux électriques. Dans le domaine de l'analyse de l'air, en particulier dans l'analyse quantitative des COVs, la source la plus courante est la source d'impact d'électrons. L'analyseur est généralement un simple quadripôle, et le mode de balayage complet est généralement préférable au mode SIM (Single Ion Monitoring) car il peut signer les substances présentes dans l'atmosphère échantillonnée. Cependant, la sensibilité du mode de balayage complet est faible, car en mode SIM, la limite de détection est d'environ des dizaines de ppt, et la limite de détection est d'environ des dizaines de ppt [29].

III.2.5. Détecteur à Conductivité Thermique (TCD) :

Ce détecteur est considéré comme le détecteur le plus polyvalent et est utilisé depuis la naissance du CPG. Il consiste à comparer la conductivité thermique du gaz porteur avec la conductivité thermique du mélange de solutés à l'aide d'un filament et de deux thermistances, les deux thermistances passant du courant. Son seul inconvénient est sa sensibilité moyenne (de l'ordre du ng/cm^3 d'hélium soit environ 10 ppm) [76].

III.3. Les techniques d'analyses des composés organiques volatils (COVs) :

III.3.1. La chromatographie en phase gazeuse :

Pendant longtemps, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) est devenue une technologie capable d'identifier un grand nombre de composés dans l'atmosphère plus que toute autre technologie.

III.3.1.1. La chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (CPG/FID) :

Pour définir et décrire cette technique, prenons l'exemple du chromatographe en phase gazeuse 580 (Perkin Elmer). L'appareil est équipé de 2 colonnes chromatographiques et de 2 détecteurs. La chaîne analytique est équipée d'un système de commutation, le commutateur Dean, qui permet d'utiliser une ou deux colonnes en série [29] :

- ✓ La première colonne : convient pour la séparation d'hydrocarbures légers contenant 2 à 6 tours de carbone : RestekRt® -Q-BOND, 100% divinylbenzène, 30 m × 0,32 mm ID × 10 μm (épaisseur du film).
- ✓ La deuxième colonne : Une colonne de chromatographie non polaire qui peut séparer une variété de COV : Perkin Elmer Elite-1, 100% polydiméthylsiloxane, 60 m × 0,25 mm ID × 0,25 μm (épaisseur du film). Il est utilisé pour séparer les composés les plus lourds (≥ 6 carbones).

Après la première séparation sur la deuxième colonne, le système de conversion divise l'échantillon en deux parties en fonction de la nature de l'analyte. Au commutateur Dean,

amenez le COV au début de la première colonne pour séparer le premier COV léger quittant la deuxième colonne ; ou connectez-le au détecteur FID 1 via un limiteur de courant (Figure III.2). À la sortie de chacune des 2 colonnes, les COVs sont détectés par FID, résultant en deux chromatogrammes séparés. Fournir $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ d'hydrogène et $400 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ d'air synthétique pur pour le détecteur ; la température de la flamme est maintenue à $250 \text{ }^\circ\text{C}$. L'identification des COVs est basée sur l'appariement du temps de rétention. Cependant, comme le FID est un détecteur presque universel, en plus de cette méthode, la spectrométrie de masse est également utilisée pour confirmer la présence du composé souhaité.

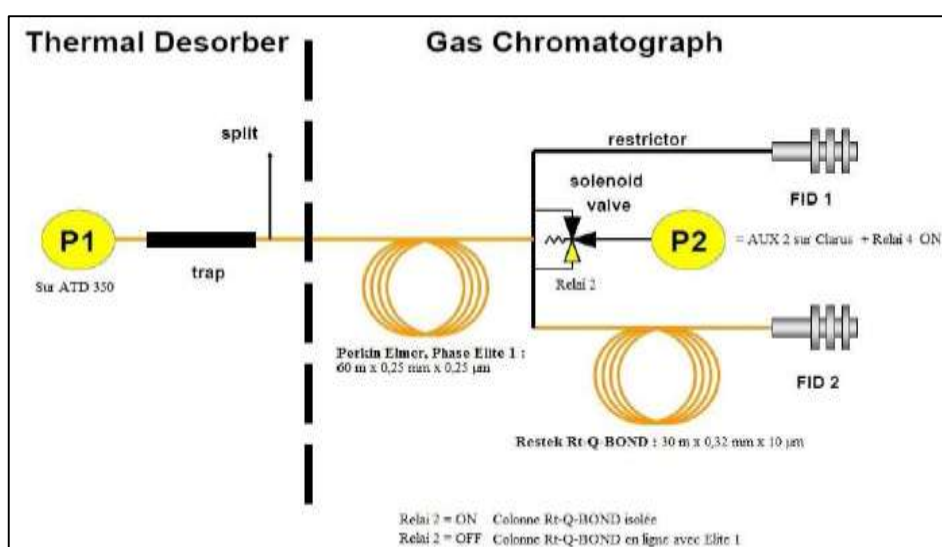


Figure III. 2: Schéma de la chaîne analytique ATD-GC-FID avec les 2 colonnes (Perkin Elmer) [29].

III.3.1.2. La chromatographie gazeuse transportable avec un détecteur par Photo-ionisation (GC-PID) :

De même que la technique précédente pour décrire et définir cette technique, un chromatographe en phase gazeuse portable (Gas Chromatograph Series 8900 de Baseline-Mocon, Inc.) avec un détecteur de photo-ionisation (GC-PID) a été utilisé comme référence. Ce dernier est spécifiquement conçu pour surveiller la concentration de BTEX. Afin d'assurer la portabilité, le gaz vecteur utilisé est de l'azote de qualité 6,0 (pureté $\geq 99,9999\%$, Messer). Cependant, il est envisageable d'utiliser un générateur d'hydrogène pour l'autonomie sur site. La méthode analytique développée par le distributeur du matériel d'injection est de $300 \mu\text{L}$ et le débit de la colonne est de $21 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La composition de la colonne chromatographique

utilisée est 100% PEG (polyéthylène glycol), et la taille est de 40 m × 0,53 mm DI × 1 µm. La limite de détection spécifiée par le fabricant est le benzène <0,05 ppb. Toluène, éthylbenzène et xylène <0,1 ppb. L'instantané de l'analyseur BTEX est illustré à la Figure III.3 [29].



Figure III. 3: Analyseur transportable de BTEX (GC-PID) [29].

III.3.2. La thermo désorption (TD) :

La thermo désorption est une technologie qui permet d'extraire des COVs piégés dans une matrice non volatile (adsorbant) sous l'action d'une augmentation de la température de la matrice sous un flux de gaz inerte (Figure III.4). Les COVs extraits sont ensuite transférés et concentrés dans un piège, généralement placé à basse température, qui est composé d'un ou plusieurs adsorbants séparés par de la laine de verre ou de quartz. Le piège est refroidi à l'aide d'un système à effet Peltier, qui permet le piégeage à des températures inférieures à la température ambiante. A partir du chauffage de ce dernier, l'analyte est guidé vers le haut de la colonne GC pour analyse via une ligne de transfert (silice désactivée). L'augmentation rapide de la température du piège (généralement 40°C/s) assure un transfert rapide de l'analyte vers le haut de la colonne pour limiter sa diffusion [29].

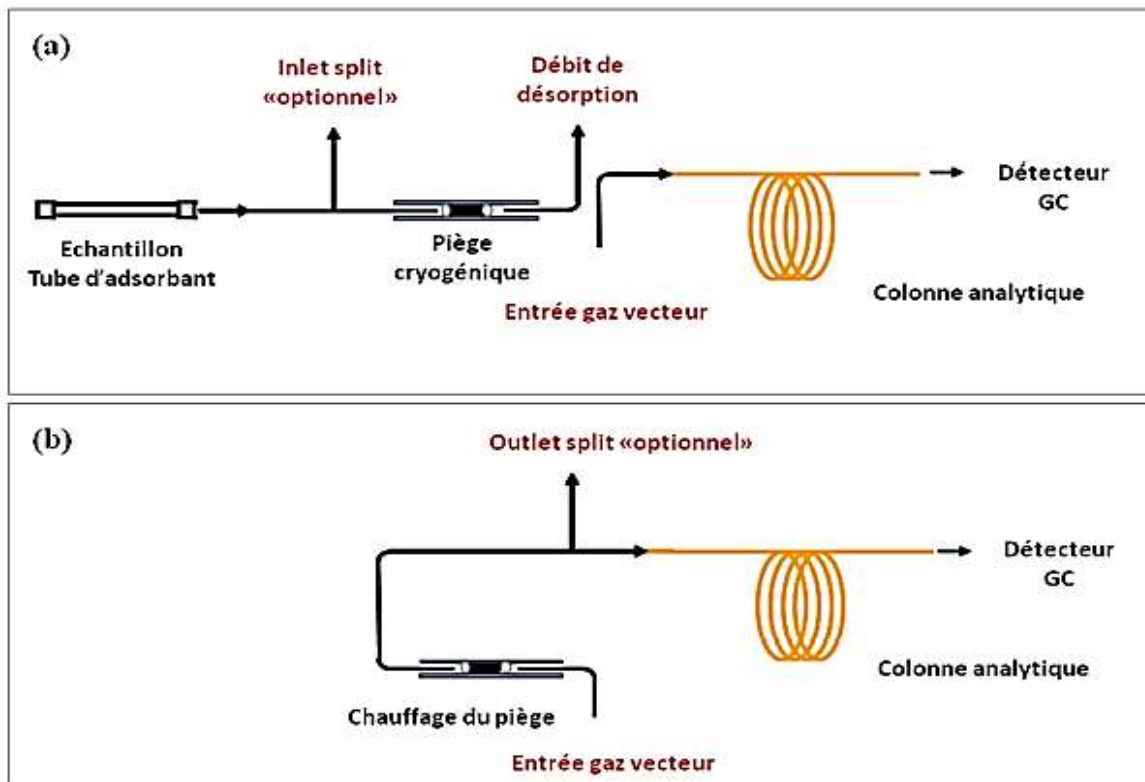


Figure III. 4 : Principe schématique de la thermo-désorption : (a) Désorption de l'échantillon et transfert sur le piège, (b) Chauffage du piège et transfert en tête de colonne GC (d'après le guide « ATD Quickstart » de Perkin Elmer) [29].

III.4. Application de la technique de la micro-extraction en phase solide (SPME) dans l'analyse des COVs :

La micro-extraction en phase solide (SPME) est une technique de préparation d'échantillons basée sur l'utilisation de silice fondue ou de fibres d'acier revêtues d'une phase stationnaire appropriée. Il combine les étapes de prétraitement, d'extraction et d'injection chromatographique. La fibre attachée à l'extrémité du porte-seringue est protégée lorsqu'elle est rétractée dans l'aiguille en acier inoxydable (Figure III.5). En retirant la fibre de l'aiguille, l'analyte peut être directement extrait (absorbé ou adsorbé, selon le revêtement de la fibre) de la matrice d'échantillon (air, eau, etc.). Une fois les analytes concentrés dans la phase stationnaire, la fibre est rétractée dans son aiguille. La configuration de ce système d'échantillonnage permet de réaliser la désorption thermique directement dans l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur de masse (GC/MS). Le support de fibre SPME est une seringue modifiée conçue de façon à rendre les fibres facilement interchangeables [77].

La méthode SPME comprend deux modes d'extraction principaux :

- ✓ Extraction directe ou «par immersion», où la fibre est directement immergée dans l'échantillon et l'analyte est transféré directement de l'échantillon à l'étape d'extraction.
- ✓ Extraction de l'espace de tête, où l'analyte est transporté à travers une certaine quantité d'air avant d'atteindre la fibre.

Le revêtement des fibres est généralement un liquide polymérique tel que le polydiméthylsiloxane (PDMS) et le polyacrylate (PA) ou un adsorbant solide poreux tel que le divinylbenzène (DVB), et les paramètres opérationnels tels que la température, le temps d'extraction, l'agitation, le pH, le « salting out », les conditions de désorption ainsi que les volumes de l'échantillon et de l'espace de tête influencent aussi l'efficacité de l'extraction [78].

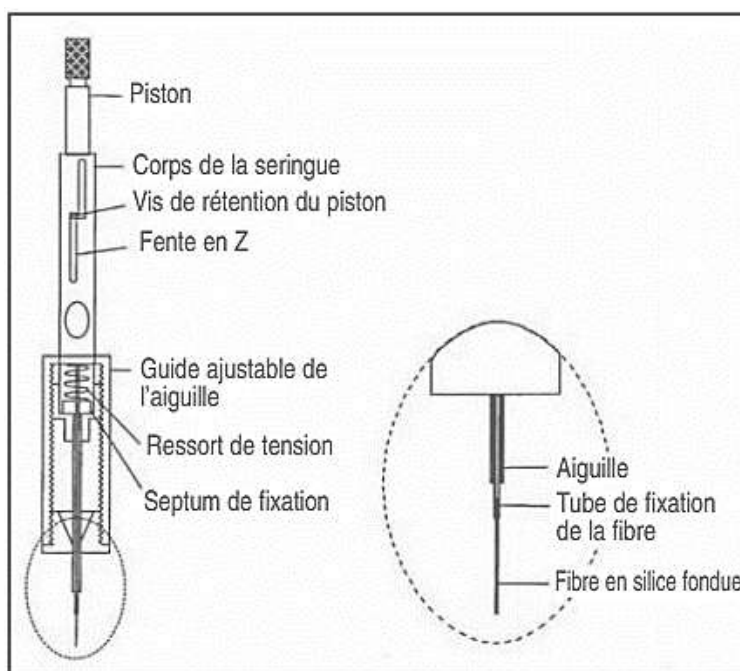


Figure III. 5 : Dispositif SPME commercialisé par Supelco (Sigma-Aldrich) d'échantillonnage, sortie de l'aiguille creuse [77].

III.5. Études comparatives des techniques d'analyse des COVs :

Parmi les études qui ont été faites pour les techniques d'analyse des COVs dans l'atmosphère, le tableau III.1, non exhaustif, regroupe une dizaine d'études récentes.

Toutes ces études, sont appliquées à l'évaluation de la qualité de l'air intérieure ou extérieure [29].

Tableau III. 1 : Revue non exhaustive des techniques d'analyses chromatographiques utilisées pour la quantification des COVs dans l'air.

Type de colonne	La phase stationnaire	Détecteur	Injecteur	Prélèvement	COVs ciblés	Référence
1 : CP SIL 5CB -50m×0,25 mm×1µm 2: Al₂O₃/Na₂SO₄ 50m×0,32mm×5µm	1 :100% PDMS 2: Alumine	FID FID	TD	“on-line”	38 COVs NMHCC ₂ -C ₉ précurseurs d’ozone	[79]
DB 5 - 60m×0,25mm×0,5µm	5% Phényle- 95% PDMS	MS	TD	Actif Tenax TA Tenax TA-Carbograph5 Tenax TA-Carbopack X	Hexane, Toluène, Cétones, Phénol, TMB, alcanes	[80]
SE-30 20m×0,53mm×1µm	100% PDMS	PID	TD	Canisters	BTEX	[81]
1: BP1 - 50m×0,22 mm×1µm 2: Al₂O₃/Na₂SO₄ 50m×0,32mm×5µm 3 : BP1 - 50m×0,22 mm×1µm	1 :100% PDMS 2 : Alumine 3 : 100% PDMS	FID FID MS	TD	« On-line »	30 COVs BTEX, TMB, Alcanes C2-C11	[82]
DB 5 - 60m×0,25mm×1µm	5% Phényle- 95% PDMS	FID	Liquide	Passif : Radiello	23 COVs BTEX, terpènes, Alcanes	[83]
HP VOC - 60m×0,32mm×1,8µm	Diphényl- PDMS	MS	TD	Actif : Tenax	TA BTEX, TMB, DCB	[84]
DB 624 - 60m×0,25mm×1,4µm	Cyanopropylphényl - PDMS	MS	TD	Actif : Tenax Carbotrap Carbopack X Carboxen 569	57 COVs Alcools, cétones, BTEX, alcanes, Aldéhydes, terpènes	[69]
BP-20 SGE - 50m×0,25 mm×1µm	Polyéthylène Glycol	FID	TD	Passif : Chromosorb 106	BTEX	[85]
CP-Lowox - 30m×0,53mm×10µm	Très polaire	FID	TD	« On-line »	COVs oxygénés	[62]
Rtx-1 - 60m×0,25mm×1µm	100% PDMS	MS	Liquide	Passif	30 COVs Alcanes, cycloalcanes, halogénés, terpènes	[86]

Les résultats de ces diverses études ont montré que :

- ✓ La méthode de choix en termes d'analyse est la thermo désorption couplée à une chromatographie en phase gazeuse et d'un spectromètre de masse (TD-CG/SM).
- ✓ Les colonnes utilisées sont du type apolaire ou faiblement polaire, les plus communes étant constituées à 100 % de polydiméthylsiloxanes (PDMS) ou comportant 5% de groupements phényles insérés dans une matrice de PDMS (voir le tableau III.1).
- ✓ Cependant, il convient de noter que des colonnes en polyéthylène glycol extrêmement polaires sont utilisées pour séparer le BTEX (voir tableau III.1). Cette phase permet en fait la séparation des isomères méta et para du xylène et une autre colonne de très grande polarité a été utilisée par Roukos et *al* [62] pour développer une méthode d'analyse ciblée sur les COVs oxygénés tels que des alcools, des aldéhydes, des cétones, des éthers et esters ainsi que certains nitriles.

Par conséquent, d'autres études ont développé des méthodes pour analyser les COVs tels que les études de Lan et *al* [87] et celles de Koziel et *al* [88] :

Les études de Lan et *al*, se concentrent sur les derniers développements des techniques d'échantillonnages d'air miniaturisé (miniaturised air sampling, MAS) avec leur application pour l'analyse de l'air.

Les fibres optiques de SPME et l'aiguilles de piège à micro-extraction (needle trap microextraction, NTME) avec système GC/MS portable sont utilisées pour la mesure sur site des COVs biogènes et artificiels dans l'atmosphère à la station de mesure de l'écosystème [87]. Les techniques de MAS, les phases d'absorption, les types d'analyse et les instruments de détections des COVs dans l'air sont résumés dans le tableau III.2 :

Tableau III. 2 : Application des techniques MAS pour l'échantillonnage de l'air intérieur (a) et extérieur (b) [87].

Technique MAS	Analyses	Phase d'absorption	Qualitative/ Quantitative	Instruments de détections
Air intérieur (a)				
NTME	BTEX	DVB (<1 mg) CAR-1000 (<1 mg)	Quantitative	GC-MS GC-FID
ITEX	48 COVs	Polyacrylonitrile (50 mg)	Qualitative	GC-MS
NTME (NOT)	18 COVs	PDMS DVB CAR	Quantitative	GC-MS
SPME fibre	36 COVs	CAR/PDMS (75)	Quantitative	GC-MS GC-FID
SPME fibre TFME (5 cm²) NTME	>20 COVs	50/30 mm DVB/CAR/PDMS 126 mm PDMS (TFME) 10 mm of DVB (NTD)	Qualitative	GC-MS
Air extérieur (b)				
NTME	13 COVs anthropiques et biogènes	Tenax TA (1 mg) CAR-1016 (1,6 mg) CAR-1003 (1,5 mg)	Qualitative	GC-MS portable
NTME	Toluène Ethyl benzène p-Xylène	DVB (7 mm)	Quantitative	GC-FID
SPME fibre	BTEX	PDMS (100 mm) PDMS/DVB (65 mm) CAR/PDMS (85 mm)	Quantitative	GC-MS
Flèche SPME	Méthylamine Diméthylamine Triméthylamine	PDMS/CAR-1000 (100 mm)	Quantitative	GC-MS
Flèche SPME ITEX	39 COVs	120 mm PDMS/DVB 20 mm MCM Ti 120 mm CWR/PDMS Tenax GR (ITEX) Tenax TA (ITEX) 50 mg de polyacrylonitrile (ITEX)	Qualitatif	GC-MS

Les études de Koziel et *al* [88], se basent sur les applications de la micro-extraction en phase solide (SPME) à l'échantillonnage et à l'analyse des composés organiques volatils (COVs) dans l'air intérieur [88].

Un résumé des méthodes de quantification, des revêtements, des composés, des lieux et moments d'échantillonnage sont présenté dans le tableau III.3 :

Tableau III. 3 : Résumé des applications de la SPME sur l'échantillonnage de l'air suivi d'une analyse en laboratoire [88].

Site d'échantillonnage	Temps	Revêtement SPME	Détecteur	Analyses
Laboratoire	15 min	100 µm PDMS	MS	11 COVs identifiés
Ateliers automobiles et mécaniques	30 secondes	65-µm PDMS/DVB	FID	BTEX
Laboratoire de chimie organique	20 min	100- µm PDMS	MS	Dichlorométhane
Espace libre du réservoir d'eaux usées	20 min	95- µm PDMS	ECD	6 COVs chlorés, toluène
Peinture, meulage, charpentier, magasins de véhicules	1 min	65- µm PDMS/DVB	Mobile GC/PID	BTEX, Hexane

Les résultats de ces deux dernières études [87,88] confirment que :

- ✓ La détection GC/MS permet d'analyser rapidement les mono terpènes, leurs produits d'oxydation et les amines sur site.
- ✓ La moindre sensibilité d'un GC portable (comme par rapport à la GC stationnaire en grandeur réelle) peut être compensée par la sensibilité de la SPME.

Lan et *al* [87] ont montré que :

- ✓ La combinaison de l'équipement MAS et du GC/MS portable est un système idéal pour des mesures rapides sur site dans des zones éloignées et peut résoudre des problèmes tels que la perte d'analyte, la dégradation et la contamination pendant le stockage et le transport.
- ✓ La méthode ITEX-GC/MS a une excellente sensibilité, une limite de détection (LOD) en pico grammes par litre (pg/l) et convient à la surveillance continue et quantitative des COVs dans l'air.

Koziel et *al* [88] ont ajouté que :

- ✓ Le SPME peut également être utilisé pour le terrain l'échantillonnage combiné à l'analyse sur place avec un GC portable.
- ✓ Il reste plusieurs inconnues dans l'utilisation du SPME pour l'échantillonnage et l'analyse de l'air, et il existe de nombreuses possibilités de recherche.

III.6. Conclusion :

D'après les techniques d'analyse étudiées précédemment on peut conclure que :

- ✓ Chaque technique a ses propres, avantages, inconvénients et conditions principale.
- ✓ La chromatographie en phase gazeuse peut toujours être soumise à des nouveaux développements pour l'analyse des COVs.
- ✓ Elle peut être combinée (couplée) avec plusieurs détecteurs de choix tels que (MS, FID, PID...etc) pour but d'analyser les COVs.
- ✓ La thermo désorption (TD) couplée à la GC/MS est la technique la plus efficace pour l'analyse des COVs.
- ✓ Il est très important de choisir le détecteur qui convient à la technique d'analyse avant la réaliser.
- ✓ Parmi les techniques d'analyse étudiées, la SPME est une nouvelle méthode, et il existe encore des inconnues, qui peuvent être utilisées pour l'échantillonnage et l'analyse des COV.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Ce travail s'est concentré sur les composés organiques volatils (COVs) dans l'atmosphère, où nous avons discuté de leurs types, de leurs sources d'émissions, de leurs impacts et de leurs techniques développées pour les piéger et analyser.

On peut conclure du premier chapitre que les composés organiques volatils (COVs) dans l'atmosphère ont des impacts néfastes sur la santé et l'environnement, ils sont d'origine naturelle et anthropique et la possibilité de l'épidémie COVID-19 à affecté la qualité de l'air était montrée par de nombreuses études.

On est arrivé à déterminer d'après les études comparatives réalisées dans les deux derniers chapitres que parmi les techniques d'échantillonnage des composés organiques volatils (COVs) dans l'atmosphère, les deux méthodes les plus courantes sont l'adsorption sur les cartouches et le prélèvement par des canisters. Ces deux méthodes sont équivalentes et la différence est essentiellement le prix des canisters et la limitation de l'efficacité de l'échantillonnage des composés hautement volatils pour les cartouches par rapport aux canisters. Cependant, les cartouches sont utilisées intensivement par de nombreux laboratoires principalement en raison de la grande variété des adsorbants (Tenax TA, Carbotrap B et C, Carbopack B et C, Carbosieve SIII, Carboxen1000).

Parmi les techniques d'analyses des composés organiques volatils (COVs) dans l'atmosphère, les méthodes les plus dominantes et efficaces sont la thermo désorption couplée à une chromatographie en phase gazeuse et d'un spectromètre de masse (TD-CG/SM), la chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection à ionisation de flamme (GC-FID), et la micro-extraction en phase solide (SPME) couplée à la GC/MS.

En fin, les techniques de prélèvement (d'échantillonnages) et d'analyses sont nombreuses et sont sujettes à développement, de sorte que les études scientifiques diffèrent selon les différents développements qui ont lieu dans chaque technique.

Références bibliographiques :

- [1] Khedidji S., Ladjji R., Yassaa N. 2013. A wintertime study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air in a big student residence in Algiers, Algeria. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 4906-4919.
- [2] Khedidji S., Balducci C., Ladjji R., Cecinato A., Perilli M., Yassaa N. 2017. Chemical composition of particulate organic matter at industrial, university and forest areas located in Bouira province, Algeria. *Atmos. Pollut. Res.* 8, 474-482.
- [3] Khedidji S., Croes K., Yassaa N., Ladjji R., Denison M.S., Baeyens W., Elskens M. 2015. Assessment of dioxin-like activity in PM10 air samples from an industrial location in Algeria, using the DRE-CALUX bioassay. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 584, 1-4.
- [4] Bliefert, C., & Perraud, R, « Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets ». De Boeck Supérieur. (2007).
- [5] Mondal, P. "Meaning, definition and components of environment". (2015), Retrieved May, 20, 2016. <https://www.yourarticlelibrary.com/environment/meaning-definition-and-components-of-environment/6157>
- [6] Farmer, G. T., & Cook, J. "Introduction to Earth's Atmosphere". In *Climate Change Science : A Modern Synthesis*, (2013) (pp. 179-198). Springer, Dordrecht.
- [7] Ladjji, R. Analyse qualitative et quantitative des composés organiques volatils, semi-volatils et particulaires dans l'air, université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (USTHB) pour l'obtention du diplôme de DOCTORAT, Spécialité de Chimie Organique Appliquée, 2009.
- [8] Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. "Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change", (2016).
- [9] Melquiot, P. (Ed.). *Mémento de la réglementation environnementale française et européenne*. Librairie Environnement, 2004.
- [10] Philippe, C. Analyse de la pollution atmosphérique aux échelles locale et régionale. Modélisation spatiale et temporelle à l'aide d'une méthode de scénarii épisodiques 2004. PhD Thesis. INSA de Rouen.
- [11] Kan, H., Chen, R., Tong, S. Ambient air pollution, climate change, and population health in China. *Environment international*, 2012, 42: 10-19.
- [12] MOUAICI, Karim. "Etude de quelques sources de polluants atmosphériques dans la région de Bejaia université de Bejaia." Mémoire de master en Physique, l'université de Bejaia, 2008.

- [13] Elichegaray, C., & Galsomiès, L. Séminaire ADEME « Pollution atmosphérique et charges critiques : Bilan et perspectives des recherches menées en France » 15 mai 2001, Paris (MATE). 2268-3798, 2002.
- [14] Khedidji, S., Müller, K., Rabhi, L., Spindler, S., Fomba, K.W., Van Pinxteren, D., Yassaa, N., Herrmann, H. Chemical Characterization of Marine Aerosols in a South Mediterranean Coastal Area Located in Bou Ismaïl, Algeria. *Aerosol and Air Quality Research*. 2020. Volume 20, Issue 11. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2019.09.0458>
- [15] Zeghnoun, A., Czernichow, P., Quénel, P., Froment, L., Delmas, V., Bobbia, M., Terrier, G. Estimation de l'exposition dans les études écologiques temporelles des effets sanitaires de la pollution atmosphérique en milieu urbain : Agglomération rouennaise, 1994-96. 2268-3798, 2016.
- [16] SAGET, Agnès. Base de données sur la qualité des rejets urbains de temps de pluie : distribution de la pollution rejetée, dimensions des ouvrages d'interception. 1994. PhD Thèse.
- [17] Bem Recycling, La pollution industrielle, impacts sur l'Homme et l'environnement Le 23/08/2018.
- [18] Imura, Hidefumi. "Air Pollution: Concern Rising About Health Effects." *Environmental Issues in China Today*. Springer, Tokyo, 2013. 87-97.
- [19] Sankar, T. V., Patel, D., Samuel, R. S., & Amaranath, G. Reducing the impacts of greenhouse gases. In: *Emerging Trends of Nanotechnology in Environment and Sustainability*. Springer, Cham, 2018. p. 13-20.
- [20] SOLTYS, Nadia. Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils. *Techniques de l'Ingénieur J*, 1998, 3: 928.
- [21] Nikkels, A., Gerardy-Goffin, F., Pierard-Franchimont, C., & Pierard, G. Le trou d'ozone et son impact sur la chronobiologie. Sommes-nous directement concernés?. *Revue Médicale de Liège*, 1992, 47.8: 415-418.
- [22] BERGER, André. Trou d'ozone et prix Nobel 1995 de chimie. *La Météorologie*, 1996.
- [23] El Mekki, F., Taktak, S., Mechaal, S., Hamzaoui, A., & Ghedira, H. Asthme et pollution atmosphérique. *Revue de Pneumologie Clinique*, 2004, 60.1: 13-21.
- [24] Jin, Y., Andersson, H., Zhang, S., Do preferences to reduce health risks related to air pollution depend on illness type? Evidence from a choice experiment in Beijing, China. *Journal of Environmental Economics and Management*, 2020, 103: 102-355.
- [25] Mills-Knapp, S., Traore, K., Ericson, B., Keith, J., Hanrahan, D., & Caravanos, J. *The World's worst pollution problems: assessing health risks at hazardous waste sites*. Blacksmith Institute, New York, 2012.

- [26] De santé publique de Montréal. Direction. La prévention en actions. Plan d' action montréalais en santé publique 2003–2006, 2003.
- [27] A. Cicoella, Les composés organiques volatils (COVs) : définition, classification et propriétés , *Revue des Maladies Respiratoires*, 2008-02-01, Volume 25, Numéro 2, Pages 155-163.
- [28] L. RABHI , étude de la composition chimique des composés organique et inorganique dans l'air ambiant et confiné, université des sciences et de la technologie Houari Boumedien , pour l'obtention du diplôme de DOCTORAT, spécialité de chimie organique appliquée , 15/07/2019.
- [29] LIAUD, Céline. Développement de méthodes d'échantillonnage rapides et d'analyses différées au laboratoire: détermination de l'évolution temporelle des concentrations des COVs et COSVs et compréhension des processus physico-chimiques en air intérieur. 2014. PhD Thesis.
- [30] FRIEDRICH, Rainer; OBERMEIER, Andreas. Anthropogenic emissions of volatile organic compounds. In: *Reactive hydrocarbons in the atmosphere*. Academic Press, 1999. p. 1-39.
- [31] Popescu M., Blanchard J. M., Carré J. *Analyse et Traitement Physico-Chimique des Rejets Atmosphériques Industriels. Emissions, Fumées, Odeurs et Poussières*, 1998. Edition Tec. & Doc. Lavoisier.
- [32] ENSPM, formation de l'industrie protection de l'environnement, 2005.
- [33] Chen, W. H., Yang, W. B., Yuan, C. S., Yang, J. C., & Zhao, Q. L. Fates of chlorinated volatile organic compounds in aerobic biological treatment processes: The effects of aeration and sludge addition. *Chemosphere*, 2014, 103: 92-98.
- [34] Ciencewicki, J., Jaspers, I. Air pollution and respiratory viral infection. *Inhalation toxicology*, 2007, 19.14: 1135-1146.
- [35] Bontempi, E. First data analysis about possible COVID-19 virus airborne diffusion due to air particulate matter (PM): the case of Lombardy (Italy). *Environmental Research*, 186(2020), 109639.
- [36] Morawska, L., Cao, J. Airborne transmission of SARS-CoV-2: The world should face the reality. *Environment International*, 2020, 105730.
- [37] Fattorini, D., Regoli, F. Role of the chronic air pollution levels in the Covid-19 outbreak risk in Italy. *Environmental Pollution*, 2020, 114732.
- [38] Xu, K., Cui, K., Young, L. H., Hsieh, Y. K., Wang, Y. F., Zhang, J., & Wan, S. Impact of the COVID-19 event on air quality in central China. *Aerosol Air Qual Res* 20: 915–929. 2020.

- [39] Wu, X., Nethery, R. C., Sabath, B. M., Braun, D., & Dominici, F. Exposure to air pollution and COVID-19 mortality in the United States. *MedRxiv*. Preprint posted April, 2020, 7.
- [40] Chen, J., Scircle, A., Black, O., Cizdziel, J. V., Watson, N., Wevill, D., & Zhou, Y. On the use of multicopters for sampling and analysis of volatile organic compounds in the air by adsorption/thermal desorption GC-MS. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2018, 11.7: 835-842.
- [41] S.L. Trabue, J.C. Anhalt, J.A. Zahn. *Journal of Environmental Quality* 35 (2006) 1668.
- [42] G. P. Ayers et R. W. Gillet, *J. Atmos. Chem.*, 7 (1988) 177-188.
- [43] Yoshino, A., Nakashima, Y., Miyazaki, K., Kato, S., Suthawaree, J., Shimo, N., Matsunaga, S., Chatani, S., Apel, E., Greenberg, J., Guenther, A., Ueno, H., Sasaki, H., Hoshi, J., Yokota, H., Ishii, K., Kajii, Y., 2012. Air quality diagnosis from comprehensive observations of total OH reactivity and reactive trace species in urban central Tokyo. *Atmospheric Environment*, 2012, 49: 51-59.
- [44] Kumar, Anuj, and Ivan Viden. Volatile organic compounds: Sampling methods and their worldwide profile in ambient air. *Environmental monitoring and assessment*, 2007, 131.1-3: 301-321.
- [45] Serge Collet. Méthodes de mesure des composés organiques volatils à l'émission. Conférence "Entreprise et C.O.V.", May 1994, Colmar, France.
- [46] Ding Y. Volatile organic compound liquid recovery by the dead end gas separation membrane process: theory and process simulation. *Ind Eng Chem Res* 2019;58:5008–17.
- [47] Chang H-M. A thermodynamic review of cryogenic refrigeration cycles for liquefaction of natural gas. *Cryogenics* 2015; 72:127–47.
- [48] Sekiguchia, K., Morinaga, W., Sakamoto, K., Tamura, H., Yasui, F., Mehrjouei, M., Müller, S., Möller, D. Degradation of VOC gases in liquid phase by photocatalysis at the bubble interface. *Appl. Catal.* 2010, 97, 190-197.
- [49] Kuske, M., & Nicolas, J. Les pollutions dans l'air intérieur des bâtiments-Diagnostic-Incidences sur la santé.2000.
- [50] J. Tranchant, « Manuel pratique de chromatographie en-phase gazeuse », 4ème édition 1995.
- [51] Ayoko, Godwin A., and Hao Wang. "Volatile organic compounds in indoor environments." *Indoor Air Pollution*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2014. 69-107.
- [52] Walgraeve, C., Demeestere, K., Dewulf, J., Van Huffel, K., Van Langenhove, H., 2011. Diffusive sampling of 25 volatile organic compounds in indoor air: uptake rate determination and application in Flemish homes for the elderly. *Atmos. Environ.* 45 (32), 5828-5836.

- [53] KMOE, Annual Report of Ambient Air Quality in Korea, 2007, Korean Ministry of Environment (KMOE), 2008.
- [54] Pekey, B., Yılmaz, H., 2011. The use of diffusive sampling to monitor spatial trends of volatile organic compounds (VOCs) at an industrial city of Turkey. *Microchem. J.* 97, 213-219.
- [55] Bozkurt, Z., Üzmez, Ö.Ö., Döğeroğlu, T., Artun, G., Gaga, E.O., 2018. Atmospheric concentrations of SO₂, NO₂, ozone and VOCs in Düzce, Turkey using passive air samplers: sources, spatial and seasonal variations and health risk estimation. *Atmos. Pollut. Res.* 9, 1146–1156.
- [56] Yamada, E., Hosokawa, Y., Furuya, Y., Matsushita, K., Fuse, Y., 2004. Simple analysis of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere using diffusive samplers. *Anal. Sci.* 20, 107-112.
- [57] Bertoni, G; Tappa, R; Cecinato, A. Environmental Monitoring of Semi-Volatile Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Means of Diffusive Sampling Devices and GC-MS Analysis. *Chromatographia Suppl.* 2001, 53, S312-S316.
- [58] Dumanoglu, Y., Kara, M., Altiok, H., Odabasi, M., Elbir, T., Bayram, A., 2014. Spatial and seasonal variation and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in a heavily industrialized region. *Atmos. Environ.* 98, 168–178.
- [59] Mukerjee, S., Smith, L.A., Norris, G.A., Morandi, M.T., Gonzales, M., Noble, C.A., Neas, L.M., Ozkaynak, A.H., 2004. Field method comparison between diffusive air samplers and continuous monitors for VOCs and NO₂ in El Paso, Texas. *Air & Waste Manag. Assoc.* 54, 307-319.
- [60] M. P. Baya et P. A. Siscos, *Analyst*, 121 (1996) 303-307.
- [61] D. Kotzias et J. Hjørth, *Pollution Atmosphérique*, Numéro spécial 1992. 209-215.
- [62] Roukos, J., Riffault, V., Locoge, N., Plaisance, H., 2009. VOC in an urban and industrial harbor on the French North Sea coast during two contrasted meteorological situations. *Environ. Pollut.* 157, 3001–3009.
- [63] A. J. Metravalkar et A. M. Mohan Rao, *Chromatographia*. 22 (1986) 183- 193.
- [64] J. F. Walling, J. E. Bumgarner, D. J. Driscoll, C. M. Morris, A. E. Riley et L. H. Wright, *Atmos. Environ.*, 20 (1986) 51-62.
- [65] Arthur CL, Pawliszyn J (1990) *Anal Chem* 62:2145–2148.
- [66] Elke, K., Jermann, E., Begerow, J., & Dunemann, L. (1998). Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in indoor air at environmental levels using diffusive samplers in combination with headspace solid-phase microextraction and high-resolution gas chromatography–flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*, 826(2), 191-200.

- [67] Bertoni G, Tappa R, Allegrini I (2000) *Ann Chim* 90:249–263
- [68] Bates, M., Gonzalez-Flesca, N., Sokhi, R., & Cocheo, V. Ambient volatile organic compound monitoring by diffusive sampling. Compatibility of high uptake rate samplers with thermal desorption. *Analyst*, 1997, 122.12: 1481-1484.
- [69] Gallego, E., Roca, F. J., Perales, J. F., & Guardino, X. Comparative study of the adsorption performance of an active multi-sorbent bed tube (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Radiello® diffusive sampler for the analysis of VOCs. *Talanta*, 2011, 85.1: 662-672
- [70] Hie Gallego n, V. T. D., Lin, C., Thanh, V. C., Oanh, N. T. K., Thanh, B. X., Weng, C. E., & Rene, E. R. An overview of the development of vertical sampling technologies for ambient volatile organic compounds (VOCs). *J environ managm*, 2019, 247: 401-412.
- [71] Kim, S.J., Kwon, H.O., Lee, M.I., Seo, Y., Choi, S.D., 2019. Spatial and temporal variations of volatile organic compounds using passive air samplers in the multi-industrial city of Ulsan, Korea. *Environ. Sci. Pollut. R.* 26, 5831–5841.
- [72] Harman, G. "Sensor Technology Handbook. 1ar ed. Ed. Jon S. Wilson." (2005): 411-433.
- [73] Priscilla Brunetto, *Chromatographie en Phase Gazeuse GC / GC-MS*, 2007.
- [74] M. Rehwagen, U. Schlink, O. Herbarth, Seasonal cycle of VOCs in apartments, *Indoor Air*. 13 (2003) 283–291.
- [75] Hu, M.E.N.G., et al. "Thermal Desorption-Gas Chromatography or Gas Chromatography-Mass Spectrometry for Analysis of Semi-Volatile Compounds on Atmospheric Particulate Matters." *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 42.7 (2014): 931-936.
- [76] : MOKRANE, Ezzina. Application de trois méthodes d'extraction (Micro-Extraction en phase solide, Headspace et Purge & Trap) dans l'analyse de rejets de véhicules automobiles. 2002. PhD Thesis. Alger, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne. Faculte de chimie.
- [77] Tumbiolo, S., Gal, J. F., Maria, P. C., Laborde, P., & Teton, S. (2006). Échantillonnage rapide des BTEX dans l'air par SPME dans la ville de Nice et à l'aéroport Nice-Côte d'Azur. 2268-3798.
- [78] ABOU MRAD, Ninette. Développements méthodologiques pour l'échantillonnage et l'analyse des hydrocarbures dans les systèmes aquatiques : Application dans des expérimentations en conditions semi-contrôlées et dans le milieu environnemental. 2011. PhD Thesis. Bordeaux 1.
- [79] A. Boynard, A. Borbon, T. Leonardis, B. Barletta, S. Meinardi, D.R. Blake, et al., Spatial and seasonal variability of measured anthropogenic non-methane hydrocarbons in urban atmospheres: Implication on emission ratios, *Atmospheric Environment*. 82 (2014) 258–267.

- [80] V.M. Brown, D.R. Crump, N.T. Plant, I. Pengelly, Evaluation of the stability of a mixture of volatile organic compounds on sorbents for the determination of emissions from indoor materials and products using thermal desorption/gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*. 1350 (2014) 1–9.
- [81] K. Liu, J. Quan, Y. Mu, Q. Zhang, J. Liu, Y. Gao, et al., Aircraft measurements of BTEX compounds around Beijing city, *Atmospheric Environment*. 73 (2013) 11–15.
- [82] M. de Blas, M. Navazo, L. Alonso, N. Durana, J. Iza, Automatic on-line monitoring of atmospheric volatile organic compounds: Gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography– flame ionization detection as complementary systems, *Science of The Total Environment*. 409 (2011) 5459–5469.
- [83] O. Geiss, G. Giannopoulos, S. Tirendi, J. Barrero-Moreno, B.R. Larsen, D. Kotzias, The AIRMEX study - VOC measurements in public buildings and schools/kindergartens in eleven European cities: Statistical analysis of the data, *Atmospheric Environment*. 45 (2011) 3676–3684.
- [84] S.C. Sofuoglu, G. Aslan, F. Inal, A. Sofuoglu, An assessment of indoor air concentrations and health risks of volatile organic compounds in three primary schools, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 214 (2011) 36–46.
- [85] I.E. Galbally, R.W. Gillett, J.C. Powell, S.J. Lawson, S.T. Bentley, I.A. Weeks, Household wood heater usage and indoor leakage of BTEX in Launceston, Australia: a null result, *Atmospheric Environment*. 43 (2009) 2788–2795.
- [86] M. Rehwagen, U. Schlink, O. Herbarth, Seasonal cycle of VOCs in apartments, *Indoor*
- [87] LAN, Hangzhen; HARTONEN, Kari; RIEKKOLA, Marja-Liisa. Miniaturised air sampling techniques for analysis of volatile organic compounds in air. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 115873.
- [88] KOZIEL, Jacek A.; NOVAK, Inman. Sampling and sample-preparation strategies based on solid-phase microextraction for analysis of indoor air. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2002, 21.12: 840-850.

