Développement d'une méthodologie d'analyse de composés organiques volatils en traces pour la qualification de matériaux de construction

Jérôme Albert Roland Nicolle

▶ **To cite this version:**

Jérôme Albert Roland Nicolle. Développement d'une méthodologie d'analyse de composés organiques volatils en traces pour la qualification de matériaux de construction. Chimie. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2009. Français. NNT : . tel-00401405

HAL Id: tel-00401405
https://theses.hal.science/tel-00401405

Submitted on 3 Jul 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° attribué par la bibliothèque

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET DE LEURS APPLICATIONS

PAR

Jérôme NICOLLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENT

DEVELOPPEMENT D'UNE METHODOLOGIE D'ANALYSE DE COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS EN TRACES POUR LA QUALIFICATION DE MATERIAUX DE CONSTRUCTION

Soutenue le 13 MARS 2009

Après avis de :

H. PLAISANCE	Professeur Ecole des Mines de Douai	**Rapporteur**
P. BLONDEAU	Maître de conférences Université de La Rochelle	**Rapporteur**

Devant la commission d'examen formée de :

M. POTIN-GAUTIER	Professeur Université de Pau et des Pays de l'Adour	**Présidente de la commission**
V. DESAUZIERS	Maître assistant - HDR Ecole des Mines d'Alès	**Directeur de thèse**
J.L. FANLO	Professeur Ecole des Mines d'Alès	
O. RAMALHO	Ingénieur de recherche Centre Scientifique et Technique du Bâtiment	

LABORATOIRE GENIE DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL
ECOLE DES MINES D'ALES

REMERCIEMENTS

Je remercie le Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel (LGEI) de l'Ecole des Mines d'Alès et le Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour pour m'avoir permis de réaliser ces travaux de thèse. Je remercie également l'ADEME et le Conseil Régional d'Aquitaine pour leur soutien financier à la réalisation de ce projet de recherche.

Je remercie également Monsieur le professeur Hervé Plaisance et Monsieur Patrice Blondeau, maitre de conférence, d'avoir tous deux, accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse.

Je remercie également Madame le professeur Martine Potin-Gautier pour toutes ses remarques et suggestions depuis mon DEA, Monsieur le professeur Jean-Louis Fanlo pour son accueil au sein l'Equipe Odeur et COV du LGEI, Monsieur Olivier Ramalho pour aide et son accueil au Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, mais aussi d'avoir tous accepté d'être présents lors de la soutenance de cette thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement Valérie Desauziers, directrice de cette thèse, et Pierre Mocho, co-directeur, pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée, leurs conseils et leur disponibilité.

Un grand merci à tous mes collègues de l'EMA à Pau, sans exception.

Je remercie également toute l'équipe des doctorants de l'EMA, de l'IPREM, de bio avec qui nous nous sommes soutenus pendant ces 3 années et quelques mois …

Merci à toute ma famille de leur soutien et de leur intérêt à mes travaux de recherche avec une mention très spéciale à mes parents sans qui je n'aurais jamais eu la possibilité de réaliser tout ce travail et surtout la dernière ligne droite … Et enfin, une mention spéciale aux Castors qui sont toujours les plus forts. Place maintenant aux travaux de cette thèse qui je l'espère, permettront de faire avancer les choses.

TABLES DES ABREVIATIONS

OQAI: Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur

CSTB: Centre Scientifique et Technique du Bâtiment

ADEME: Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

AFSSET: Agence Française pour la Sécurité Sanitaire Environnement et Travail

COV: Composé Organique Volatil

SPME: Micro Extraction sur Phase Solide

PDMS: PolyDiMéthyl Siloxane

Car: Carboxen

FLEC®: Field and Laboratory Emission Cell

PRQA: Plan Régional de la Qualité de l'Air

PPA: Plans de Protections de l'Atmosphère

PDU: Plan de Déplacement Urbain

LHVP: Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris

IPSN: Institut de Physique et de Sécurité Nucléaire

SBS: Sick Building Syndrom

IRDES: Institut de Recherche et Documentation en Economie de la Santé

ISAAC: International Study of Asthma and Allergies in Childhood

ECRH: European Community Respiratory Health Survey

EGEA: Epidemiological Study on the Genetics and Environment of Asthma

OMS: Organisation Mondiale pour la Santé

SVOC: Composés Organiques semi-Volatils

BCP: Biphényles Polychlorés

HAP: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

INERIS: Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

OEHHA: Office of Environmental Health Hazard Assessment

VLE: Valeur Limite d'Exposition

VLEP: Valeur Limite d'Exposition Professionnelle

VME: Valeur Moyenne d'Exposition

VGAI: Valeur Guide de qualité de l'Air Intérieur

BTEX: Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes

PVC: PolyChlorure de Vinyle

ECA: European Collaborative Action

PNSE: Plan National Santé Environnement

PNSE2: Plan National Santé Environnement n°2

JRC: Joint Research Center

AgBB: Ausschus zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten

DIBt: Deutsche Institut für Bautechnik

CEN: Comité Européen de Normalisation

ISO: International Standardization Organization

2,4-DNPH: 2,4-DiNitroPhénylHydrazine

HPLC: Chromatographie Liquide Haute Performance

AFNOR: Association Française de Normalisation

SER: Specific Emission Rate

GC: Chromatographie Gazeuse

MS: Spectroscopie de Masse

FID: Détecteur à Ionisation de Flamme

STE: Sorptive Tape Extraction

DVB: Di VinylBenzène

RSD: Relative Standard Deviation

RH: Humidité Relative

SIM: Single Ion Monitoring

TCOV: COV Totaux

ppb: partie par billion

ppm: partie par million

LGEI: Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel

EI: Impact Electronique

RDM: Régulateur de Débit Massique

TABLE DES SYMBOLES

F: flux unidirectionnel

dX: volume élémentaire

D_g: coefficient de diffusion du composé étudié

$\frac{dC}{dX}$: gradient de concentration

$\frac{dC}{dt}$: vitesse d'accumulation

A: surface du volume élémentaire

$\frac{dn}{dt}$: vitesse d'adsorption

n: quantité adsorbée

S: section interne

t: temps d'échantillonnage

L: longueur de l'échantillonneur passif

C: concentration dans l'air

C_{sorb}: concentration au voisinage de la surface de l'adsorbant

D: débit d'échantillonnage

T: température

M: masse molaire

P: pression

h: hauteur du corps diffusif

r: épaisseur du corps diffusif

r_d: rayon de diffusion

v_{air}: vitesse de l'air

C_a: concentration initiale du composé dans l'échantillon d'air

L: longueur de la fibre

l: épaisseur de la zone de diffusion

Z: distance entrée l'entrée de l'échantillonneur et la surface adsorbante

●: vanne trois voies

: vanne de fin de réglage/ fuites

: robinet « ouvert/fermé »

C1, C2: chambre d'homogénéisation

F1, F2, F3, F4: débitmètre massique

C_i^t: concentration gazeuse théorique en composé i

$u(C_i^t)$: incertitude type sur la concentration théorique générée

C_i^p: concentration en composé i obtenu par l'intermédiaire de l'étalonnage

$u(C_i^p)$: incertitude type sur la concentration en composé i obtenu par l'intermédiaire de l'étalonnage

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE *13*

Chapitre I

QUALITE DE L'AIR INTERIEUR ET IMPACT DES MATERIAUX DE CONSTRUCTION *17*

I QUALITE DE L'AIR *24*

I.1 La qualité de l'air ambiant **24**

I.2 La qualité de l'air intérieur et les effets sanitaires associés **25**

I.2.1 Le syndrome des bâtiments malsains 26

I.2.2 L'asthme et les allergies 27

II LES CONTAMINANTS DE L'AIR INTERIEUR *28*

II.1 Polluants radioactifs **29**

II.2 Polluants biologiques **29**

II.3 Polluants particulaires **30**

II.3.1 Fibres 30

II.3.2 Les particules 30

II.3.3 Les nanoparticules 31

II.4 Les polluants gazeux inorganiques **32**

II.4.1 Le monoxyde de carbone 32

II.4.2 Les oxydes d'azote 32

II.4.3 L'ozone 33

II.5 Les polluants gazeux organiques **33**

II.5.1 Les composés organiques semi-volatils 33

II.5.2 Les composés organiques volatils 34

III SOURCES DES COV *36*

III.1 L'air extérieur **38**

III.2 L'activité humaine **39**

III.3 Les matériaux de construction **39**

III.3.1 Les taux d'émission des matériaux de construction 40

III.3.2 Modification des émissions de COV à la surface des matériaux 42

III.4 Conclusion **44**

IV CONTROLE DES EMISSIONS DES MATERIAUX *44*

IV.1 Etiquetage des matériaux de construction **44**

IV.2 Méthodologie d'analyse des matériaux de construction **46**

IV.2.1 Le protocole ECA [68] 46

IV.2.1.1 Contexte 46

IV.2.1.2 Schéma de principe du protocole ECA 48

IV.2.2 Présentation du protocole AgBB [79] 48

IV.2.2.1 Contexte 48

IV.2.2.2 Schéma de principe du protocole AgBB 49

IV.2.3 Comparaison des protocoles ECA et AgBB 50

IV.2.4 Le protocole AFSSET [79] 51

V Normes d'essais relatives à l'analyse de l'air intérieur *52*

V.1 Les principales normes de la série ISO 16 000 ..... **52**

V.2 Méthode de dosage des COV **56**

VI Les alternatives d'échantillonnage *58*

VI.1 Echantillonnage en mode dynamique en microchambre **58**

VI.2 L'échantillonnage en mode passif **59**

VI.2.1 Echantillonnage par bande absorbante 59

VI.2.2 Echantillonnage à flux passif 60

VI.3 L'échantillonnage passif via la microextraction sur phase solide **61**

VI.3.1 La microextraction sur phase solide 62

VI.3.2 Phases stationnaires 62

VI.3.3 Analyse quantitative 64

VI.3.3.1 Prélèvement ponctuel hors-équilibre 64

VI.3.3.2 Prélèvement ponctuel à l'équilibre 66

VI.3.3.3 Prélèvement moyen 67

IV Conclusion *69*

REFERENCES *70*

Chapitre II

MISE EN PLACE DES CONDITIONS OPERATOIRES *81*

I COV étudiés *87*

I.1 Choix des COV modèles **87**

I.2 Vérifications préliminaires **89**

II Systèmes chromatographiques *89*

II.1 GC-MS **90**

II.2 GC-FID **90**

II.3 Séparation chromatographique **90**

III Génération de gaz étalon *92*

III.1 Systèmes existants **92**

III.1.1 Méthodes statiques 92

III.1.2 Méthodes dynamiques 92

III.1.2.1 La perméation 93

III.1.2.2 La diffusion 94

III.1.2.3 L'injection liquide 94

III.1.3. Systèmes de génération de gaz étalon de référence 94

III.1.3.1 Injection liquide par pousse-seringue 94

III.1.3.2 Injection liquide par débitmètre massique 95

III.1.3.3 Nouveau système de génération de gaz étalon 97

III.2 Validation du générateur de gaz étalons **99**

III.2.1 Procédure de validation 99

III.2.2 Validation du système de génération de gaz étalon 100

III.2.3 Reproductibilité et répétabilité de la génération de gaz étalon 102

III.2.4 Validation pour six COV modèles 103

IV Couplage FLEC®-SPME *104*

IV.1 Description du couplage FLEC®-SPME **104**

IV.2 Contrôle du couplage FLEC®-SPME **105**

V Conclusion *108*

REFERENCES *109*

Chapitre III

DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE DE MICRO EXTRACTION SUR PHASE SOLIDE POUR UN ECHANTILLONNAGE SIMPLE ET RAPIDE DES COV EMIS PAR LES MATERIAUX DE CONSTRUCTION *113*

Chapitre IV

EVALUATION DU COUPLAGE FLEC®-SPME POUR LA CARACTERISATION DE REVETEMENTS DE SOLS *121*

Chapitre V

DETERMINATION DES SOURCES DE COV PROVENANT DES MATERIAUX DANS UN NOUVEL IMMEUBLE DE BUREAUX..... 137

CONCLUSION GENERALE..... 157

ANNEXE..... 161

INTRODUCTION GENERALE

La problématique de la qualité de l'air intérieur est aujourd'hui reconnue comme une question de santé publique, notamment avec la création de l'Observatoire de la qualité de l'air intérieur (OQAI) en juillet 2001, coordonné par le CSTB (Centre Scientifique et Technique du Bâtiment) en partenariat avec l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie). Cet observatoire permet de collecter des données sur l'air intérieur pour en accroitre les connaissances. De plus, une collaboration entre l'AFSSET (Agence pour la Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail) et le CSTB a permis de proposer des valeurs guides de qualité d'air intérieur pour des polluants à traiter en priorité.

Des recommandations ont été émises afin de développer, dans un contexte normatif, des stratégies d'échantillonnage et de mesure adaptées pour vérifier le respect de ces valeurs guides de qualité d'air dans différents environnements intérieurs. Parmi les principaux facteurs encadrés par ces valeurs guides figurent les composés organiques volatils (COV).

Ainsi, une manière de maitriser ou d'améliorer la qualité de l'air est d'effectuer un contrôle des sources de pollution. En effet, les COV peuvent être émis par des parfums d'ambiance, des produits de nettoyage, du mobilier et des matériaux de construction (colles, vernis, peintures…). « L'étiquetage obligatoire des produits de construction et de décoration notamment sur les émissions en polluants volatils sera effectif en 2010 pour les produits au contact direct de l'air intérieur et en 2012 pour les autres produits » prend tout son sens dans l'énoncé sur la qualité de l'air du deuxième Plan National Santé Environnement.

Dans un souci d'harmonisation avec les méthodes européennes d'évaluation, une procédure de qualification des produits de construction sur la base de leurs émissions de COV et de formaldéhyde et de critères sanitaires a été adoptée en octobre 2006, par l'AFSSET.

Le problème majeur de l'analyse des COV relargués est que leur concentration à mesurer est de l'ordre de quelques $\mu g.m^{-3}$. Elle nécessite donc le recours à une technique de préconcentration de l'échantillon avant son analyse. La méthode actuellement utilisée pour l'évaluation des matériaux neufs est longue (essai sur 28 jours) et l'analyse en chromatographie en phase gazeuse requiert un appareillage de désorption thermique spécifique et donc coûteux.

Dans ce contexte, une technique de prélèvement alternative comme la microextraction sur phase solide (SPME) a été envisagée puisque son principe repose sur l'échantillonnage passif des molécules d'intérêt sur une fibre d'adsorbant. Comme tous les échantillonneurs passifs, la SPME présente l'avantage de ne pas être bruyante, ni encombrante, d'être facile à mettre en œuvre et de ne pas nécessiter d'alimentation électrique. En outre, les temps de prélèvement peuvent être courts, ce qui permettrait une évaluation rapide de la qualité des matériaux en comparaison du test actuellement appliqué. De plus, en raison de ces faibles dimensions, la SPME ne nécessite pas d'appareillage particulier lors de la désorption des molécules puisqu'elle s'effectue directement dans l'injecteur du chromatographe.

Lors de travaux réalisés à l'Ecole des Mines d'Alès, les performances de la SPME pour la mesure ponctuelle de COV en traces dans l'air ont montré que la fibre PDMS/Car (PolyDiMéthylSiloxane-Carboxen) permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre du $\mu g.m^{-3}$. L'inconvénient est que, pour cette fibre, des phénomènes de compétition d'adsorption sont observés. Ceci impose de définir les conditions de co-adsorption des composés qui permettront de réaliser une analyse quantitative juste quelle que soit la composition qualitative et quantitative de l'échantillon gazeux.

Une démarche adoptée dans ce but est de se placer dans des conditions d'extraction « hors équilibre » en appliquant des temps d'échantillonnage courts (quelques minutes). L'avantage de cette méthode est que l'analyste peut choisir le temps d'extraction approprié à la gamme de concentrations qu'il souhaite mesurer. Pour capter les émissions de COV des matériaux de construction, un couplage avec une cellule d'émission a été envisagé. Cette cellule est utilisée dans le cadre des analyses normalisées de COV émis par les matériaux. Sa conformation particulière de cette cellule permet, moyennant quelques modifications, de placer une fibre SPME dans le faible volume formé entre le matériau et l'intérieur de la cellule.

Le chapitre I présente les caractéristiques de l'air intérieur, les réglementations et les méthodes d'analyses appliquées à la détermination des COV émis par les matériaux de construction. Il met en évidence le potentiel de la microextraction sur phase solide, ainsi que l'intérêt de développer une analyse quantitative « hors équilibre ». Les conditions opératoires, déterminées dans le chapitre II ont permis d'étudier la mise place de la méthode basée sur le couplage FLEC®-SPME développé dans le chapitre III. La faisabilité de la nouvelle méthodologie a ensuite été évaluée sur des échantillons de matériaux afin d'optimiser le protocole. Le chapitre IV montre aussi la possibilité de la SPME de déterminer dès un test d'émission à 3 jours, les COV classés composés d'intérêt. Enfin, le chapitre V montre que cette nouvelle méthodologie peut être utilisée afin de déterminer les sources d'émission dans un bâtiment neuf et de les hiérarchiser.

Chapitre I

QUALITE DE L'AIR INTERIEUR ET IMPACT DES MATERIAUX DE CONSTRUCTION

QUALITE DE L'AIR INTERIEUR ET IMPACT DES MATERIAUX DE CONSTRUCTION

I QUALITE DE L'AIR 24

I.1 La qualité de l'air ambiant 24

I.2 La qualité de l'air intérieur et les effets sanitaires associés 25
I.2.1 Le syndrome des bâtiments malsains 26
I.2.2 L'asthme et les allergies 27

II LES CONTAMINANTS DE L'AIR INTERIEUR 28

II.1 Polluants radioactifs 29

II.2 Polluants biologiques 29

II.3 Polluants particulaires 30
II.3.1 Fibres 30
II.3.2 Les particules 30
II.3.3 Les nanoparticules 31

II.4 Les polluants gazeux inorganiques 32
II.4.1 Le monoxyde de carbone 32
II.4.2 Les oxydes d'azote 32
II.4.3 L'ozone 33

II.5 Les polluants gazeux organiques 33
II.5.1 Les composés organiques semi-volatils 33
II.5.2 Les composés organiques volatils 34

III SOURCES DES COV 36

III.1 L'air extérieur 38

III.2 L'activité humaine 39

III.3 Les matériaux de construction 39
III.3.1 Les taux d'émission des matériaux de construction 40
III.3.2 Modification des émissions de COV à la surface des matériaux 42

III.4 Conclusion 44

IV CONTROLE DES EMISSIONS DES MATERIAUX 44

IV.1 Etiquetage des matériaux de construction 44

IV.2 Méthodologie d'analyse des matériaux de construction 46
IV.2.1 Le protocole ECA [68] 46
IV.2.1.1 Contexte 46
IV.2.1.2 Schéma de principe du protocole ECA 48
IV.2.2 Présentation du protocole AgBB [79] 48
IV.2.2.1 Contexte 48
IV.2.2.2 Schéma de principe du protocole AgBB 49
IV.2.3 Comparaison des protocoles ECA et AgBB 50
IV.2.4 Le protocole AFSSET [79] 51

V Normes d'essais relatives à l'analyse de l'air intérieur 52

V.1 Les principales normes de la série ISO 16 000 52

V.2 Méthode de dosage des COV 56

VI Les alternatives d'échantillonnage 58

VI.1 Echantillonnage en mode dynamique en microchambre 58

VI.2 L'échantillonnage en mode passif 59

VI.2.1 Echantillonnage par bande absorbante 59

VI.2.2 Echantillonnage à flux passif 60

VI.3 L'échantillonnage passif via la microextraction sur phase solide 61

VI.3.1 La microextraction sur phase solide 62

VI.3.2 Phases stationnaires 62

VI.3.3 Analyse quantitative 64

VI.3.3.1 Prélèvement ponctuel hors-équilibre 64

VI.3.3.2 Prélèvement ponctuel à l'équilibre 66

VI.3.3.3 Prélèvement moyen 67

IV Conclusion 69

REFERENCES 70

Table des illustrations

Figures

FIGURE 1 SCHEMA DES SOURCES DE POLLUANTS DANS L'ENVIRONNEMENT INTERIEUR 28
FIGURE 2 COMPARAISON DE LA SOMME DES TAUX D'EMISSION DES COV/SVOC DE COMPOSANTS SEULS ET DANS UNE STRUCTURE COMPLETE [69] 43
FIGURE 3 SCHEMA DE PRINCIPE DU PROTOCOLE ECA [79] 48
FIGURE 4 SCHEMA DE PRINCIPE DU PROTOCOLE AGBB (2003/2005) [79] 49
FIGURE 5 SCHEMA DE PRINCIPE DU PROTOCOLE AFSSET [81] 51
FIGURE 6 PHOTO D'UNE CHAMBRE D'ESSAI D'EMISSION [82] 55
FIGURE 7 ECHANTILLONNAGE PAR LA CELLULE FLEC® 56
FIGURE 8 PHOTO DU DISPOSITIF D'UNE MICROCHAMBRE [83] 58
FIGURE 9 ECHANTILLONNAGE PAR BANDE ABSORBANTE (OU STE) DE COV 60
FIGURE 10 ECHANTILLONNAGE A FLUX PASSIF (PFS) DE COV [90] 61
FIGURE 11 DISPOSITIF SPME [95] 62
FIGURE 12 SCHEMA DE FIBRE SPME UTILISEE POUR DES PRELEVEMENTS PONCTUELS [100] 64
FIGURE 13 EVOLUTION DE LA QUANTITE N ADSORBEE EN FONCTION DU PRODUIT « *CXT* » 65
FIGURE 14 SCHEMA D'UNE FIBRE SPME UTILISEE POUR DES PRELEVEMENTS MOYENS [97] 67
FIGURE 15 SYSTEME UTILISE POUR L'ECHANTILLONNAGE MOYEN D'AIR AMBIANT 68

Tableaux

TABLEAU 1 BUDGET « ESPACE-TEMPS » DES FRANCILIENS [3] 25
TABLEAU 2 CLASSIFICATION DES COMPOSES ORGANIQUES [22] 33
TABLEAU 3 EFFETS PRINCIPAUX SUR LA SANTE DES COV PRESENTS DANS L'AIR INTERIEUR 35
TABLEAU 4 SOURCES PRINCIPALES DES COV PRESENTS DANS L'AIR INTERIEUR 37
TABLEAU 5 COMPARAISON ENTRE AIR INTERIEUR ET EXTERIEUR 38
TABLEAU 6 FACTEURS D'EMISSION MINIMUM ET MAXIMUM DE COV PAR DES MATERIAUX DE CONSTRUCTION ($\mu g.m^{-2}.h^{-1}$) [64, 65] 40
TABLEAU 7 FACTEURS D'EMISSION MINIMUM ET MAXIMUM DE COV PAR DES MATERIAUX DE CONSTRUCTION ($\mu g.m^{-2}.h^{-1}$) [66] ... 40
TABLEAU 8 FACTEURS D'EMISSION MINIMUM ET MAXIMUM DE COV EMIS PAR DES MATERIAUX DE CONSTRUCTION ($\mu g.m^{-2}.h^{-1}$) [66] 41
TABLEAU 9 COMPARAISON DES PROTOCOLES ECA ET AGBB (AFSSET) 50
TABLEAU 10 PROPRIETES DES PRINCIPALES FIBRES SPME [97] 63
TABLEAU 11 CARACTERISTIQUES DU CORPS DIFFUSIF 68

QUALITE DE L'AIR INTERIEUR ET IMPACT DES MATERIAUX DE CONSTRUCTION

De nombreuses recherches menées sur l'air intérieur ont montré la complexité des matrices en présence et des interactions entre les différents polluants, qu'ils soient radioactifs, biologiques, particulaires ou gazeux. Parmi les contaminants gazeux pris en compte pour l'évaluation de la qualité de l'air intérieur des bâtiments, les composés organiques volatils (COV) sont particulièrement surveillés en raison de leurs nombreuses sources possibles, de leurs interactions d'une part entre eux et d'autre part avec les surfaces des matériaux. Les effets sur la santé dus à la présence de nombreux COV en traces dans l'environnement ne sont pas encore évalués. Evalué seul, un COV à l'état de trace a généralement peu d'impact sur la santé des habitants, mais c'est surtout l'effet de synergie entre différents COV qui doit être pris en compte. Malgré la reconnaissance de cette pollution, souvent plus importante qu'à l'extérieur, aucune réglementation n'est encore établie faute de connaissances précises sur ce sujet. Des études sont en cours pour identifier ces polluants, les quantifier et en déterminer leurs effets sur la santé.

I QUALITE DE L'AIR

I.1 La qualité de l'air ambiant

La qualité de l'air ambiant fait l'objet de réglementations qui découlent de directives européennes fixant des objectifs de qualité ou des concentrations à ne pas dépasser pour un certain nombre de polluants atmosphériques [1].

En France, la nécessité de renforcer la surveillance et la prévention de la pollution de l'air a conduit le parlement à voter la Loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'Energie du 30 décembre 1996 (LAURE - loi n° 96 – 1236), aujourd'hui incorporée dans le Code de l'environnement avec 18 décrets en application (art. L. 220-1 à L. 226-11)[2].

Par ailleurs, la lecture du texte indique une orientation pour une conception et une mise en œuvre régionales des mesures d'amélioration de la qualité de l'air suivant le principe "penser globalement, agir localement". La loi rend obligatoire :

- la surveillance de la qualité de l'air au niveau local avec l'assurance de l'État
- la définition d'objectifs de qualité
- l'information du public.

Depuis le 1er janvier 2000, la surveillance porte sur l'ensemble du territoire national. Une information du public, dont l'État est le garant, doit être réalisée périodiquement et une alerte doit être déclenchée en cas de dépassement de seuil.

La loi prescrit l'élaboration d'un Plan Régional de la Qualité de l'Air (PRQA), de Plans de Protection de l'Atmosphère (PPA) et pour les agglomérations de plus de 100000 habitants d'un Plan de Déplacement Urbain (PDU) [2].

Cette loi instaure aussi une procédure d'alerte, gérée par le Préfet. Celui-ci doit informer le public et prendre des mesures d'urgence en cas de dépassement de seuil (restriction des activités polluantes, notamment de la circulation automobile). Elle intègre les principes de pollution et de nuisance dans le cadre de l'urbanisme et dans les études d'impact relatives aux projets d'équipement. Enfin, elle définit des mesures techniques nationales pour réduire la consommation d'énergie et limiter les sources d'émission, instaure des dispositions financières et fiscales (incitation à l'achat de véhicules électriques, GPL ou GNV, équipement de dispositifs de dépollution sur les flottes de bus).

Cette loi a permis à bon nombre d'agglomérations de mettre des moyens en place pour permettre une surveillance continue de la qualité de l'air. En effet, le milieu urbain présente la particularité de concentrer sur un espace réduit à la fois les activités, les consommations d'énergie, les émissions polluantes et les populations exposées, entrainant une amplification des effets d'un point de vue sanitaire. La corrélation entre la physico-chimie et la toxicologie a permis une meilleure connaissance de la qualité globale de l'air et des effets sanitaires des polluants, mettant en évidence l'influence de la dose reçue sur ces effets. L'exposition aux polluants se traduit donc non-seulement en termes de niveaux de pollution, mais aussi en durée, exprimé sous forme de budget « espace-temps » des personnes [3]. Ces expositions sont très différentes d'un individu à un autre puisque liées aux activités exercées (profession, loisirs), aux choix de modes de vie (tabagisme, modes de chauffage, transports utilisés), mais aussi à l'habitat (maison, lieu de travail). Des études menées par le Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP) et par le laboratoire d'épidémiologie de l'Institut de Physique et de Sécurité Nucléaire (IPSN) ont permis de déterminer le budget « espace-temps » des Franciliens (Tableau 1).

Tableau 1 Budget « espace-temps » des Franciliens [3]

Etude LHVP

Lieux d'exposition	Durée (h)
Habitat domestique	13 h
Locaux de travail	8 h
Transports	2 h
Extérieur	1 h
Total	24 h

Etude IPSN

Lieux d'exposition	Durée d'exposition (h, min)		
	Jeunes 15-17 ans	Actifs 18-64 ans	Toute la population
Intérieur	21 h 46	21 h 50	21 h 50
Transports	0 h 42	1 h 10	1 h 00
Extérieur	1 h 32	1 h 00	1 h 10
Total	24 h	24 h	24 h

Il est ainsi montré que des citadins peuvent passer plus de 90 % de leur temps dans des atmosphères intérieures. Ceci indique, du fait de notre exposition permanente au milieu atmosphérique, qu'il est important de prendre en considération aussi bien la qualité de l'air intérieur que celle de l'air extérieur et d'en étudier la dégradation et les effets sanitaires.

I.2 La qualité de l'air intérieur et les effets sanitaires associés

La qualité de l'air intérieur se caractérise par un mélange de différents polluants dont les effets sur le confort et la santé peuvent être de nature et de gravités différentes,

avec une distinction compliquée entre inconfort et pathologie. Il est souvent difficile de distinguer parmi les polluants présents celui ou ceux responsables des effets sur la santé. Par ailleurs, il faut faire une distinction entre les effets aigus et chroniques, les effets à court terme et à long terme.

Les effets aigus sont des effets d'apparition brusque et d'évolution rapide tels que céphalées, nausées, irritations des muqueuses, jusqu'à l'intoxication sévère provoquée par le monoxyde de carbone par exemple. Les effets chroniques correspondent à des manifestations cliniques persistantes se développant lentement. Des manifestations aiguës épisodiques telles que les crises d'asthme peuvent survenir sur un fond chronique. Les effets à court terme de ces problèmes chroniques ou aigus qui surviennent après différents temps de latence, comptent parmi eux : le syndrome des bâtiments malsains (Sick Building Syndrome ou SBS), les maladies infectieuses et les manifestations allergiques. Les effets à long terme sont eux aussi diversifiés, il s'agit de bronchites chroniques, d'asthme, de cancers ou encore de développement à une sensibilisation allergique.

I.2.1 Le syndrome des bâtiments malsains

Le concept du SBS est apparu au début des années 80 suite à l'observation de symptômes non spécifiques en lien avec l'occupation temporaire d'immeubles de bureau sans que des causes précises puissent être identifiées.

La définition proposée pour ce syndrome est la suivante : ensemble de symptômes respiratoires, oculaires, cutanés et sensoriels apparaissant chez les sujets travaillant en atmosphère climatisée plusieurs heures par jour, sans critères vraiment objectifs [4]. On parle de symptômes ou de maladies liés aux bâtiments [5]. Les signes cliniques se traduisent par des rhinites, sécheresse et larmoiements des yeux, rougeurs, démangeaisons cutanées, impression de mauvaise odeur, céphalées, asthénie… et une sensation d'inconfort. En raison du rythme de travail, ces troubles apparaissent dans la semaine et disparaissent en fin de semaine, s'agissant d'affections bénignes.

Les facteurs expliquant ces troubles sont multiples, il s'agit de facteurs physiques, chimiques, biologiques et probablement aussi de facteurs psychologiques (sensation d'oppression et d'enfermement dans des locaux hermétiques). De nombreux polluants peuvent ainsi être mis en cause tels que la fumée de tabac, le formaldéhyde, les COV, les

toxines des microorganismes mais aussi des paramètres de confort tels que les variations de température, un air trop sec, l'éclairage, le bruit [6].

I.2.2 L'asthme et les allergies

Selon une enquête de l'Institut de Recherche et Documentation en Economie de la Santé (IRDES) la prévalence de l'asthme en France est de 5,8 % en 1998 [7]. L'asthme est une des affections le plus souvent corrélée à la qualité de l'air intérieur. Ainsi, de nombreuses études analysent la relation entre genèse ou exacerbation de l'asthme et exposition aux polluants allergéniques d'origine biologique de l'environnement intérieur. Par ailleurs, les auteurs s'intéressent de plus en plus aux polluants chimiques (NOx, O_3, SO_2 et COV dont les aldéhydes comme le formaldéhyde), ayant une potentialité allergisante. Il apparaît nécessaire de parfaire la connaissance des risques encourus dans le cadre de la relation « polluants chimiques intérieurs, asthme et allergies ».

Parmi les études épidémiologiques étiologiques sur la relation entre environnement domestique et affections allergiques et respiratoires menées ces dernières années, de grandes enquêtes multicentriques, nationales et internationales ont été recensées telles que les enquêtes International Study of Asthma and Allergies in Childhood (ISAAC), European Community Respiratory Health Survey (ECRHS) ou encore Epidemiological Study on the Genetics and Environment of Asthma (EGEA). Elles correspondent à différents types d'études : enquêtes de cohortes prospectives, enquêtes transversales et études cas-témoins [8]. En France aussi des études ont été consacrées au développement de l'asthme [9]. Par exemple en Île-de-France, une cohorte d'enfants est suivie par un laboratoire de la Faculté de Pharmacie de l'Université Paris V, à la demande de la Mairie de Paris [10].

Les effets sanitaires associés à la qualité de l'air intérieur sont donc relativement bien connus même si les mécanismes ne sont pas toujours bien définis. En revanche les risques sanitaires ont été récemment évalués. Ainsi, une campagne nationale de mesures de l'Observatoire pour l'OQAI dans les logements a été diligentée pour permettre d'apporter des résultats utiles à l'évaluation de l'exposition de la population française à ces polluants [11]. Cependant cette démarche d'évaluation des risques reste encore limitée par le manque d'informations disponibles. En fait, les liens entre les effets sanitaires et l'exposition à certains polluants de l'air intérieur sont parfois mal connus, il

est alors nécessaire de faire appel à l'investigation épidémiologique, malgré la difficulté de mise en place, pour compléter l'information.

II LES CONTAMINANTS DE L'AIR INTERIEUR

Les études préalables sur la qualité de l'air intérieur reprises dans les conclusions formulées par l'OQAI ont permis de déterminer trois grandes catégories de contaminants de l'air intérieur dont les sources peuvent être multiples (Figure 1) :

- les contaminants issus du rayonnement ionisant (radon) et non-ionisant (champs électromagnétiques à très basse fréquence).

- les contaminants biologiques : allergènes respiratoires d'origine biologique (provenant d'acariens, des animaux domestiques et des blattes), bactéries, moisissures.

- les contaminants physico-chimiques : produits de combustion (particules, CO et NO_2), fibres, fumée de tabac dans l'environnement, formaldéhyde et COV.

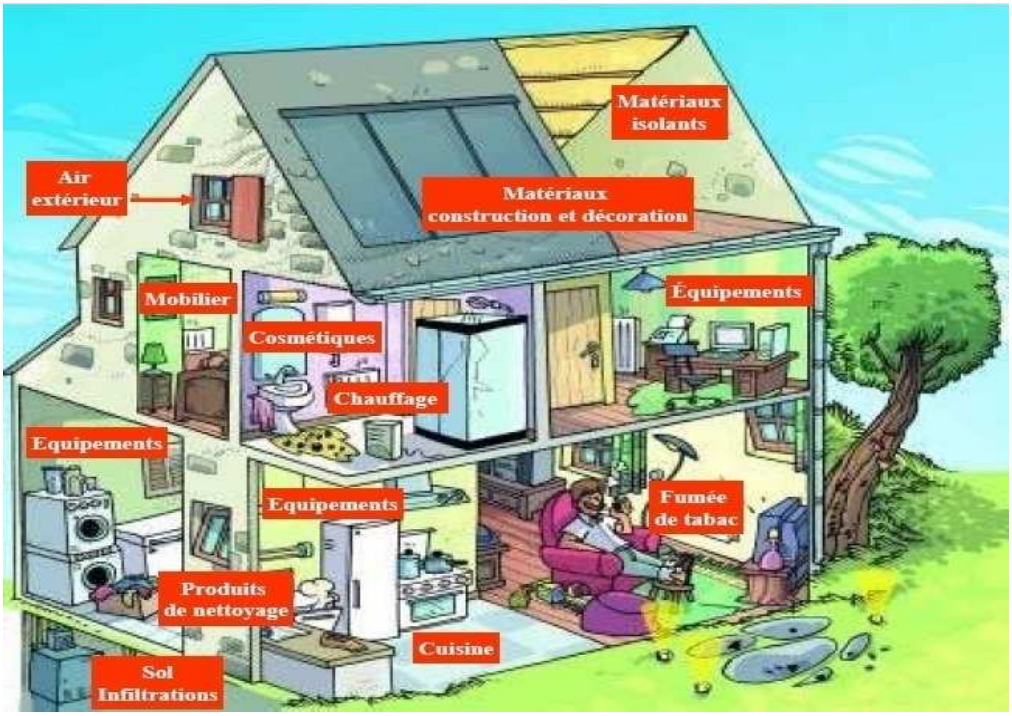


Figure 1 Schéma des sources de polluants dans l'environnement intérieur [114]

II.1 Polluants radioactifs

Le principal polluant radioactif de l'air intérieur est le radon. Il s'agit d'un gaz provenant de la dégradation de l'uranium et du radium présents dans la croûte terrestre. Le radon pouvant diffuser du sol et de l'eau vers l'air, il peut alors se retrouver à des concentrations plus élevées à l'intérieur des bâtiments qu'à l'extérieur. Les composés solides du radon sont alors inhalés avec l'air respiré et se déposent dans le poumon. Le radon constitue la part la plus importante de l'exposition aux rayonnements naturels reçus par l'homme, en France, de même que dans le monde. Le nombre annuel de décès par cancer du poumon qui serait attribuable à l'exposition domestique au radon en France métropolitaine varie entre 1 200 à 2 900 en fonction des relations exposition-réponse utilisées [12].

La réglementation sur les seuils de radon est donnée par l'Arrêté du 22 juillet 2004 [12].

II.2 Polluants biologiques

Les allergènes respiratoires biologiques proviennent principalement des acariens, blattes (déjections et carapace principalement), des animaux domestiques (les 2/3 provenant du chat), mais aussi des moisissures avec l'élaboration de substances telles que les mycotoxines, les composés organiques volatils ou bien encore les éléments constitutifs des parois de leurs spores et de leur mycélium (β(1,3)glucans) [11].

Ces catégories d'allergènes peuvent provoquer chez des individus dits atopiques : le développement d'anticorps appelés immunoglobulines E, provoquant une hypersensibilité spécifique ou une allergie. De même, des interrogations existent quand au rôle potentiel des endotoxines (lipopolysaccharides de la paroi des bactéries à Gram négatif) dans la modulation de la sensibilisation aux allergènes et dans l'apparition puis l'aggravation de l'asthme allergique [13].

Enfin, il est important de noter qu'une exposition en bas âge aux allergènes respiratoires augmente le risque de souffrir plus tard de problèmes de santé, notamment d'asthme [14].

II.3 Polluants particulaires

II.3.1 Fibres

Il existe les fibres minérales artificielles qui constituent les laines isolantes (laine de verre, de roche...). Elles peuvent être libérées dans l'air lors des manipulations liées à leur mise en place ou à leur enlèvement. Ces fibres sont des irritants pour la peau et les yeux et ont été classées comme cancérogène possible chez l'être humain. Cependant, les nouvelles fibres mises en vente sur le marché ont une persistance dans l'organisme plus faible, ce qui leur permet de ne plus être classées cancérogène par la réglementation.

Un autre type de fibre mais qui est toujours considéré comme cancérogène est l'amiante. C'est un minéral d'origine naturelle se trouvant sous la forme de fibres extrêmement fines. Désormais interdite en France pour la plupart des usages de consommation courantes et pour les constructions neuves, des quantités importantes d'amiante ont été mises en œuvre dans les bâtiments au cours de ces dernières décennies (Code de la Santé Publique, articles L.1334-7, R.1334-14 et suivants, R.1336-2 et suivants). Les fibres d'amiante sont suffisamment fines pour pénétrer profondément dans l'appareil respiratoire par inhalation et provoquer des cancers (plèvre ou poumon) [15].

II.3.2 Les particules

Les matières particulaires sont présentes sous forme de mélange de divers composés solides ou liquides (aérosols) en suspension dans l'air. Les particules retrouvées à l'intérieur des habitations ont pour partie une composition similaire à celles mesurées à l'extérieur, même si la pollution peut en être aggravée par les activités humaines dans le logement. Les principales sources supplémentaires de particules à l'intérieur des habitations sont le tabagisme, la cuisson des aliments, le chauffage (pétrole, bois), les activités de ménage et de rénovation [16].

La taille des particules varie généralement entre 0,1 et 100 µm. Les particules les plus étudiées comprennent celles de dimension inférieure à 10 µm (PM10), qui est la taille limite pour atteindre les voies respiratoires inférieures et les particules de dimensions inférieures à 2,5 µm (PM2,5), dites particules fines, qui pénètrent plus profondément dans les poumons et peuvent atteindre la région alvéolaire.

L'exposition aigue aux particules peut provoquer chez les enfants des altérations de la fonction respiratoire [17]. Une exposition chronique à des concentrations de PM2,5 de 80 µg.m^{-3} semble être associée à une augmentation de la prévalence des symptômes respiratoires, autant chez les enfants que chez les adultes [18].

A l'heure actuelle en France, seules les PM10 sont réglementées dans l'air ambiant avec une limite pour la protection de la santé de 10 mg.m^{-3} en moyenne glissante sur 8 heures (décret N° 2002-213 du 15 février 2002). Depuis ce décret, quelques précisions ont été apportées avec notamment la prise en compte de la fraction volatile des poussières qui peut s'évaporer dans les appareils de mesures actuels. Une correction est donc appliquée depuis le 1er janvier 2007, ce qui peut, dans certains cas, se traduire par un niveau de concentration supérieur à celui mesuré auparavant.

II.3.3 Les nanoparticules

Les nanoparticules varient généralement entre 5 et 100 nm. Elles sont présentes naturellement dans l'atmosphère de par les rejets volcaniques ou les feux de forêt, mais il existe aussi des nanoparticules générées par l'homme [19]. Il s'agit des produits de la combustion du bois, des particules diesel ou des particules de l'univers domestique créées par les bougies ou les chauffages d'appoint.

Cependant, des questions se posent sur les nanoparticules manufacturées produites pour être utilisées dans de nombreux domaines technologiques. Elles peuvent ainsi constituer une source d'exposition importante si les promesses de développement se réalisent.

Ces nouvelles propriétés, très prisées lorsqu'il s'agit de les utiliser industriellement, peuvent avoir un impact négatif sur le plan biologique. Le danger pour la santé de l'homme et des espèces est lié à la possible pénétration dans l'organisme par différentes voies respiratoire, digestive ou cutanée. La toxicité des nanoparticules pour les organismes vivants peut être intrinsèque ou indirecte suite à la présence de polluants à leur surface ou dans leur structure. Toutefois, les propriétés des nanoparticules pourraient être modifiées en fonction des conditions environnementales.

Actuellement, peu de données sont disponibles concernant le comportement des nanomatériaux dans l'environnement et aucune information n'est disponible sur leur capacité de dégradation. Les nanoparticules peuvent être très facilement dispersées

dans le milieu atmosphérique et ainsi parcourir de longues distances avant de se déposer. Ceci traduit la principale difficulté liée à la détection et à la distinction entre les nanoparticules d'origine naturelle et anthropique dans l'air.

II.4 Les polluants gazeux inorganiques

II.4.1 Le monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone (CO) est un composé très toxique voire mortel lorsqu'il est inhalé à forte dose. Il provient majoritairement des appareils de chauffage à combustion lorsque celle-ci est incomplète. Même bien réglés, ces appareils émettent du CO qui peut s'accumuler lorsque le renouvellement d'air est insuffisant. Ainsi, beaucoup de personnes peuvent être exposées de manière chronique entraînant fatigue, maux de tête, nausées et vomissements. Par ailleurs, des études ont montré que des concentrations en CO suffisantes pour entraîner une concentration de carboxyhémoglobine (molécule d'hémoglobine associée au CO) supérieure à 2-3 %, diminuerait le seuil d'effort nécessaire au déclenchement d'une crise chez les malades cardiaques [18].

II.4.2 Les oxydes d'azote

L'oxyde d'azote (NO) est obtenu par combustion à haute température. Il est rapidement oxydé dans l'air, notamment par l'ozone, en dioxyde d'azote (NO_2). Le NO_2 est l'oxyde d'azote le plus important en quantité émise. Sa demi-vie dans les locaux, en raison de sa réactivité vis-à-vis des surfaces, est de l'ordre de 30 à 50 min [10].

NO_2 est un puissant irritant pulmonaire. Des études cliniques ont démontré des effets respiratoires délétères à des concentrations de l'ordre de 900 $\mu g.m^{-3}$ [20]. Plusieurs études épidémiologiques ont été réalisées aux Etats Unis et en Europe pour vérifier l'influence sur les maladies pulmonaires de l'exposition au NO_2. L'ensemble des données semble montrer une association entre l'exposition au NO_2 et les symptômes respiratoires des enfants. Chez les asthmatiques, le NO_2 intérieur serait capable de provoquer des crises d'asthme, soit par effet direct du polluant, soit par potentialisation de la réponse bronchique à l'allergène [21].

II.4.3 L'ozone

L'ozone (O_3) est essentiel dans la stratosphère puisqu'il permet de protéger l'environnement des rayons ultraviolets. Cependant, sa présence dans la troposphère en fait un gaz toxique par inhalation et très réactif avec les composés présents dans l'air. C'est un polluant considéré comme secondaire car il résulte de réactions photochimiques mettant en jeu les oxydes d'azote, le CO et les COV. Lorsque ce polluant est retrouvé dans l'air intérieur, sa source majeure est l'air extérieur mais il peut aussi avoir des sources locales spécifiques (imprimantes laser, photocopieuses anciennes). En l'absence de source intérieure et en conditions normales d'aération, les teneurs sont de l'ordre de 20 % de celles en extérieur en raison de la forte réactivité de ce polluant avec les surfaces présentes à l'intérieur des locaux [15]. Les symptômes les plus rencontrés sont la toux, l'inconfort thoracique et une douleur à l'inspiration.

II.5 Les polluants gazeux organiques

Plus de 500 composés organiques ont été décelés à l'intérieur des bâtiments, ce qui impose de mettre en place une classification. Celle adoptée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) en 1989 permet de distinguer les composés organiques selon leur point d'ébullition (Tableau 2).

Tableau 2 Classification des composés organiques [22]

Catégorie	Description	Abréviation anglaise	Gamme de point d'ébullition (°C)
1	Composés organiques très volatils (gazeux)	VVOC	< 0 à 50-100
2	Composés organiques volatils	VOC	50-100 à 240-260
3	Composés organiques semi volatils	SVOC	240-260 à 380-400
4	Composés organiques associés aux particules	POM	> 380

II.5.1 Les composés organiques semi-volatils

Parmi les substances semi-volatiles (SVOC), les pesticides, les biphényles polychlorés (BCP) et certains hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont les plus fréquemment rencontrés.

La présence des pesticides dans l'air intérieur a pu être montrée dans l'étude EXPODE réalisée par l'INERIS et l'université Paris V puisque la présence d'un pesticide dans l'air intérieur a été décelé dans 94 % des logements testés [23]. Les effets sur la santé par inhalation manquent encore d'informations. En effet, si la toxicité aigüe des pesticides est reconnue, leur toxicité chronique est en revanche plus controversée. On les suspecte toutefois de jouer un rôle dans le développement des cancers, de troubles de la reproduction ou de troubles neurologiques.

Les polychlorobiphényles (PCB) sont des composés toxiques de structure proches des dioxines. Ces polluants sont généralement très stables, ce qui explique leur persistance dans l'environnement. Dans les villes, la concentration moyenne en PCB dans l'air intérieur peut être de l'ordre de 50 $ng.m^{-3}$ soit en moyenne, dix fois plus que dans l'air extérieur. En considérant qu'un adulte inhale 23 m^3 d'air par jour [24] il peut être exposé à 100 ng de PCB par jour (air ambiant) et voire plus, s'il se trouve dans espace intérieur. Certains travailleurs pouvant même être exposés jusqu'à 40000 $ng.m^{-3}$ [25].

Les HAP sont formés au cours d'une combustion lente et incomplète ou de la pyrolyse des matières organiques. Ces composés peuvent être produits lors de la combustion d'une cigarette ou dans le cas d'un mode de chauffage au bois et ainsi constituer des sources polluantes dans l'air intérieur. De plus, ces HAP possèdent une grande affinité pour les composés organiques et s'absorbent facilement sur les matières solides. Enfin, les HAP sont des composés à surveiller puisque le risque de cancer lié à ces derniers est l'un des plus anciens connus. Cependant, leur surveillance dans l'air intérieur n'est pas encore réglementée donc l'INERIS conseille de prendre en compte la valeur proposée par l'OEHHA (Office of Environmental Health Hazard Assessment) pour le benzo[a]pyrène, soit 1,1 $ng.m^{-3}$ [26].

II.5.2 Les composés organiques volatils

La directive européenne 1999/13/CE du 11 mars 1999 [27] définie comme COV tout composé qui contient du carbone et de l'hydrogène pouvant être substitué par des hétéroatomes et dont la pression de vapeur saturante est supérieure à 10 Pa à 20 °C. Plusieurs COV sont classés dans la catégorie des substances cancérigènes (benzène, trichloroéthylène, …), mutagènes (hydrocarbures insaturés) ou les deux à la fois

(hydrocarbures halogénés) [28, 29] et d'autres peuvent être neurotoxiques ou tératogènes à de fortes concentrations.

Tableau 3 Effets principaux sur la santé des COV présents dans l'air intérieur

Familles chimiques	**COV**	**Pays**	VLEP (mg.m^{-3})	VLE (mg.m^{-3})	**Effets sanitaires dominants [30]** Aigus	Chroniques
Composés aromatiques	Benzène [31]	France Europe Etats Unis	3,25 3,25 1,60	/ / 8,00	Neurologique et immunologiques	Leucémie
	Toluène [32]	France Europe Etats-Unis Allemagne	192 192 76 190	384 384 / /	Neurologiques	Neurologiques
	Styrène [33]	France Etats-Unis Allemagne	215 85,2 86	/ 170,4 /	Neurologiques	Neurologiques Cancer poumons
Composés chlorés	Trichloroéthylène [34]	France Etats-Unis	405 54	1080 135	Neurologiques	Cancer testicules, foie, lymphatique
	Tétrachloroéthylène [35]	France Etats-Unis	335 167,5	/ 670	Rénaux	Neurologique, cancers
Composés oxygénés	Formaldéhyde [36]	France Etats-Unis Allemagne	0,62 / 0,37	1,24 0,37 /	Respiratoires	Cancer naso-pharyngé
	Acétaldéhyde [37]	France Etats-Unis Allemagne	180 / 91	/ 45 /	Irritations yeux, tractus respiratoire	Cancer nasal, larynx
	Acroléine [38]		0,25	/	Respiratoires	Non évalué
Terpènes			/	/	Neurologiques	Neurologiques

Le Tableau 3 reprend ainsi les effets sur l'homme selon une exposition aigus ou chronique. Les limites des concentrations correspondantes sont définies par la Valeur Limite d'Exposition (VLE) pour 15 min d'exposition et la Valeur Limite d'Exposition Professionnelle (VLEP ou VME : Valeur Moyenne d'Exposition) pour 8 h d'exposition au polluant.

Bon nombre de ces polluants sont des irritants et des allergisants [39]. Ainsi, dans le cas d'effets sanitaires chroniques, cela peut engendrer un véritable mal-être, des irritations (cutanée, oculaire, des organes respiratoires), des troubles cardiaques, rénaux et digestifs, des maux de tête, des troubles du système nerveux, voir une hypersensibilité aux produits chimiques [30]. Lors d'effets sanitaires aigus, les symptômes provoqués peuvent être une somnolence, des troubles de la vision et de l'équilibre, des difficultés de concentration, voir une impression d'ivresse. Si on connaît la toxicité d'une partie de ces polluants pris individuellement, il est très difficile d'en évaluer la toxicité lorsqu'ils sont en mélange et à de faibles concentrations comme on

peut les trouver le plus souvent dans l'air intérieur [40]. L'évaluation des risques et des effets de ces mélanges complexes est dans ce cas beaucoup plus délicate, même si certains effets ont des liens évidents avec une exposition aux polluants de l'air intérieur.

Dans les maisons, les concentrations en COV dépassent rarement 20 $mg.m^{-3}$ en moyenne et généralement, la concentration est inférieure à 1 $\mu g.m^{-3}$ [18]. En France, il n'existe pas de réglementation sur les concentrations en COV à l'intérieur des bâtiments, bien que certains COV soient déjà identifiés comme substances prioritaires. Cependant, l'AFSSET a commencé élaborer des valeurs guides pour l'air intérieur (VGAI) pour une douzaine de composés. Elles sont pour l'instant connues pour le formaldéhyde et le benzène. Cette valeur pour le formaldéhyde est fixée à 50 $\mu g.m^{-3}$ pour 2h d'exposition et 10 $\mu g.m^{-3}$ pour une exposition chronique [41]. La VGAI à court terme définit également le seuil au-delà duquel des irritations des voies respiratoires supérieures peuvent apparaître du fait de sa grande solubilité dans l'eau [42]. En ce qui concerne les effets respiratoires du formaldéhyde, certaines études soulignent la variabilité interindividuelle de susceptibilité à ces polluants [21]. Depuis juin 2004, le formaldéhyde a été reconnu comme cancérigène pour l'homme (groupe 1) par l'IARC (International Agency for Research on Cancer). Ce composé est ainsi classé « substance hautement prioritaire » par l'OQAI, du fait d'une fréquence d'exposition élevée puisqu'il est systématiquement retrouvé à l'intérieur des locaux et parfois à des teneurs élevées.

Dans le cas du benzène, plusieurs VGAI sont retenues avec tout d'abord une valeur d'exposition à court terme (d'une journée à 14 jours) de 29 $\mu g.m^{-3}$, une VGAI intermédiaire de 19 $\mu g.m^{-3}$ (exposition de 14 jours à un an) et enfin une VGAI à long terme de 10 $\mu g.m^{-3}$ (exposition supérieure à un an) [43].

III SOURCES DES COV

L'identification et l'étude de la toxicité des COV comme polluants de l'air intérieur est importante pour comprendre les symptômes pouvant déclencher des affections dans une population. Cependant, pour compléter ces données, il semble aussi important de déterminer les sources possibles de contaminations de manière à en définir l'impact d'exposition et pouvoir agir en amont. Le Tableau 4 donne une liste de différents COV que l'on peut retrouver dans l'air intérieur de l'habitat ainsi que leurs sources principales.

Tableau 4 Sources principales des COV présents dans l'air intérieur

Familles chimiques	COV	Sources [48-52]
Composés aromatiques	Benzène	Carburants, gaz d'échappement de véhicules, foyers ouverts, fumée de tabac et produits de bricolage, construction, décoration ou d'ameublement
	1,2,4-triméthylbenzène	Solvant pétrolier, carburants, goudrons, vernis
	m/o/p -Xylène	Insecticides, peintures, vernis, colles
	Toluène	Vapeurs d'essence, peintures et vernis, agent de préservation du bois, tapis, colles, stylos feutre, produits et encres d'imprimerie, calfeutrage siliconé, adhésifs, solvants, linoleum, moquette
	Ethylbenzène	Carburant, cires
	Styrène	Carburants, polystyrène, articles de loisir, matériaux isolants, fumées de tabac, matières plastiques
Alcanes	Cyclohexane	Peintures, vernis, colles
	Décane	White-spirit, colles pour sol, cires, vernis à bois, tapis, moquettes, sol
	Undécane	White-spirit, colles pour sol, cires, vernis à bois, nettoyants sol
	C_6 à C_{15}	Gaz d'échappement de véhicules, chauffage à mazout, agents d'entretien, peintures, vernis, white spirit, colles pour sol, moquette, tapis
Terpènes	(+/-) Alpha pinène	Désodorisant, parfum d'intérieur, produit d'entretien
	Limonène	Désodorisant, parfum d'intérieur, cires, nettoyants pour sol
Cétones		Adhésifs, dissolvants
Composés chlorés	Trichloroéthylène	Solvants, peintures, vernis, colles, dégraissant métaux
	Tétrachloroéthylène	Nettoyage à sec, textiles, moquette, tapis
	1,4-dichlorobenzène	Antimite, désodorisant, taupicide
	1,1,1-trichloroéthane	Colle
Aldéhydes	Formaldéhyde	Foyers ouverts, matériaux isolants, panneaux de particules, fumées de tabac, désinfectant, livres et magazines neufs, photocopieurs
	Acétaldéhyde	Foyers ouverts, fumées de tabac, panneaux de bois brut et de particules, isolants, photocopieurs
	Acroléine, hexanal, nonanal	Friture, foyers ouverts, vernis pour radiateur, lino, fumées de tabac
Esters ou éthers de glycol	1-méthoxy-2-propanol	Laques, peintures, vernis, savons, cosmétiques
	2-butoxyéthanol	Peintures, vernis, fongicides, herbicides, traitement du bois, calfatage siliconé
	2-éthoxyéthanol	Peintures, laques, vernis
	Butyl-acétate	Parquet, solvants
	2-éthyl-1-hexanol	Solvants aqueux
Alcools	Butanol, phénol	Peintures, vernis, nettoyeur de moquette et de recouvrements, cosmétiques, adhésifs, désinfectants, antigel, décapant pour peintures, stylos feutre

Les trois grandes sources tel que l'air extérieur (produits de combustion des carburants, goudrons, …), les activités humaines (chauffage, nettoyage, cigarette, …) et enfin, les matériaux (revêtement de sol, meubles, …) y sont représentés. Il est important de noter que les teneurs sont influencées par le taux d'humidité, la température, [44, 45] et le renouvellement de l'air [46, 47].

III.1 L'air extérieur

En premier lieu, l'air extérieur est une source de COV puisque les données du Tableau 5 montrent qu'il peut être plus pollué qu'une ambiance intérieure de par les émissions industrielles, les suies, les fumées, la circulation automobile, ou encore le trafic aérien environnant [53, 54].

Tableau 5 Comparaison entre air intérieur et extérieur

Lieu	Remarque	Composé	Concentration ($\mu g.m^{-3}$)	Référence
Aéroport	Extérieur/Intérieur	Benzène	31,1 / -	[55]
		Toluène	239,3 / 131,1	
		Ethylbenzène	75,6 / 35,0	
		Xylènes	143,9 / 100,3	
Habitat	Extérieur/Intérieur	Benzène	1 / 2	[39]
		Toluène	6 / 30	
		Ethylbenzène	- / 5	
		Xylènes	- / 17	
Stations services	Extérieur/Intérieur	Benzène	439 / non determiné	[56, 57]
		Toluène	2250 / 202	
		Xylènes	970 / 85	

Les principaux COV rencontrés sont le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes (BTEX) et les aldéhydes. Cette pollution atmosphérique présente des cycles journaliers, hebdomadaires et saisonniers soumis aux conditions météorologiques, mais dépend aussi de l'emplacement de la prise d'air neuf, la ventilation des locaux et de la nature des polluants.

III.2 L'activité humaine

De nombreuses activités domestiques de type cuisine, entretien, bricolage et loisirs constituent des sources d'aldéhydes, d'hydrocarbures aromatiques, d'alcools, d'esters ou d'alcanes [58]. Ces productions instantanées disparaissent plus ou moins rapidement en fonction du renouvellement d'air et de l'interaction des COV avec les matériaux. Les activités de bricolage [59, 60] et d'entretien [61] conduisent à introduire dans les habitations des produits et des matériaux générateurs de gaz, de vapeurs et de particules susceptibles de polluer l'air ambiant. Cette forme de pollution atmosphérique constitue, avec le monoxyde de carbone, la principale cause d'intoxication par voie respiratoire en milieu domestique. Un autre apport de COV par l'activité humaine est à considérer : la fumée de tabac dans l'environnement. Elle correspond à la fumée secondaire qui s'échappe d'une cigarette à laquelle s'ajoute la fumée exhalée par le fumeur. La composition chimique de la fumée de tabac comprend près de 4 000 substances [18] dont une quarantaine est reconnue ou soupçonnée cancérigène pour l'homme (acétaldéhyde, acroléine, benzène formaldéhyde, styrène, …).

III.3 Les matériaux de construction

Il ressort que les sources polluantes imputables aux matériaux de construction et au mobilier sont très importantes pour bon nombre de COV. Cette synthèse (Tableau 4) qualitative a ensuite été enrichie par des études afin de quantifier les COV émis par les matériaux de construction. En fait, les émissions primaires de ces derniers sont surtout importantes après la fabrication et disparaissent après la mise en œuvre, selon la nature des composés et le type de matériau ou de produit dont ils proviennent. En revanche, les émissions secondaires dues à l'action sur le matériau de divers facteurs tels que de hautes températures, l'humidité ou les traitements chimiques d'entretien peuvent durer et même augmenter dans le temps [62]. Par exemple, le dégagement primaire de formaldéhyde diminue avec le vieillissement des matériaux et ce d'autant plus rapidement que la ventilation s'accroît [62]. Wilke *et al.* [52] ont aussi montré que certains adhésifs utilisés pour le recouvrement du sol pouvaient émettre encore au bout de 28 jours des composés comme le propylène glycol, ou l'acide acétique. Lundgren *et al.* [49]ont montré que des émissions en octadécane, hexadécane, phénols ou

cyclohexanone pouvaient perdurer 26 semaines pour un revêtement de sol en polychlorure de vinyle (PVC). Souvent inodores, ces émissions peuvent cependant s'accompagner d'odeurs piquantes dites « odeurs de neuf » [63].

III.3.1 Les taux d'émission des matériaux de construction

Depuis quelques années, des études ont été menées sur différents revêtements de sol afin de déterminer les COV émis au cours du temps et d'en déduire les taux d'émission. Quelques exemples de matériaux de construction comme la moquette, le parquet, le linoleum, les sols plastiques, les isolants ou les adhésifs sont présentés dans les tableaux 6 à 8 suivants.

Tableau 6 Facteurs d'émission minimum et maximum de COV par des matériaux de construction (µg.m^{-2}.h^{-1}) [64, 65]

	PVC	PVC [65]	Parquet	Plafond	Murs
Acides	7 – 22	<1 – 22	4 – 20	< 1 – 15	3 – 23
Alcools	12 – 50	<1 – 42	3 – 8	24 – 139	1 – 36
Aldéhydes	4 – 28	2 – 24	2 – 25	37 – 96	4 – 71
Hydrocarbures aliphatiques	5 – 28	<1 – 53	2 – 2	26 – 165	1 – 185
Hydrocarbures aromatiques	12 – 137	<1 – 131	2 – 65	46 – 165	1 – 204
Cycloalcanes	1 – 3	0 - 25	/	2 – 17	1 – 32
Ester	19 – 497	<1 – 17	4 – 13	6 – 167	2 – 158
Glycol/glycol éther	16 – 235	<1 – 13	1 – 51	5 – 399	5 – 183
Cétones	1 – 16	<1 – 10	7 – 29	8 – 67	1 – 14
Terpènes	3 – 8	<1 - 6	1 – 7	8 – 109	1 – 224

Tableau 7 Facteurs d'émission minimum et maximum de COV par des matériaux de construction (µg.m^{-2}.h^{-1}) [66]

	Revêtement de sol			
	Moquette (6)*	**Isolant (2)***	**Parquet (3)***	**Linoleum (2)***
Aldéhydes	22,6 – 80,0	12,2 – 90,4	36,0 – 52,8	46,7 – 96,4
Esters	/	45,8 – 45,8	/	422,9
halo-carbures	16,3 – 2,9	1,1 – 1,7	0,003 – 0,1	0,2 – 3,1
Hydrocarbures aliphatiques	2,8 – 126 203	54,8 – 196,4	36,7 – 48,5	2,3 – 1241
Hydrocarbures aromatiques	2,3 - 58510	11,9 – 46,7	0,45 – 3,8	1,1 – 20,9
Cétones	0,8 – 94,7	1,0 – 3,4	21,4 – 290,2	0,6 – 271,8
Alcool, éther de glycol	234,7 – 235,0	8,6 – 11,3	0,5 – 2,4	65,1 – 68,4
Cycloalcanes	3456 – 21 355	/	1,7 – 2,5	322,9
Terpènes	0,4 – 3,1	1,7 – 1,8	1,6 – 11,6	/
Autres	1,7 – 9,6	2,7 – 3,0	5,2 – 8,2	13,5 – 54,1

( )* : nombre d'échantillons analysés pour obtenir les valeurs du tableau.

Tableau 8 Facteurs d'émission minimum et maximum de COV émis par des matériaux de construction (µg.m^{-2}.h^{-1}) [66]

	Matériaux en bois brut et retravaillé				Matériaux collants	
	Panneau (fibres orientées) (3)*	**Contreplaqué (3)***	**Bois (2)***	**Panneau de fibres (moyenne densité)**	**Adhésifs**	**Colles (3)***
Aldéhydes	0,1 - 1257	0,9 - 33,0	0,2 - 12,4	441,6	0 – 89,0	170,0 – 6057
Cétones	0,1 - 338,4	2,6 - 24,3	0,1 - 4,2	7,8	0 – 25,0	109,0 – 4986
Alcools, Glycols, Ethers de glycol	0,5 - 2,1	0 - 2,5	0,4 - 7,5	1,5	0 – 2694	/
Esters	0 - 1,8	/	1,3 - 3,1	/	0 – 2235	13415 – 15146
Hydrocarbures halogénés	0,1 - 28,6	0,3 - 2,7	0,02 - 0,4	0,04	6,0 – 604,0	145,0 – 191,0
Hydrocarbures aliphatiques	0,1 - 11,4	0,14 - 2,9	0,02 - 26,4	0,8	0 – 40 481	40,0 – 217 976
Hydrocarbures aromatiques	0,01 - 6,8	0,1 - 34,1	0,01 - 211,6	2,1	1,0 - 252,0	32,0 – 4 457 281
Cycloalcanes	0,2 - 0,4	/	0 - 2,62	/	1,0 – 372,0	305,0 – 45 975
Terpènes	0,03 - 14,2	0,1 - 172,4	0,1 - 2322	0,29	/	0 – 16 649
Autres	3,2 - 460,3	1,6 - 23,3	37,4 - 141,1	178,6	0 – 65,0	0 – 445 693

Ces études montrent bien la grande disparité qui peut exister entre les différents matériaux de construction. En effet, le linoleum ou le sol en PVC peuvent être des sources relativement abondantes d'esters. Les revêtements de sol tels que les moquettes sont des sources importantes d'hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques mais aussi de cycloalcanes. L'exemple des composés à base de bois et un peu plus complexe puisque les procédés de transformation (bois brut ou transformé) et le type de finition (matériaux peints, vernis, …) peuvent influer fortement le type de COV émis et leur taux d'émission. De manière générale, les matériaux à base de bois sont de fortes sources de COV appartenant à la famille des aldéhydes, des cétones ou encore des terpènes.

La quantité de COV émise peut aussi être très différente pour des matériaux appartenant à la même famille alors que la méthode d'échantillonnage est identique. En effet, les larges gammes d'émission répertoriées dans les Tableaux 6 à 8 montrent que l'on peut rencontrer des différences allant jusqu'à 140 000 pour des hydrocarbures aromatiques émis par des colles (Tableau 8). De même, des facteurs jusqu'à 45 000 peuvent être observés entre les taux d'émission d'hydrocarbures aliphatiques émis par les moquettes (Tableau 7). En ce qui concerne les matériaux à base de bois, cette variabilité semble moins flagrante mais une large gamme de taux d'émission peut tout de même être observée dans le Tableau 8 pour la famille des terpènes (0,1 –2322,5 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$).

Les travaux de Lin et *al.* ont montré qu'une variation de la température, de l'humidité relative ou du renouvellement d'air pouvait aussi induire des modifications du taux d'émission à la surface de matériaux en bois. Ainsi, une augmentation de 15 à 30°C de la température peut donner un facteur d'émission 1,25 à 129 fois plus grand. De même une augmentation du taux d'humidité relative de 50 à 80 % peut multiplier le taux d'émission par 32 de composés libérés par hydrolyse des constituants du bois [67]. D'autres facteurs peuvent aussi apporter une modification des émissions des matériaux lorsqu'ils sont installés dans un bâtiment.

III.3.2 Modification des émissions de COV à la surface des matériaux

Des études ont montré un phénomène de diffusion de COV à partir d'adhésifs ou de colles après l'installation de revêtements de sol [65]. Ainsi, une modification des émissions à la surface d'un matériau peut avoir lieu [52]. La Figure 2 ci-dessous montre

que le taux d'émission de la moquette seule peut être sept fois moins grand que celui prenant en compte l'ensemble du système (moquette + adhésif). L'ECA (European Collaborative Action) ajoute, dans son rapport, que l'émission d'un COV provenant d'un revêtement de sol dépend aussi du type de finition appliquée sur le matériau [68].

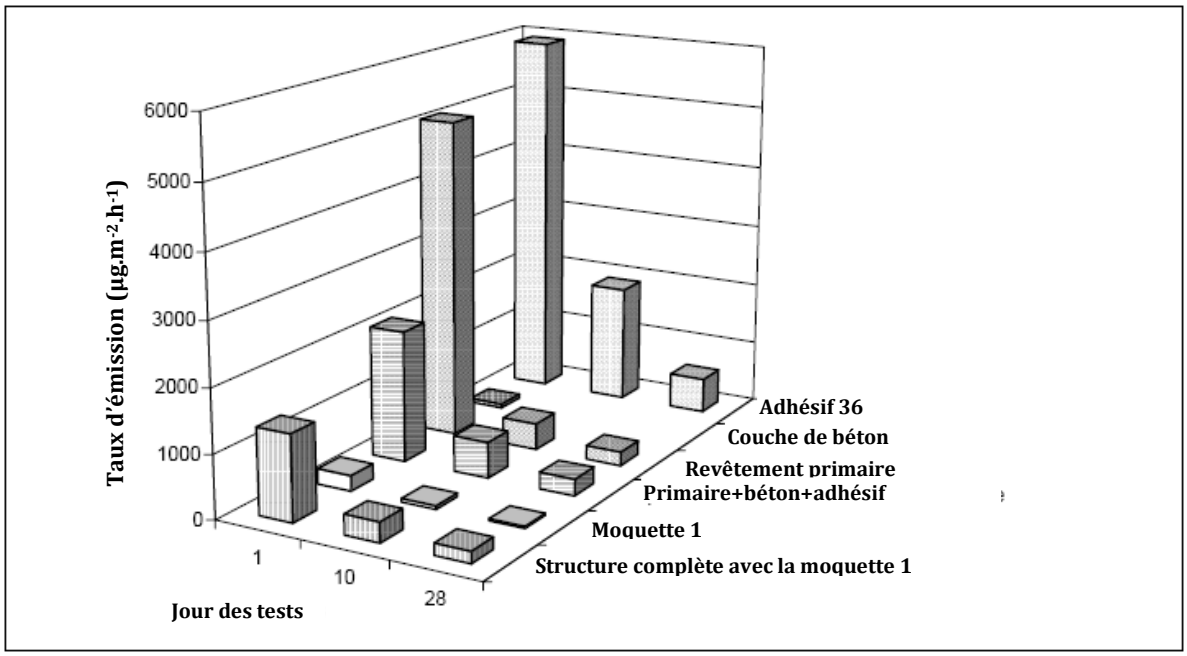


Figure 2 Comparaison de la somme des taux d'émission des COV/SVOC de composants seuls et dans une structure complète [69]

Il a été montré qu'une modification des émissions après installation sur site peut s'opérer à la surface des matériaux avec l'émission secondaire de COV due à l'exposition des matériaux à l'ozone ou aux ultraviolets [70-72]. Ainsi, Kagi et *al.* ont montré qu'une exposition aux UV pouvait être responsable de l'émission secondaire d'aldéhydes ou de cétones.

De même, des travaux sur l'adsorption de COV à la surface des matériaux ont mis en évidence ce phénomène pour des composés tels que l'acétone, le formaldéhyde, le toluène, le cyclohexane, l'acétate d'éthyle ou encore l'isopropanol [73-75]. D'ailleurs, cette propriété est à l'étude afin de déterminer si certains matériaux peuvent être utilisés dans le but de réduire les concentrations de COV dans l'air intérieur [76].

III.4 Conclusion

L'environnement intérieur est un système dynamique caractérisé par un nombre important de sources de COV dont les émissions peuvent être continues, d'intensité faiblement variables (cas des matériaux) ou discontinues et irrégulières en intensité, en relation avec les activités humaines. Ainsi, l'importance des sources de COV et les réactions pouvant avoir lieu à la surface des matériaux de construction dans un environnement intérieur explique l'intérêt porté par l'Observatoire de la Qualité de l'Aire Intérieur (OQAI) à cette problématique.

La connaissance de l'impact des matériaux permet d'envisager le développement et l'utilisation de produits peu émissifs afin de limiter la quantité de COV présente dans l'air intérieur. En effet, les matériaux émettent des COV tout au long de leur vie même si les quantités émises décroissent avec le temps. Le traitement de l'air ou bien encore une ventilation efficace peuvent contribuer à maîtriser les concentrations de COV dans l'air intérieur. Cependant, le contexte actuel de réduction de la dépense énergétique oriente plutôt vers la réduction des émissions primaires de COV en utilisant des matériaux de construction peu émissifs. La mise en place de ce type d'alternative suggère de développer le contrôle des émissions des matériaux.

IV CONTROLE DES EMISSIONS DES MATERIAUX

IV.1 Etiquetage des matériaux de construction

Les études menées par l'OQAI ont permis de bâtir une stratégie pour les pouvoirs publics et d'équilibrer l'action publique entre recommandations et actions visant à limiter l'émission des polluants liés aux matériaux ou encore aider à l'adaptation des règles de construction, notamment par l'incitation à l'utilisation de matériaux sains dans un dispositif réglementaire et mettre en place un étiquetage des caractéristiques sanitaires et environnementales des matériaux de construction. Un Plan National Santé Environnement (PNSE) a ainsi été établi pour la période 2004-2008. Il rassemble les actions que le gouvernement doit mettre en œuvre pour réduire les atteintes à la santé des français, liées à la dégradation de l'environnement (air, eau, produits chimiques). Ce plan a depuis été repris dans un second plan santé validé pour la période 2009-2013 : le

PNSE2 [77]. Quelques actions phares ont été précisées dans ce nouveau plan santé comme :

- Réduire les expositions responsables de pathologies à fort impact sur la santé :
  - Concilier économie d'énergie et qualité de l'air intérieur.
  - Réduire l'exposition aux cancérigènes d'origine naturelle présents dans l'environnement.
- Protéger la santé et l'environnement des personnes vulnérables :
  - Réduire l'exposition des enfants des femmes enceintes et des femmes en âge de procréer aux produits cancérigènes, neurotoxiques et aux perturbateurs endocriniens.
  - Renforcer la lutte contre l'habitat indigne.
- Réduire les inégalités d'exposition géographiques
- Préparer l'avenir :
  - Renforcer la veille et la précaution vis-à-vis des risques émergents.
  - Améliorer la concertation et développer l'expertise.
  - Améliorer la formation et l'information.

L'une des réponses à ces actions phares découlant de l'Action 15 du 1er PNSE est de mettre en place un étiquetage obligatoire relatif aux émissions (notamment COV et formaldéhyde) des produits de construction et de décoration. Puis, de mettre en place un étiquetage progressif des émissions de polluants aux sources les plus significatives des environnements intérieurs (autres que produits de construction et de décoration).

Jusqu'à présent, les actions prévues dans ce domaine par le PNSE ont été menées en concertation avec les travaux de normalisation européenne qui ont débutés en 2005. Une méthodologie globale d'évaluation des impacts sanitaires et environnementaux des émissions, fondée sur la définition de valeurs de référence, a été précisée et appliquée dans un premier temps aux émissions de COV et de formaldéhyde. Cette méthodologie complétera les fiches de déclaration environnementale et sanitaire existantes, produites par les industriels dans le cadre d'une démarche volontaire.

Ce PNSE2 se place ainsi dans la lignée de la loi de programme relative à la mise en œuvre récente du Grenelle de l'environnement (Grenelle I) et qui définit dans son article 35 sur la qualité de l'air intérieur, un étiquetage obligatoire des produits de construction

et de décoration notamment sur les émissions en polluants volatils, de telle sorte qu'il soit effectif :

- en 2010 pour les produits au contact direct de l'air intérieur
- en 2012 pour les autres produits

Cet article 35 indique aussi l'interdiction des substances classées CMR (cancérogènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction) de catégories 1 et 2 dans les produits de construction et enfin, la recherche de la mise en place de systèmes de mesure et d'information dans les établissements recevant des populations vulnérables ou du public [78].

IV.2 Méthodologie d'analyse des matériaux de construction

Pour permettre l'étiquetage des matériaux de construction en France, l'AFSSET s'est doté d'un protocole analytique des COV en s'aidant du protocole ECA défini par le Joint Research Center (JRC) et son homologue allemand défini par l'AgBB (Ausschus zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten).

IV.2.1 Le protocole ECA [68]

IV.2.1.1 Contexte

Le protocole ECA a été mis au point en 1997, dans le cadre de l'action de collaboration européenne intitulée « Indoor Air Quality & its Impact on Man », coordonnée par le JCR de la Commission Européenne. Le but est d'organiser la collaboration entre scientifiques européens afin de construire des bâtiments « sains » et énergétiquement économes. Cette concertation a permis de décrire le principe général d'une démarche simplifiée d'évaluation des risques sanitaires par la définition d'un protocole de qualification des produits de construction sur la base des émissions de COV et de critères sanitaires [68]. Les conclusions de ces travaux ont permis de construire un protocole de qualification de matériaux solides utilisés comme revêtements de sols. Selon les auteurs, cette procédure présente certaines limites. En effet elle est restreinte à une application pour les matériaux solides de revêtements de sols dans un objectif de labellisation ou de classement des matériaux.

Cette procédure est tout de même utilisable pour l'évaluation des émissions d'autres produits de construction solides comme les murs. En effet, l'adaptation de certains paramètres (notamment le débit de ventilation spécifique) permet de modifier le scénario d'exposition même si ce dernier est simplifié en faisant de rapides hypothèses dans l'estimation des effets sanitaires. Une évaluation sanitaire précise des émissions de COV d'un matériau nécessiterait une estimation de l'exposition associée aux émissions qu'un individu peut subir, mais aussi une estimation de l'exposition globale de cet individu aux mêmes COV. C'est pourquoi une telle estimation est considérée comme très complexe à réaliser. De plus, le revêtement de sol n'est pas la seule source d'un COV dans une pièce et sa concentration qui n'est pas toujours homogène, peut ne pas dépendre uniquement des émissions, mais aussi des phénomènes d'adsorption et de désorption sur les surfaces intérieures ou de réactions chimiques (paragraphe III.3.2).

Enfin, l'exposition à un COV ne dépend pas seulement de sa concentration dans la pièce contenant le matériau visé, mais aussi de la concentration de ce COV dans tous les autres micro-environnements visités par l'individu, ainsi que le temps passé dans chacun d'eux. Au final, le même individu peut être exposé à des centaines de COV et autres polluants de l'air, à des niveaux pouvant affecter sa santé. Mais, des modèles complets permettant de calculer l'exposition individuelle ne sont pas disponibles car ils seraient extrêmement complexes et nécessiteraient un trop grand nombre de données non disponibles ou à un coût de mesure trop élevé.

Ainsi, l'ECA estime qu'une évaluation simple et protectrice des expositions consécutives aux émissions des revêtements de sols au regard de la santé des occupants peut être basée sur :

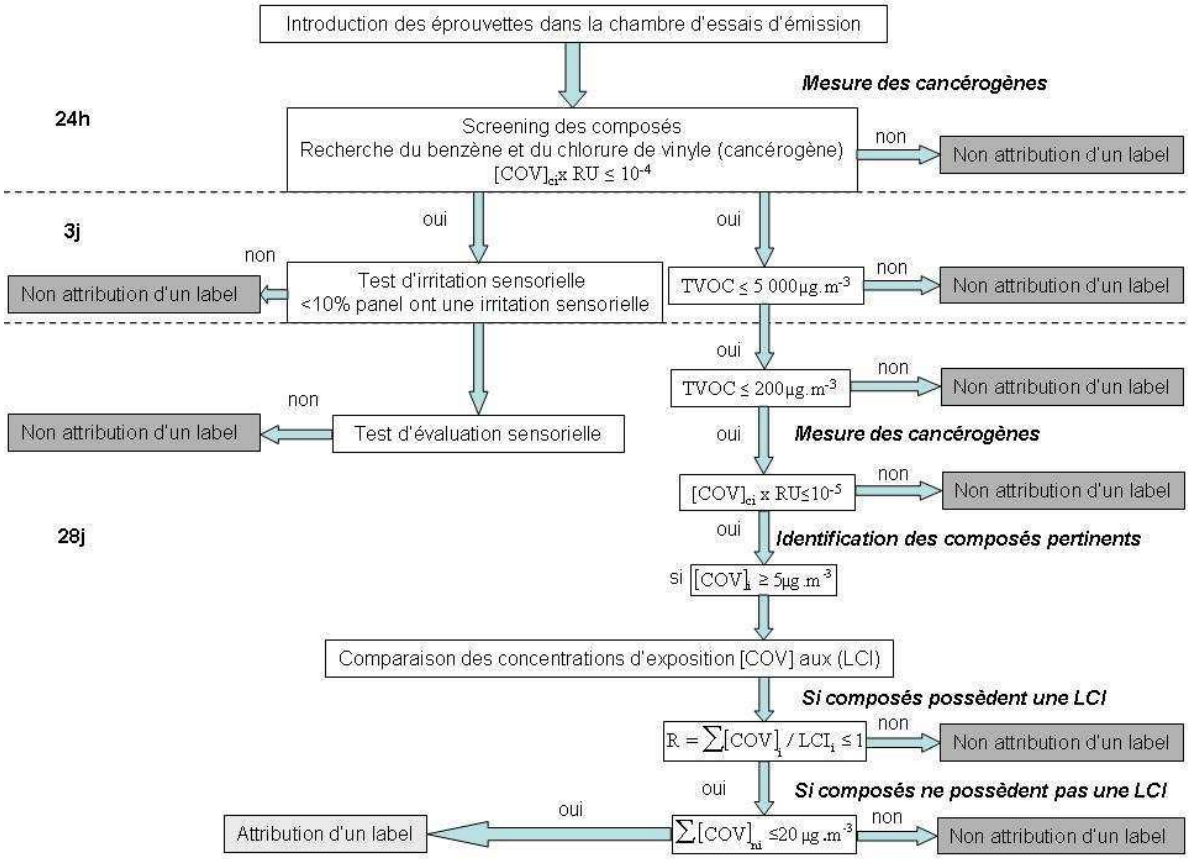
· la détermination des taux d'émission spécifiques du matériau considéré pour permettre de calculer les concentrations d'exposition

· la considération d'une exposition 24h/24, 168h par semaine

· l'hypothèse d'un air de composition homogène dans une pièce et de conditions de ventilation suffisantes.

IV.2.1.2 Schéma de principe du protocole ECA

La Figure 3 synthétise le protocole ECA servant à qualifier les produits de construction (revêtements de sols) selon les émissions de COV et des critères sanitaires.



LCI = Lowest Concentration of Interest = Concentration Limite d'intérêt (CLI)

RU = Risque Unitaire = probabilité supplémentaire de survenue d'une pathologie pour un individu exposé, pendant sa vie entière, à une unité de dose, par rapport à un groupe non-exposé.

[TCOV] = Concentration en COV totaux

Figure 3 Schéma de principe du protocole ECA [79]

IV.2.2 Présentation du protocole AgBB [79]

IV.2.2.1 Contexte

Les principes du protocole allemand d'évaluation des matériaux de construction sur la base de critères sanitaires, ont été élaborés par la commission d'experts "Protection de la santé et de l'environnement" de l'institut allemand des techniques de construction (Deutsche Institut für Bautechnik ou DIBt). Ils se fondent sur le schéma du protocole de qualification des produits de construction établi par la "commission

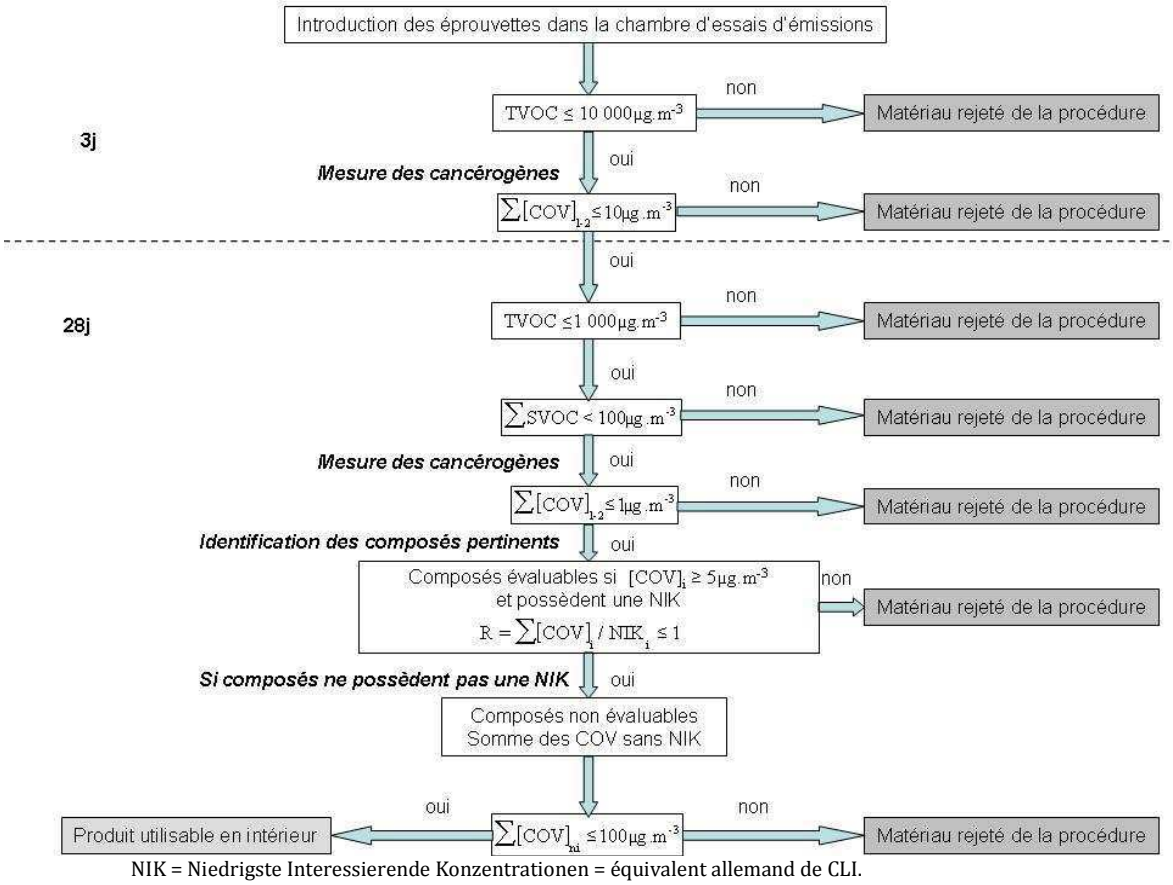
d'évaluation sanitaire des produits de construction" (AgBB). Par ailleurs, et avant même l'évaluation des émissions de COV par les matériaux de construction, le DIBt s'assure de la conformité réglementaire du produit par une saisie et une évaluation des composants du produit de construction. Dans le cadre de la procédure d'homologation, la saisie des composants est effectuée sur la base de la composition que le fabricant doit présenter.

Les critères suivants sont appliqués : utilisation de critères d'exclusion pour des composants individuels, évaluation d'autres dangers potentiels que l'utilisation du produit est susceptible de présenter, comparaison avec des produits de construction de composition similaire déjà évalués sur la base de ces principes [80].

Dans un second temps, pour caractériser les émissions de COV par les matériaux de construction solides, l'AgBB a proposé un protocole dérivé du protocole ECA.

IV.2.2.2 Schéma de principe du protocole AgBB

La Figure 4 synthétise le protocole proposé par l'AgBB pour qualifier les produits de construction solides sur la base de leurs émissions de COV et de critères sanitaires.



NIK = Niedrigste Interessierende Konzentrationen = équivalent allemand de CLI.

Figure 4 Schéma de principe du protocole AgBB (2003/2005) [79]

IV.2.3 Comparaison des protocoles ECA et AgBB

Au final, les deux protocoles proposés présentent globalement les mêmes principes généraux pour la qualification des produits de construction. Néanmoins, quelques choix spécifiques ont été réalisés. L'analyse comparative des 2 protocoles est synthétisée dans le Tableau 9.

Tableau 9 Comparaison des protocoles ECA et AgBB (afsset)

Jours	Paramètres	ECA (1997)	AgBB (2003/2005)
1	cancérogènes C1 : benzène et CVM	$[COV]_{cl}$·RU ≤ 10^{-4} soit [benzène] ≤ 25 µg.m^{-3} et [CVM] ≤ 100 µg.m^{-3}	/
3	TVOC	5 000 µg.m^{-3}	10 000 µg.m^{-3}
3	Σ cancérogènes C1, C2	/	10 µg.m^{-3}
28	TVOC	200 µg.m^{-3}	1 000 µg.m^{-3}
28	Σ SVOC	/	100 µg.m^{-3}
28	cancérogènes C1 : benzène et CVM	$[COV]_{cl}$·RU ≤ 10^{-5} soit [benzène] ≤ 2,5 µg.m^{-3} et [CVM] ≤ 10 µg.m^{-3}	/
28	Σ cancérogènes C1, C2	/	1 µg.m^{-3}
28	R	Σ $[COV]_i$ / LCI_i<1	Σ $[COV]_i$ / NIK_i<1
28	Σ $[COV]_{ni}$	20	100

CVM = Chlorure de vinyle monomère

En certains points, le protocole ECA est plus drastique que le protocole AgBB notamment au niveau de la limite de la somme des concentrations en COV lors du test à 3 et 28 jours. De plus, une restriction est déjà apportée aux composés cancérigènes dès 1 jour de conditionnement dans le cas du protocole ECA. Le protocole AgBB indique que les concentrations des composés cancérigènes doivent être inférieures à 10 et 1 µg.m^{-3}, pour un test d'émission à 3 et 28 jours.

IV.2.4 Le protocole AFSSET [79]

Le protocole AFSSET repose sur la caractérisation des émissions d'un matériau de construction en chambre d'essai d'émission et sur le calcul de la concentration d'exposition dans la pièce témoin [81]. La mise en place du protocole est basée sur les hypothèses suivantes :

• Le produit de construction testé est considéré comme la seule source de COV.
• La concentration en COV dépend uniquement des émissions du produit étudié (pas de prise en compte des phénomènes d'adsorption/désorption sur les surfaces intérieures, des réactions physico-chimiques…).
• La surface couverte par le produit étudié correspond à la surface totale de revêtement.
• Le produit de construction testé est considéré directement au contact de l'air intérieur.

Les concentrations d'exposition sont comparées aux valeurs de références définies dans le protocole AFSSET ([TVOC], [Cancérogènes de catégorie 1 et 2] et CLI) :

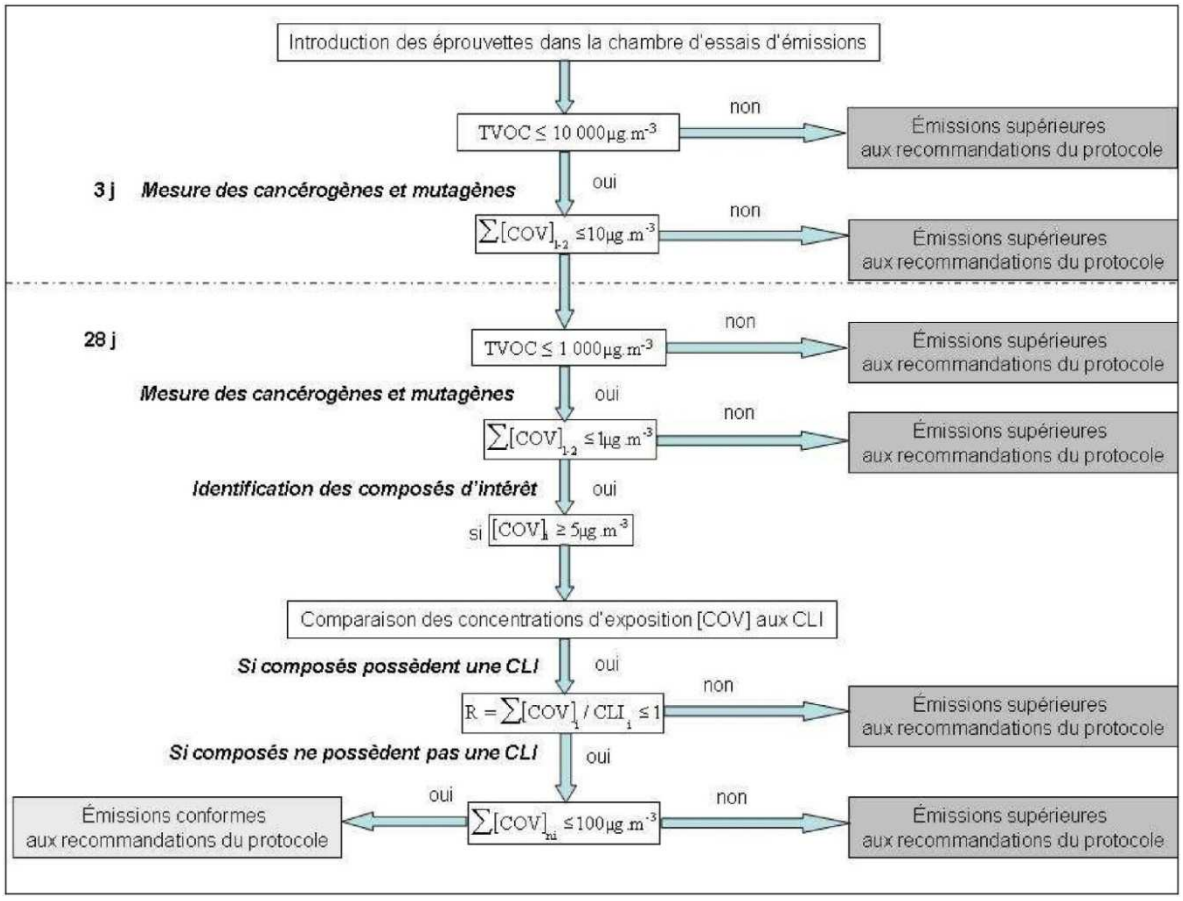


Figure 5 Schéma de principe du protocole AFSSET [81]

Le protocole AFSSET de 2006 se calque sur le protocole AgBB de 2005 pour pouvoir évaluer les émissions des matériaux de construction. Au final, pour satisfaire au protocole, les émissions du produit doivent respecter tous les critères décrits ci-dessus. Les émissions sont déterminées selon les normes d'essais pour la caractérisation des émissions de COV décrites dans le paragraphe suivant.

V Normes d'essais relatives à l'analyse de l'air intérieur

Les travaux menés conjointement au Comité Européen de Normalisation (CEN) et à l'International Standardization Organization (ISO) depuis 1992 ont permis de développer des normes d'essais pour la caractérisation des émissions de COV et de formaldéhyde par les produits de construction et d'ameublement (série de normes ISO 16000 – Air intérieur).

Le principe de ces normes consiste dans un premier temps à simuler la génération des émissions des produits dans l'air intérieur, en utilisant une chambre ou cellule d'essai d'émission, dans des conditions maîtrisées de température, d'humidité relative et de renouvellement d'air (normes NF EN ISO 16000, parties 9 à 11). Les émissions sont ainsi caractérisées dans des conditions réalistes d'utilisation des produits. Dans un second temps, le prélèvement et l'analyse des composés émis sont réalisés selon les normes NF ISO 16000 partie 6 (pour les COV) et partie 3 (pour le formaldéhyde). Ces normes décrivent les méthodes de prélèvement et de mesure de ces composés dans l'air intérieur ou en sortie d'une chambre ou cellule d'essai d'émission.

V.1 Les principales normes de la série ISO 16 000

Afin de déterminer les émissions de COV et de formaldéhyde par les matériaux de construction, le Comité Européen de Normalisation (CEN) TC264/WG7 (Indoor air quality – Emission of chemical substances from building materials) a préparé la série de normes s'appliquant à tous les ISO 16 000 : Indoor Air (anciennement série des normes pr NF EN13419 pour tous produits de construction).

Les méthodes de mesure des concentrations de formaldéhyde et de COV dans l'air intérieur ou dans des chambres (ou cellules) d'essai d'émission sont décrites dans les

normes préparées en parallèle par l'International Standardization Organization (ISO) TC146/SC6 (Air quality – Indoor air).

NF IS0 16000-3 : Air intérieur – Partie 3 : Dosage du formaldéhyde et d'autres composés carbonylés – Méthode par échantillonnage actif. Le principe de la mesure du formaldéhyde et d'autres composés carbonylés (benzaldéhyde, acétaldéhyde, hexaldéhyde, etc.) est basé sur un prélèvement actif par pompage sur un tube contenant du gel de silice imprégné de 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH), suivi par une élution liquide à l'acétonitrile et une analyse par chromatographie liquide haute performance avec détection UV (HPLC/UV).

La norme de référence pour la détermination des émissions de formaldéhyde est la norme **NF EN 717-1** : Panneaux à base de bois – Détermination du dégagement de formaldéhyde – Partie 1 : Emission de formaldéhyde par la méthode à la chambre (AFNOR, 2005).

Le formaldéhyde n'a pas été étudié dans ce travail de thèse en raison de la spécificité de l'analyse.

NF EN ISO 16000-11 : Air intérieur – Partie 11 : dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement – Échantillonnage, conservation des échantillons et préparation d'échantillons pour essai (AFNOR 2006, ISO 2006) (ancienne norme pr NF EN 13419-3).

Cette partie de la norme décrit les procédures d'échantillonnage, de stockage et de préparation des éprouvettes d'essai des produits de construction en vue de la réalisation des essais de caractérisation des émissions de COV et de formaldéhyde. Elle précise ainsi le mode de préparation des éprouvettes de produits solides, liquides (peintures, adhésifs, etc.) et composites (revêtement de sol collé sur une chape béton).

Les méthodes de mesure des concentrations des COV dans des chambres ou cellules d'essai d'émission sont données par les normes suivantes :

NF EN ISO 16000-9 : Air intérieur – Partie 9 : dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement –

Méthode de la chambre d'essai d'émission (AFNOR 2006, ISO 2006) (ancienne norme pr NF EN 13419-1).

Une chambre d'essai d'émission est un volume d'essai étanche, en matériau inerte (verre, inox), alimenté par un air propre et à l'intérieur duquel on peut placer des éprouvettes de matériaux de construction, dans des conditions maîtrisées de température (23 ± 2 °C), humidité relative (50 ± 5 %), taux de renouvellement de l'air (h^{-1}) et de taux de charge du produit de construction (rapport entre la surface de l'éprouvette d'essai (S) et le volume de la chambre d'essai d'émission (V_c) : $m^2.m^{-3}$).

Ces paramètres, et en particulier le taux de renouvellement d'air dans la chambre d'essai et le taux de charge du produit, permettent de réaliser les essais de caractérisation des émissions des produits de construction dans des scénarii réalistes d'utilisation des produits dans une pièce témoin.

Les caractéristiques de la pièce témoin sont les suivantes :

- Surface sol : $S_s = 7\ m^2$
- Surface plafond : $S_{pl} = 7\ m^2$
- Surface des murs : $S_m = 24\ m^2$
- Volume de la pièce : $V_p = 17{,}4\ m^3$
- Taux de renouvellement d'air : $n_e = 0{,}5\ h^{-1}$

Une concentration d'exposition (C_{exp}) est calculée selon l'Eq.1 suivante :

$$C_{exp} = SER / q_e \qquad \textbf{\textit{Eq.1}}$$

avec, SER (facteur d'émission spécifique en $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$) = $C_{mes} \times q_c$ ***Eq.2***

où C_{mes} est la concentration en COV mesurée en sortie de la chambre d'émission et q_c le débit de ventilation spécifique appliqué dans la chambre d'émission.

et q_e (taux de charge en $m^3.m^{-2}.h^{-1}$) = $(V_p * n_e) / S$ ***Eq.3***

Ainsi, pour un taux de renouvellement d'air fixé à 0,5 h^{-1}, le taux de charge est de 1,25 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$ pour le scénario « sol » ou « plafond » contre 0,4 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$ pour le scénario « mur ».

L'utilisation d'une chambre d'émission (Figure 6) permet de recréer les conditions d'utilisation d'un matériau placé dans une véritable pièce. Cependant, si le

matériau testé n'est pas uniforme (moquette) il est possible que les émissions provenant des bords du matériau soient ajoutées aux émissions de surfaces. De plus, ce type d'échantillonnage ne permet pas d'effectuer des analyses directement sur site puisque le matériau doit être introduit à l'intérieur de la chambre d'émission.

Figure 6 Photo d'une chambre d'essai d'émission [82]

Une autre méthodologie développée dans la norme suivante permet de s'affranchir de cette contrainte.

NF EN ISO 16000-10 : Air intérieur – Partie 10 : dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement – Méthode de la cellule d'essai d'émission (AFNOR 2006, ISO 2006) (ancienne norme pr NF EN 13419-2).

Une cellule d'essai d'émission, appelée aussi FLEC® (Field and Laboratory Emission Cell) est une cellule dont le volume est très nettement inférieur à celui d'une chambre d'essai d'émission. Elle se présente sous la forme d'une cloche en inox dont l'intérieur est poli afin de limiter l'adsorption des COV sur la paroi. Le volume interne défini entre la surface d'essai (17,7 x 10^{-3} m^2) formée du matériau et celle polie de la FLEC® est de 35 mL. Cette cellule peut être placée directement à la surface d'une

éprouvette de produit de construction (Figure 7). La cellule d'émission est facilement transportable (15 cm de diamètre pour une hauteur au centre de 1,8 cm) d'où son utilisation possible sur site [64]. Cependant, la nécessité d'un apport d'air propre et d'un équipement de pompage permettant le balayage de la surface de l'échantillon testé rend son utilisation hors laboratoire peu aisée.

Figure 7 Echantillonnage par la cellule FLEC®

Les normes décrites ci-dessus pour l'analyse des COV expliquent la méthode de conditionnement des matériaux de construction. La phase d'échantillonnage qui est commune au test en chambre ou cellule d'émission est décrite dans le paragraphe suivant.

V.2 Méthode de dosage des COV

La méthodologie analytique est décrite dans la norme suivante :

NF ISO 16000-6 : Air intérieur – Partie 6 : Dosage des composés organiques volatils dans l'air intérieur des locaux et enceintes d'essai par échantillonnage actif sur l'adsorbant Tenax TA, désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse utilisant MS/FID (AFNOR, 2005).

Le principe de la mesure des COV repose sur un prélèvement en mode dynamique par pompage sur un tube contenant un adsorbant (Tenax TA), suivi par une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC) avec double détection par spectrométrie de masse (MS) et ionisation de flamme (FID).

L'utilisation d'un débit de ventilation spécifique (§ V.1) permet par exemple de travailler avec un taux de renouvellement de l'air et un taux de charge différents, tout en gardant un débit de ventilation constant. Le fait de fixer un débit de ventilation spécifique particulier pour le scénario « murs » permet d'exprimer les résultats des essais directement sous la forme de concentrations C ($\mu g.m^{-3}$) en sortie de la chambre ou de la cellule d'essai d'émission ou de SER.

Cette méthode est particulièrement optimisée pour les composés compris dans la fenêtre chromatographique entre le n-hexane (C_6) et le n-hexadécane (C_{16}).

Les produits de construction présentent généralement des dynamiques d'émission décroissantes avec le temps. Ainsi, les normes NF EN ISO 16000-9 et NF EN ISO 16000-10 précisent que les émissions des produits de construction doivent être caractérisées après 3 et 28 jours de conditionnement en chambre ou cellule d'essai. Selon ces normes, une durée de 28 jours est considérée comme un compromis acceptable pour la caractérisation du niveau d'émission d'un produit de construction représentatif de sa vie en œuvre. La plupart des évaluations sur la base de critères sanitaires reposent sur l'examen des émissions à 28 jours. Les concentrations globales en COV continuent généralement à décroître par la suite.

Une fois ces données obtenues, le principe de l'évaluation sanitaire consiste à comparer les concentrations d'exposition ainsi déterminées à des valeurs limites d'émission. Si les seuils retenus sont respectés, alors le matériau testé est jugé conforme au protocole.

VI Les alternatives d'échantillonnage

La mise en œuvre des tests à 3 et 28 jours permet de caractériser les émissions de COV mais ce type d'échantillonnage ne semble pas approprié dans le cadre de la mise en place de contrôles systématiques des matériaux de construction. De même, ces méthodes ne sont pas particulièrement adaptées aux mesures sur site. Des alternatives ont donc été développées et sont présentées ci-après.

VI.1 Echantillonnage en mode dynamique en microchambre

Le test d'émission (Figure 8) est réalisé dans une chambre de test en acier inoxydable (40 mL et 4,5 cm de diamètre) dans laquelle les conditions climatiques et de ventilation peuvent être fixées. Ceci permet de reconstituer les conditions de température, humidité, taux de charge et ventilation telles qu'elles sont définies dans la norme ISO 16000-9.

Figure 8 Photo du dispositif d'une microchambre [83]

Le matériau ou une partie de celui- ci est placé dans la chambre de test qui est balayée par un air propre de température et d'humidité contrôlées. L'air en sortie traverse un tube d'absorbant (Tenax TA) dans lequel les COV sont retenus. Les

composés piégés peuvent ensuite être analysés par GC-MS ou GC-FID après désorption thermique du tube d'adsorbant.

En mode chambre, toutes les surfaces libres d'un matériau peuvent être testée alors qu'en mode « FLEC® », seules la surface supérieure est libre, l'envers et les cotés sont isolés de l'air qui traverse la microchambre. Le récipient est adapté sur un rack et peut être utilisé à température ambiante ou monté en température (jusqu'à 120 °C).

Cette technique permet de hiérarchiser les produits selon leurs émissions de COV. Elle peut aussi permettre de tester des lots de production pour confirmer que ceux-ci restent à un niveau bas d'émission. Enfin, un processus de vieillissement peut être mis en place en chauffant le produit de façon à observer à long terme de façon semi-quantitative.

La comparaison entre l'échantillonnage par la chambre d'essai de la norme (1 m^3) et la microchambre (3,14 x 10^{-5} m^3) a montré une amélioration des performances dans le cas de l'analyse des SVOC [84]. Un temps de conditionnement (15-30 min) du matériau dans la microchambre est tout de même nécessaire de manière à réduire les incertitudes de mesures.

Le test en microchambre est cependant limité car un matériau hétérogène ou générant une faible quantité d'émissions peut occasionner des problèmes de sensibilité et de reproductibilité des résultats.

VI.2 L'échantillonnage en mode passif

VI.2.1 Echantillonnage par bande absorbante

Les méthodes d'échantillonnage présentées précédemment sont toutes effectuées en mode dynamique. La phase d'extraction nécessite donc un approvisionnement en air propre afin de transporter les composés émis par les matériaux vers l'adsorbant utilisé. Une alternative serait d'utiliser un mode d'extraction passif afin de mieux rendre compte de la diffusion des COV de la phase solide (matériaux de construction) vers la phase gazeuse (air intérieur).

Des études récentes [85, 86] décrivent une nouvelle méthode de prélèvement des composés volatils émis par des matrices solides en déposant à leur surface une bande absorbante (Sorptive Tape Extraction ou STE). Ces bandes de quelques dizaines de mm^2 sont en polydiméthylsiloxane (PDMS) (Figure 9). Il s'agit d'un matériau absorbant qui

peut être utilisé pour préconcentrer les COV en traces. Bicchi et *al.* indiquent que cette nouvelle méthode d'échantillonnage est plus sensible que la microextraction sur phase solide (SPME) avec une fibre PDMS, ceci en raison de sa plus grande surface d'échantillonnage mais des données de comparaison sont manquantes. Cependant, il a déjà été montré que l'utilisation de fibres SPME en PDMS donne des résultats moins sensibles que celle de fibres adsorbantes de type DVB (Divinylbenzène) ou carboxen [87].

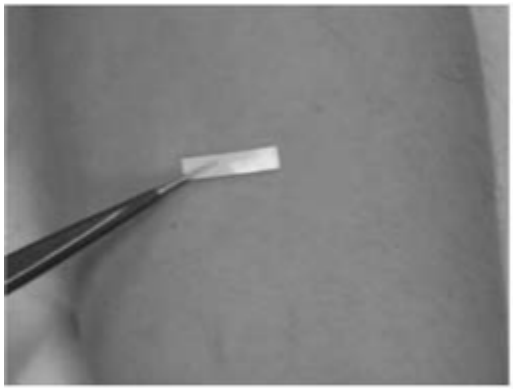


Figure 9 Echantillonnage par bande absorbante (ou STE) de COV [86]

Cette méthode, très séduisante car simple à utiliser, présente cependant quelques limitations. En effet, la STE, directement posée sur le matériau, ne permet pas de rendre compte du transfert solide/gaz s'opérant entre la surface d'un matériau et l'air intérieur. Pour l'analyse, la bande de PDMS doit être insérée dans un tube vide pour procéder à sa désorption par un thermo-désorbeur.

VI.2.2 Echantillonnage à flux passif

L'échantillonnage à flux passif (Passive Flux Sampler ou PFS) est un procédé permettant comme la STE, d'effectuer une préconcentration des composés chimiques émis par les matériaux de construction [88, 89, 90]. Le dispositif présenté par Shinoara et *al.* consiste à retourner une boîte de Pétri en verre dont le fond a été recouvert au préalable d'un matériau permettant le piégeage de COV émis en traces (Figure 10). Des adsorbants carbonés tel que le Carbotrap peuvent être utilisés pour l'échantillonnage des COV. De plus, un support en silice ou bien un filtre (fibres de verre ou de quartz) peuvent être imprégnés de 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) pour l'échantillonnage

spécifique des aldéhydes tel que le formaldéhyde [89, 90]. L'avantage de cette méthodologie et de rendre compte du transfert solide/gaz qui ne pouvait être obtenu en utilisant la STE.

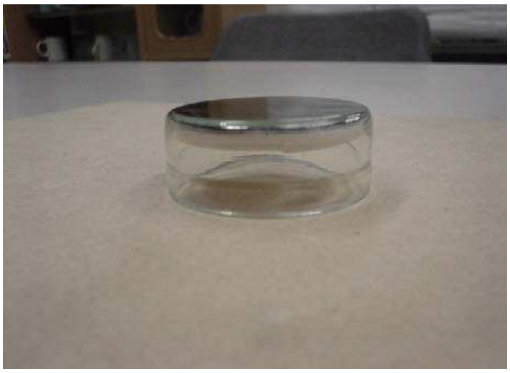


Figure 10 Echantillonnage à flux passif (PFS) de COV [90]

L'analyse des composés piégés sur les matériaux adsorbants est effectuée par désorption thermique dans un thermodésorbeur en ligne avec le système chromatographique.

VI.3 Echantillonnage passif via la microextraction sur phase solide

Une autre alternative utilisant l'extraction en mode passif et ayant inspiré la STE, est la SPME. Le potentiel de cette technique pour l'analyse de COV dans l'air intérieur [91-93] a déjà été démontré précédemment puisque des composés émis au niveau de traces ($\mu g.m^{-3}$) peuvent être analysés avec une bonne reproductibilité [87, 94, 95]. De plus, l'utilisation de cette technique d'échantillonnage ne nécessite pas d'appareillage de pompage (contrairement à l'échantillonnage par tubes d'adsorbants) lors de la phase de pré-concentration, ce qui la rend facile d'utilisation. De même, un équipement de thermo-désorption n'est pas requis lors de la désorption thermique des fibres SPME puisqu'elle s'effectue directement dans un injecteur classique de GC. En considérant que la nécessité d'un appareillage spécifique et coûteux peut limiter les possibilités d'équipement des laboratoires d'analyses, la SPME a été développée comme alternative aux techniques précitées.

VI.3.1 La microextraction sur phase solide

La SPME est une technique qui a été développée au début des années 1990 à l'université de Waterloo (Ontario, Canada) [96, 97]. Le principe repose sur l'exposition d'une fibre constituée d'un barreau de silice fondue recouvert d'une phase stationnaire. Le mode d'échantillonnage est donc passif ce qui implique un phénomène de diffusion des composés d'intérêt de l'échantillon vers la fibre selon leur affinité et où ils peuvent s'absorber ou s'adsorber en fonction de la nature de la fibre.

Le dispositif (Figure 11) ressemble à une seringue de 20 cm de long se finissant par une aiguille protectrice en inox creuse et amovible. Celle-ci abrite la fibre rétractable de quelques µm d'épaisseur et de 1 cm de long.

Figure 11 Dispositif SPME [95]

Comme décrit précédemment, la fibre SPME peut être placée directement dans un injecteur classique de chromatographes (split, splitless ou PTV) de manière à effectuer une désorption thermique des composés concentrés sur celle-ci. L'aiguille protégeant la fibre permet de percer le septum de l'injecteur, puis la fibre est exposée dans l'insert pour que la désorption thermique puisse se dérouler. L'insert utilisé dans le cas de la SPME est particulier puisqu'il ne fait que 0,75 mm de diamètre interne afin de permettre une focalisation des composés désorbés et obtenir des pics chromatographiques fins.

VI.3.2 Phases stationnaires

L'une des étapes très importante de la mise au point de l'échantillonnage SPME consiste à choisir la fibre la plus adaptée à l'extraction des composés désirés.

Pour cela, plusieurs phases existent comme les polymères de type gel que sont le PDMS et le polyacrylate. Il existe aussi des phases constituées de solides poreux de type DVB ou Carboxen (car). Ces phases sont fixées au barreau de silice par le biais de polymères tels que le PDMS [99]. Les caractéristiques des différentes fibres commercialisées sont rassemblées dans le Tableau 10.

Tableau 10 Propriétés des principales fibres SPME [100]

	Epaisseur de phase (µm)	Nature	Volume de phase (mm^3)
PDMS	7-30-100	gel	0,086-0,132-0,612
Polyacrylate	85	gel	0,521
PDMS/DVB	65	gel/solide poreux	0,357
PDMS/car	75	gel/solide poreux	0,436
Carbowax/DVB	65	gel/solide poreux	0,357

D'autres types de phases existent et continuent à se développer pour des applications spécifiques à un composé ou à une famille de composés ou bien encore spécifique de la matrice contenant les substances à analyser [101-103]. Des études menées sur les COV dans l'air ont montré que la fibre adsorbante en Polydimethylsiloxane-Carboxen (PDMS-Car) est très performante en termes de sensibilité et de capacité à adsorber les petites molécules [91, 99, 101]. En effet, l'étude faite sur l'échantillonnage en mode statique de 11 COV à 40 $\mu mol.m^{-3}$ a montré un temps d'équilibre pour la fibre PDMS nettement inférieur à celui obtenu pour les fibres adsorbantes (5 min contre 10 à 150 min suivant la fibre considérée), mais la répétabilité est moins bonne (9,2 % en moyenne contre 4,6 % pour la moyenne des fibres adsorbantes) [104]. De même, les quantités extraites sont beaucoup plus faibles : par exemple, la quantité d'acétone absorbée par la fibre PDMS est inférieure à 0,05 nmol alors qu'avec la fibre PDMS-Car, elle est supérieure à 2,24 nmol. Notamment parce que le Carboxen, comme la plupart des matériaux carbonés utilisés pour l'échantillonnage de gaz, doit ses performances à sa grande surface spécifique (720 $m^2.g^{-1}$) et à sa microporosité qui le rend particulièrement efficace pour le piégeage des petites molécules volatiles.

VI.3.3 Analyse quantitative

VI.3.3.1 Prélèvement ponctuel hors-équilibre

Le principal enjeu pour l'analyse des COV dans l'air par SPME est de disposer d'une méthodologie permettant une quantification fiable. Cela se justifie particulièrement pour les fibres adsorbantes pour lesquelles les compétitions d'adsorption avec d'autres COV ou avec l'humidité de l'air peuvent avoir lieu en raison du faible volume de l'enrobage de ce type de fibre [100].

La fibre SPME pouvant être considérée comme un échantillonneur passif, une méthodologie de quantification des COV découlant de la description des cinétiques de diffusion par les lois de Fick peut être utilisée. Ainsi, la quantité *n* (µg) de composé collectée sur la surface de piégeage en *t* secondes au travers d'un cylindre (Figure 12), de section interne *S* (cm^2) est obtenue par intégration de l'Eq.4:

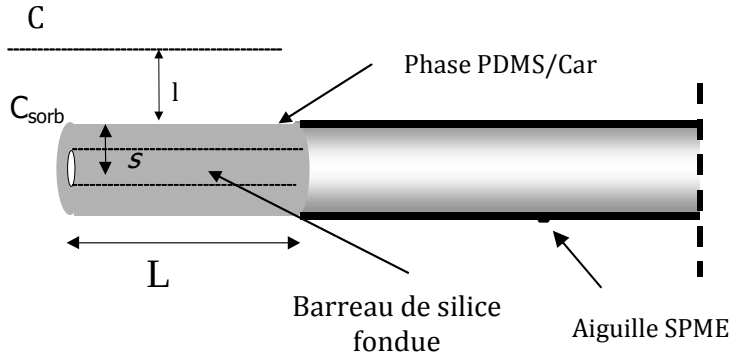


Figure 12 Schéma de fibre SPME utilisée pour des prélèvements ponctuels [100]

Avec L la longueur de la fibre, b le rayon de la fibre, l l'épaisseur de la zone de diffusion.

En régime permanent, $$n = \int_0^n dn = D_g \times S \times \frac{dC}{dX} \times \int_0^t dt \qquad \textbf{\textit{Eq.4}}$$

On note *l*, la longueur de diffusion ; *C*, la concentration de composé dans l'air et C_{sorb}, celle à la surface de l'adsorbant.

Lorsque la cinétique d'adsorption est rapide par rapport à celle de diffusion, la

concentration C_{sorb} est proche de zéro, d'où l'Eq.5:

$$n = D_g \times \frac{S}{l} \times (C - C_{sorb}) \times t = D_g \times \frac{S}{l} \times C \times t \qquad \textbf{Eq.5}$$

Avec, $D = D_g \times \frac{S}{l}$, le débit d'échantillonnage, D_g étant le coefficient de diffusion moléculaire du composé.

La quantité adsorbée *n* pour un échantillonneur donné ne dépend donc que de la concentration du composé dans l'air et du temps d'échantillonnage, le débit d'échantillonnage étant fixé par la géométrie de l'échantillonneur et le coefficient de diffusion du composé. La quantification se fait donc grâce aux courbes *n=f(Cxt)* dont l'allure est représentée sur la Figure 13.

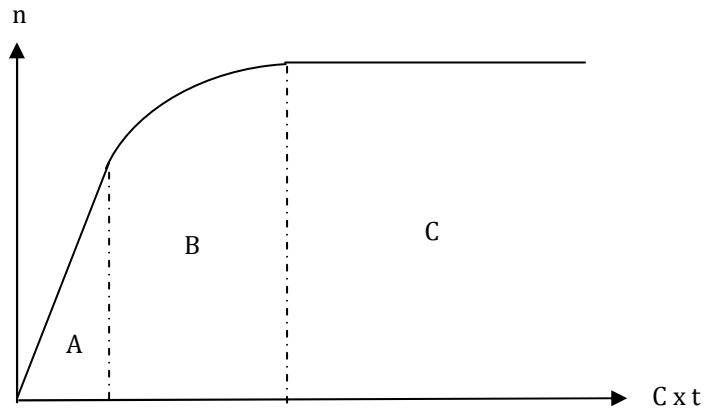


Figure 13 Evolution de la quantité n adsorbée en fonction du produit « *Cxt* »

La zone A correspond au domaine d'application de la première loi de Fick. Elle est exploitée pour l'analyse quantitative des composés dans l'air dans des conditions de fonctionnement hors équilibre.

La zone B met en évidence une diminution de la quantité adsorbée en fonction de la dose d'exposition « *Cxt* ». Le flux diffusif diminue en raison de l'augmentation de la concentration C_{sorb} à la surface de l'adsorbant. La quantification des composés à analyser n'est plus possible.

La zone C correspond à l'établissement d'un état d'équilibre entre l'adsorbant et le gaz. La quantité adsorbée n est indépendante du temps et n'est plus fonction que de C.

La solution permettant de répondre aux problèmes de compétitions sur la fibre adsorbante consiste à se placer dans la zone de co-adsorption des composés étudiés [95, 105, 106]. L'analyste peut alors choisir le temps d'extraction approprié à la gamme de concentrations qu'il souhaite mesurer et aux performances qu'il souhaite obtenir (limites de détection ou zone de linéarité) [95]. Cependant, il a aussi été montré que le prélèvement hors-équilibre limite la quantité adsorbée sur la fibre, ce qui peut augurer des problèmes de sensibilité lorsque de très faibles concentrations sont analysées ou bien que le volume d'échantillonnage étudié est faible. Larroque *et al.* ont montré que des limites de détection de l'ordre du $\mu g.m^{-3}$ pouvaient être obtenues en GC-MS, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des COV émis par les matériaux de construction [107].

Ce type d'échantillonnage, combiné à une cellule d'émission, pourrait donc être envisagé pour l'analyse des COV émis par les matériaux de construction. En effet, la conformation de la cellule FLEC® et la flexibilité d'utilisation de la fibre SPME permettrait de développer un couplage inédit entre deux outils appartenant à des méthodologies d'analyses différentes.

VI.3.3.2 Prélèvement ponctuel à l'équilibre

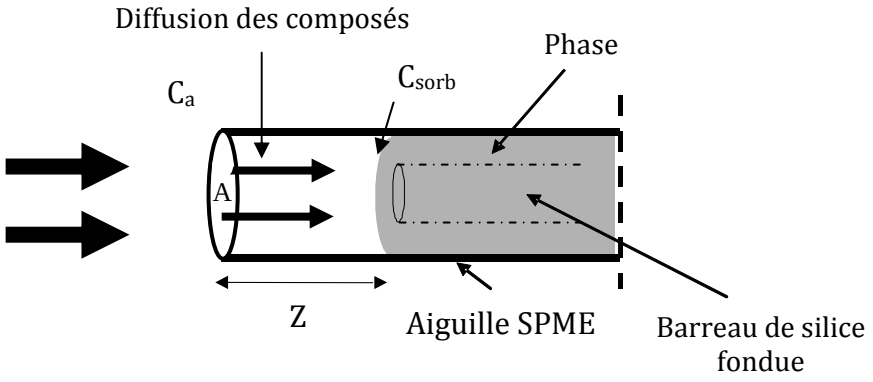
Une méthodologie de prélèvement ponctuel à l'équilibre a été développée par Larroque et *al.,* afin de mesurer la concentration en COV dans l'air intérieur [94, 107]. Cette méthodologie consiste à se placer dans un volume fermé, ce qui permet de se soustraire à l'influence de la vitesse de l'air et à effectuer une pré-concentration par SPME dans une ampoule dont le volume est connu.

L'avantage de cette méthode est d'obtenir une meilleure sensibilité lors d'une extraction à l'équilibre que hors-équilibre. Par ailleurs, le temps d'équilibre dépend du volume de la chambre d'échantillonnage. En effet, Larroque et *al.* ont montré qu'un temps d'extraction de 3h permettait d'être à l'équilibre dans des ampoules de 250 mL alors qu'un temps de 16h est requis pour un volume de 1000 mL [94]. Les performances analytiques de cet échantillonnage en ampoule de 250 mL permettent d'obtenir des limites de détection allant de 0,07 $\mu g.m^{-3}$ (toluène) à 5,9 $\mu g.m^{-3}$ pour l'acétaldéhyde.

Cette méthodea été utilisée dans l'étude présentée dans le chapitre V afin de déterminer les concentrations et la distribution des COV présents dans l'air intérieur d'un immeuble nouvellement construit.

VI.3.3.3 Prélèvement moyen

Cette méthode de quantification permet de se rapprocher de la configuration des échantillonneurs passifs usuels [108, 109] afin de minimiser les effets de l'influence des paramètres environnementaux tout en permettant des temps d'échantillonnage plus longs [110]. La figure 14 représente la conformation de la fibre SPME dans le développement de ce type de prélèvement.



C_a = concentration dans l'air et C_{sorb} = concentration à la surface de l'adsorbant

Figure 14 Schéma d'une fibre SPME utilisée pour des prélèvements moyens [97]

En effet, pour augmenter le temps d'extraction sans pour autant observer des compétitions d'adsorption, la fibre est laissée rétractée à l'intérieur de son aiguille protectrice. La surface d'adsorbant disponible à l'adsorption est donc diminuée et la diffusion des composés vers la fibre est ralentie: l'aiguille agit comme les atténuateurs de mouvements d'air intégrés dans les systèmes d'échantillonnage passif.

L'avantage majeur de cette configuration est que la distance Z de rétractation de la fibre peut être réglée, contrairement aux systèmes conventionnels. Il est donc possible d'échantillonner plus longtemps sans saturer la fibre, car en augmentant la distance de diffusion, on diminue le débit d'échantillonnage. Les prélèvements peuvent aller de 15 min à quelques jours suivant la phase utilisée et la distance Z à laquelle est placée la fibre [111].

Lestremau *et al.* ont testé l'influence de la vitesse en incluant l'effet de la direction de l'air par rapport à la fibre (PDMS-Car) [112]. Sur un temps d'extraction de 2 h, pour quatre vitesses testées (0, 2, 8 et 48 $cm.s^{-1}$), que la fibre soit parallèle ou

perpendiculaire au flux d'air, il n'y a pas de différence significative sur le débit d'échantillonnage [99].

Cette approche d'échantillonnage est intéressante pour la détermination de concentrations de COV sur une journée de travail, par exemple.

Elle est actuellement à l'étude dans notre laboratoire pour l'évaluation de COV odorants dans l'environnement d'un site industriel [113]. Les premiers essais utilisant une fibre PDMS-car rétractée dans l'aiguille n'ont pas été satisfaisants en raison d'une trop faible sensibilité. Pour augmenter la diffusion des COV vers l'adsorbant sans pour autant subir les conditions de vent, la fibre a été exposée dans un cylindre diffusif commercialisé pour les échantillonneurs passifs Radiello® (Figure 15 et Tableau 11).

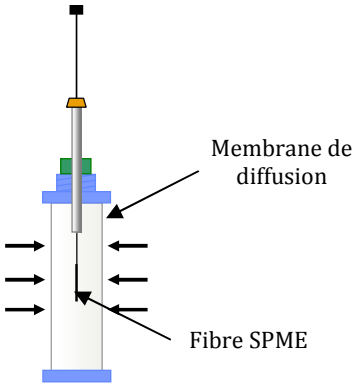


Figure 15 Système utilisé pour l'échantillonnage moyen d'air ambiant.

Tableau 11 Caractéristiques du corps diffusif.

Epaisseur de la paroi	Porosité	Longueur du parcours diffusif
1,7 mm	25 ± 5 µm	18 mm

Source : www.radiello.it

Cette méthode sera appliquée dans le chapitre V pour définir la composition qualitative des COV dans l'air intérieur du bâtiment neuf étudié sur une période de 8 h.

IV Conclusion

Ce chapitre a montré l'intérêt de développer une méthodologie analytique alternative pour le contrôle rapide des COV émis par des matériaux de construction neufs (moquette, sols plastiques, linoléum, parquets…). Pour cela, une méthode de préconcentration est indispensable en raison des faibles concentrations émises dans l'air intérieur (de l'ordre du $\mu g.m^{-3}$ au $mg.m^{-3}$). Dans cette étude, c'est la technique de la microextraction sur phase solide qui a été retenue pour sa simplicité et sa rapidité d'utilisation, tant au niveau du prélèvement qu'au niveau de l'analyse. La fibre PDMS-Car a été sélectionnée puisqu'elle permet d'atteindre des limites de détection répondant aux objectifs de mesures.

La méthode d'extraction hors équilibre est prioritairement envisagée car elle présente un bon compromis entre un prélèvement court et une sensibilité suffisante. Le mode d'échantillonnage passif sera couplé à une cellule d'émission FLEC®.

Le chapitre II suivant décrit les conditions expérimentales utilisées pour le développement de cette méthodologie.

REFERENCES

1. Elichegaray, C., Bouallala, S., and Desqueyroux, H., *Risques sanitaires et pollution de l'air : état des lieux et point de vue de l'ADEME,* Techniques sciences méthodes, 2005. **7-8**: p. 20-23.

2. *Loi n°96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie,* Version consolidée au 14 juin 2006, from: http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=LEGITEXT000005622536&dateTexte=20090106.

3. Thibaut, G., *L'exposition au risque lié à la pollution urbaine de l'air : hier, aujourd'hui, demain.* Techniques sciences méthodes, 2005. **7-8**: p. 25-33.

4. WHO, *"Indoor air pollutants: exposure and health*, W.R. Publications, Editor. 1983, Regional Office for Europe, Copenhagen WHO: Copenhagen. p. 48.

5. Ezratty, V., *Le sick building syndrome (SBS) ou syndrome des bâtiments malsains = The sick building syndrome (SBS).* La Presse médicale, 2003. **32**(33): p. 1572-1579.

6. Leroyer, C. and Dewitte, J.-D., *Syndrome des bâtiments malsains*, in *L'air et la santé*, M.-S. Flammarion, Editor. 2003. p. 242-252.

7. Com-Ruelle, L., Crestin, B., and Dumesnil, S., *L'asthme en France selon les stades de sévérité*. 2000: Paris.

8. Clarisse, B. and Momas, I., *Place des facteurs environnementaux dans les facteurs de risque de l'asthme: études de cohortes de nouveau-nés.* Revue Française des Laboratoires, 2003. **2003**(349): p. 43-48.

9. Rsein. *Info santé environnement intérieur: Bulletin n°6.*, 2003, from: http://rsein.ineris.fr/bullinfo/bulletinpdf/bulletin_rsein_6.pdf.

10. Mosqueron, L. and Nedellec, V., *Inventaire des données françaises sur la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments*. 2001, Observatoire de la Qualité de l'Air: Paris.

11. Kirchner, S., et al., *Campagne nationale logements : Etat de la qualité de l'air dans les logements français*, in *Rapport final*. 2007, Observatoire de la quailté de l'air intérieur: Paris.

12. OQAI. *Radon*., 2008, from: http://www.air-interieur.org/oqai.aspx?idarchitecture=110&idpage=118&Country.

13. Lieutier-Colas, F., et al., *Bronchial challenge tests in asthmatics sensitized to cat: Influence of the particle size on the bronchial response.* Journal of Allergy and Clinical Immunology, 2002. **109**(1): p. 41.

14. Sporik, R., et al., *Exposure to House-Dust Mite Allergen (Der-P-I) and the Development of Asthma in Childhood - a Prospective-Study.* New England Journal of Medicine, 1990. **323**(8): p. 502-507.

15. OQAI. *Amiante*. 2008, from: http://www.air-interieur.org/oqai.aspx?idarchitecture=95&idpage=0&Country=.

16. Simoni, M., et al. *Indoor air pollution and respiratory health in the elderly*. in *Workshop on Air Pollution Effects in the Elderly*. 2001. Pisa, Italy: European Respiratory Soc Journals Ltd.

17. Nathanson, T., *Guide technique pour l'évaluation de la qualité de l'air ans les immeubles à bureaux*. 1995, Gouvernement du Canada.

18. Lévesque, B., ed. *Environnement et santé publique*. Editions Tec & Doc ed. Qualité de l'air intérieur. Vol. Chap. 12. 2003. 317-332.

19. AFSSET, *Les Nanomatériaux, Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement*. 2006: Maisons-Alfort. p. 253.

20. Levesque, B., et al., *Asthma and allergic rhinitis in Quebec children.* Can Respir J, 2004. **11**(5): p. 343-8.

21. Krieger, P., et al., *Asthma and domestic chemical pollutants (excluding tobacco).* Revue Des Maladies Respiratoires, 1998. **15**(1): p. 11-24.

22. Bulteau, G. (2004). Définition d'une méthodologie d'évaluation des procédés d'élimination ds composés organiques volatils de l'air intérieur. Nantes, Université de Nantes.

23. INERIS. *Exposition aux pesticides dans l'environnement intérieur*., 7 mai 2008, from: http://www.ineris.fr/index.php?module=cms&action=getContent&id_heading_object=1179.

24. IPCS, *Assessing human health risks of chemicals: derivation of guidance values for health-based exposure limits*, in *International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 170)*. 1994, World Health Organization: Geneva.

25. WHO, *Polychlorinated biphenyls : Human health aspects*, in *Concise International Chemical Assessment* 2003, World Health Organization: Genava.

26. INERIS, *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs)*, in *Rapport final*. 2003 (remis à jour en 2006). p. 64.

27. 1999, C.d.m., *Directive 1999/13/CE relative à la réduction de composés organiques volatiles dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installation*. 1999, Journal officiel des communautés Européennes. p. 001-002.

28. INRS, *Les hydrocarbures aromatiques*, in *Fiche solvants*. 2004: Paris. p. 6.

29. INRS, *Les hydrocarbures hallogénés*, in *Fiche solvant*. 2004: Paris. p. 8.

30. Farrow, A., et al., *Symptoms of mothers and infants related to total volatile organic compounds in household products.* Archives of Environmental Health, 2003. **58**(10): p. 633-641.

31. INRS, *Benzène*, in *Fiche toxicologique*. 2007: Paris. p. 12.

32. INRS, *Toluène*, in *Fiche toxicologique*. 2008: Paris. p. 10.

33. INRS, *Styrène*, in *Fiche toxicologique*. 2006: Paris. p. 12.

34. INRS, *Trichloroéthylène*, in *Fiche toxicologique*. 2008: Paris. p. 12.

35. INRS, *Tétrachloroéthylène*, in *Fiche toxicologique*. 2004: Paris. p. 8.

36. INRS, *Aldéhyde formique et solutions aqueuses*, in *Fiche toxicologique*. 2008: Paris. p. 10.

37. INRS, *Aldéhyde acétique*, in *Fiche toxicologique*. 2004: Paris. p. 6.

38. INRS, *Acroléine*, in *Fiche toxicologique*. 1999: Paris. p. 6.

39. Meininghaus, R., et al., *Risk assessment of sensory irritants in indoor air - a case study in a French school.* Environment International, 2003. **28**(7): p. 553-557.

40. ORAMIP, 2008, from: http://www.oramip.org/content/oramip/index.php.

41. AFSSET, *Le formaldéhyde*, in *Valeurs guides de qualité d'air intérieur*. 2007: Maisons-Alfort. p. 83.

42. Ritchie, I.M. and Lehnen, R.G., *Formaldehyde-Related Health Complaints of Residents Living in Mobile and Conventional Homes.* American Journal of Public Health, 1987. **77**(3): p. 323-328.

43. AFSSET, *Le benzène*, in *Valeurs guides de qualité d'air intérieur*. 2008, Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail: Maisons-Alfort. p. 95.

44. Fang, L., Clausen, G., and Fanger, P.O., *Impact of temperature and humidity on the perception of indoor air quality.* Indoor Air-International Journal of Indoor Air Quality and Climate, 1998. **8**(2): p. 80-90.

45. Ohura, T., et al., *Organic air pollutants inside and outside residences in Shimizu, Japan: Levels, sources and risks.* Science of the Total Environment, 2006. **366**(2-3): p. 485-499.

46. Howard-Reed, C., Wallace, L.A., and Ott, W.R., *The effect of opening windows on air change rates in two homes.* Journal of the Air & Waste Management Association, 2002. **52**(2): p. 147-159.

47. Wargocki, P., et al., *Ventilation and health in non-industrial indoor environments: report from a European Multidisciplinary Scientific Consensus Meeting (EUROVEN).* Indoor Air, 2002. **12**(2): p. 113-128.

48. Edwards, R.D., et al., *VOC source identification from personal and residential indoor, outdoor and workplace microenvironment samples in EXPOLIS-Helsinki, Finland.* Atmospheric Environment, 2001. **35**(28): p. 4829-4841.

49. Lundgren, B., Jonsson, B., and Ek-Olausson, B., *Materials Emission of chemicals - PVC flooring Materials.* Indoor Air, 1999. **9**(3): p. 202-208.

50. OQAI, 2008, from: http://www.air-interieur.org/oqai.aspx?idarchitecture=1&country=.

51. Weisel, C.P., et al., *Relationship of Indoor, Outdoor and Personal Air (RIOPA) Study: Study design, methods and quality assurance/control results.* Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology, 2005. **15**(2): p. 123-137.

52. Wilke, O., Jann, O., and Brodner, D., *VOC- and SVOC-emissions from adhesives, floor coverings and complete floor structures.* Indoor Air, 2004. **14 Suppl. 8**: p. 98-107.

53. Guo, H., et al., *Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong.* Atmospheric Environment, 2003. **37**(1): p. 73-82.

54. Schneider, P., et al., *Indoor and outdoor BTX levels in German cities.* Science of the Total Environment, 2001. **267**(1-3): p. 41-51.

55. Tumbiolo, S., et al., *Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in air by solid phase micro-extraction/gas chromatography/mass spectrometry.* Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004. **380**(5-6): p. 824-830.

56. PACE, *A Study of Exposure to Motor Gasoline Hydrocarbon Vapours at Service Stations*, in *Phase II — Summer Study*. 1987, Petroleum Association for Conservation of the Canadian Environment: Ottawa.

57. PACE, *A Study of Exposure to Motor Gasoline Hydracarbon Vapours at Service Stations* in *Phase III - Winter Study*. 1989, Petroleum Association for Conservation of the Canadian Environment: Ottawa.

58. Totani, N., et al., *Carbonyl compounds vaporize from oil with steam during deep-frying.* Journal of oleo science, 2007. **56**(9): p. 449-456.

59. Boiteau, H., *Pollutions liées aux travaux de bricolage et d'entretien dans les habitations.* Pollution Atm., 1988. **30**: p. 153-155.

60. Boiteau, H.L., *Air pollution due to «Do-it-yourself» activities at home.* Aerobiologia, 1991. **7**(1): p. 17-22.

61. Nazaroff, W.W. and Weschler, C.J., *Cleaning products and air fresheners: exposure to primary and secondary air pollutants.* Atmospheric Environment, 2004. **38**(18): p. 2841-2865.

62. Grimaldi, F. and Déoux, S., *Polluants atmospheriques interieurs.* L'air et la Sante, 2004: p. 35-53.

63. Blondeau, P., et al., *Assessment of contaminant diffusivities in building materials from porosimetry tests.* Indoor Air, 2003. **13**(3): p. 302-310.

64. Jarnstrom, H., et al., *Reference values for structure emissions measured on site in new residential buildings in Finland.* Atmospheric Environment, 2007. **41**(11): p. 2290-2302.

65. Järnström, H., et al., *Comparison of VOC and ammonia emissions from individual PVC materials, adhesives and from complete structures.* Environment International, 2008. **34**(3): p. 420-427.

66. Won, D., et al., *A Material emission database for 90 target VOCs*, in *A Material emission database for 90 target VOCs*. 2005: Ottawa.

67. Lin, C.-C., et al., *Evaluation of impact factors on VOC emissions and concentrations from wooden flooring based on chamber tests.* Building and Environment, 2009. **44**(3): p. 525-533.

68. ECA, *Solid flooring materials*, in *Evaluation of VOC emissions from buildings products*. 1997: Luxembourg.

69. Wilke, O., Jann, O., and Brodner, D. *VOC- and SVOC-emissions from adhesives, floor coverings and complete floor structures*. in *Indoor Air 2002*. 2002.

70. Kagi, N., et al., *Secondary VOC emissions from flooring material surfaces exposed to ozone or UV irradiation.* Building and Environment. **In Press, Corrected Proof**.

71. Kleno, J.G., et al., *Determination of Ozone Removal Rates by Selected Building Products Using the FLEC Emission Cell.* Environmental science & technology, 2001. **35**(12): p. 2548-2553.

72. Wang, H. and Morrison, G.C., *Ozone-Initiated Secondary Emission Rates of Aldehydes from Indoor Surfaces in Four Homes.* Environmental science & technology, 2006. **40**(17): p. 5263-5268.

73. Huang, H., Haghighat, F., and Blondeau, P., *Volatile organic compound (VOC) adsorption on material: influence of gas phase concentration, relative humidity and VOC type.* Indoor Air, 2006. **16**(3): p. 236-247.

74. Kato, S., et al. *Measurements of adsorption isotherms of various building and adsorptive materials*. in *10th International Conference on Indoor Air Quality and Climate (Indoor Air 2005)*. 2005. Beijing, PEOPLES R CHINA: Tsinghua University Press.

75. Tiffonnet, A.L., et al., *Sorption isotherms of acetone on various building materials.* Indoor and Built Environment, 2002. **11**(2): p. 95-104.

76. Seo, J., et al., *Performance test for evaluating the reduction of VOCs in rooms and evaluating the lifetime of sorptive building materials.* Building and Environment, 2009. **44**(1): p. 207-215.

77. OQAI. *Plan National Santé Environnement 2*. « Comment concilier énergie, qualité de l'air intérieur et santé », 2008, from: http://www.air-interieur.org/userdata/documents/243_Noguera_Min_ecologie_Pollutec04122088.pdf.

78. LEFORT, F. *INIES, un outil dans l'esprit du Grenelle de l'Environnement.*, 2008, from: http://www.cstb.fr/fileadmin/documents/webzines/2008-12/INIES-F-Lefort.pdf.

79. AFSSET, *Procédure de qualification des produits de construction sur la base de leurs émissions de COV et de formaldéhyde et de critères sanitaires*, in *Rapport du groupe de travail Afsset "COV et produits de construction"*. 2006: MAISONS-ALFORT.

80. Bautechnik, D.I.f., 2008, from: http://www.dibt.de/index_eng.html.

81. AFNOR (2006). Dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement - Méthode de la chambre d'essai. Air intérieur

82. Rousselle, C. *Protocole d'évaluation des émissions de produits de construction*. Valeurs Guides de qualité d'Air Intérieur, 2007, from: http://rsein.ineris.fr/actualite/actu_pdf/colloque2007/14-RSEIN_OQAI_Rousselle.pdf.

83. Eurofins, 2008, from: http://product-testing.eurofins.com/media/17562/Microchamber%20for%20emission%20testing%20-%20fr.pdf.

84. Schripp, T., et al. *A microscale device for measuring emissions from materials for indoor use*. in *Spec 2006*. 2006. Heidelberg, GERMANY: Springer Heidelberg.

85. Bicchi, C., et al., *Sorptive tape extraction in the analysis of the volatile fraction emitted from biological solid matrices.* Journal of Chromatography A, 2007. **1148**(2): p. 137-144.

86. Riazanskaia, S., et al., *The analytical utility of thermally desorbed polydimethylsilicone membranes for in-vivo sampling of volatile organic compounds in and on human skin.* Analyst, 2008. **133**(8): p. 1020-1027.

87. Tuduri, L., Desauziers, V., and Fanlo, J.L., *Potential of solid-phase microextraction fibers for the analysis of volatile organic compounds in air.* Journal of Chromatographic Science, 2001. **39**(12): p. 521-529.

88. Fujii J. M., Shinoharab N., Limb A., Otakeb T., Kumagaib K., Yanagisawa Y., *A study on emission of phthalate esters from plastic materials using a passive flux sampler.* Atmospheric Environment, 2003, **37**: p. 5495–5504.

89. Shinohara N., Kai Y., Mizukoshi A., Fujii M., Kumagai K., On-site passive flux sampler measurement of emission rates of carbonyls and VOCs from multiple indoor sources. Building and Environment, 2009, **44**: p. 859–863.

90. Shinohara N., Fujii M., Yamasakic A., Yanagisawa Y., Passive flux sampler for measurement of formaldehyde emission rates. Atmospheric Environment, 2007, **41**: p. 4018–4028.

91. Augusto, F., Koziel, J., and Pawliszyn, J., *Design and validation of portable SPME devices for rapid field air sampling and diffusion based calibration.* Analytical Chemistry, 2001. **73**(3): p. 481-486.

92. Koziel, J.A., Noah, J., and Pawliszyn, J., *Field sampling and determination of formaldehyde in indoor air with solid-phase microextraction and on-fiber derivatization.* Environmental Science & Technology, 2001. **35**(7): p. 1481-1486.

93. Koziel, J.A. and Pawliszyn, J., *Air sampling and analysis of volatile organic compounds with solid phase microextraction.* Journal of the Air & Waste Management Association, 2001. **51**(2): p. 173-184.

94. Larroque, V., Desauziers, V., and Mocho, P., *Development of a solid phase microextraction (SPME) method for the sampling of VOC traces in indoor air.* Journal of Environmental Monitoring, 2006. **8**(1): p. 106-111.

95. Tuduri, L., Desauziers, V., and Fanlo, J.L., *A simple calibration procedure for volatile organic compounds sampling in air with adsorptive solid-phase microextraction fibres.* Analyst, 2003. **128**(8): p. 1028-1032.

96. Pawliszyn, J., *solid phase micro extraction: theory and practice*. VCH Ed ed. 1997, New York: Wiley. 275.

97. Arthur, C.L. and Pawliszyn, J., *Solid-Phase Microextraction with Thermal-Desorption Using Fused-Silica Optical Fibers.* Analytical Chemistry, 1990. **62**(19): p. 2145-2148.

98. Supelco. 2008, from: http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography.html.

99. Lestremau, F. (2003). Développement d'une méthodologie analytique pour le dosage de composés soufrés malodorants dans différentes matrices environnementales. Pau, Université de Pau et des Pays de l'Adour. 168 p.

100. Larroque, V. (2006). Développement d'une méthode de micro-extraction sur phase solide pour l'analyse de composés organiques volatils dans l'air intérieur. Pau, Université de Pau et des Pays de l'Adour. 185 p.

101. Mullett, W.M., Martin, P., and Pawliszyn, J., *In-tube molecularly imprinted polymer solid-phase microextraction for the selective determination of propranolol.* Analytical Chemistry, 2001. **73**(11): p. 2383-2389.

102. Yu, A.-N., et al., *Analysis of volatile compounds in traditional smoke-cured bacon (CSCB) with different fiber coatings using SPME.* Food Chemistry, 2008. **110**(1): p. 233-238.

103. Mullett, W.M. and Pawliszyn, J., *The development of selective and biocompatible coatings for solid phase microextraction.* Journal of Separation Science, 2003. **26**(3-4): p. 251-260.

104. Tuduri, L. (2002). Analyse de traces de composés organiques volatils dans l'air par microextraction sur phase solide. Pau, Université de Pau et des Pays de l'Adour. 242 p.

105. Semenov, S.N., Koziel, J.A., and Pawliszyn, J. *Kinetics of solid-phase extraction and solid-phase microextraction in thin adsorbent layer with saturation sorption isotherm*. in *ExTech Symposium on Advances in Extraction Technologies*. 1999. Waterloo, Canada: Elsevier Science Bv.

106. Tuduri, L., Desauziers, V., and Fanlo, J.L., *Determination of absolute amount extracted by solid-phase microextraction: Different approaches under examination.* Journal of Microcolumn Separations, 2000. **12**(10): p. 550-557.

107. Larroque, V., Desauziers, V., and Mocho, P., *Comparison of two solid-phase microextraction methods for the quantitative analysis of VOCs in indoor air.* Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006. **386**(5): p. 1457-1464.

108. Pennequin-Cardinal, A., et al., *Dependence on sampling rates of Radiello® diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time.* Talanta, 2005. **65**(5): p. 1233-1240.

109. Plaisance, H., Leonardis, T., and Gerboles, M., *Assessment of uncertainty of benzene measurements by Radiello diffusive sampler.* Atmospheric Environment, 2008. **42**(10): p. 2555-2568.

110. Khaled, A. and Pawliszyn, J. *Time-weighted average sampling of volatile and semi-volatile airborne organic compounds by the solid-phase microextraction device*. in *Analytical Separations 2000 Symposium*. 1999. Vaals, Netherlands: Elsevier Science Bv.

111. Koziel, J., et al. *Field air analysis with SPME device* in *Measurement for the Next Millennium - International Symposium Celebrating the 3rd Millennium*. 1999. Egmond Aan Zee, Netherlands: Elsevier Science Bv.

112. Lestremau, F., et al., *Evaluation of solid-phase microextraction for time-weighted average sampling of volatile sulfur compounds at ppb concentrations.* Analytical Chemistry, 2003. **75**(11): p. 2626-2632.

113. Desauziers, V., et al., *Evaluation de l'impact des sources olfactives d'origine industrielles sur les riverains*, in *rapport ADEME*. 2009.

114. Nicolas M., 2007, http://www.enpc.fr/cereve/jse/presentations/8-Nicolas-Melanie-2007.pdf.

Chapitre II

MISE EN PLACE DES CONDITIONS OPERATOIRES

MISE EN PLACE DES CONDITIONS OPERATOIRES

MISE EN PLACE DES CONDITIONS OPERATOIRES *81*

I COV étudiés *87*

I.1 Choix des COV modèles **87**

I.2 Vérifications préliminaires **89**

II Systèmes chromatographiques *89*

II.1 GC-MS **90**

II.2 GC-FID **90**

II.3 Séparation chromatographique **90**

III Génération de gaz étalon *92*

III.1 Systèmes existants **92**

III.1.1 Méthodes statiques 92

III.1.2 Méthodes dynamiques 92

III.1.2.1 La perméation 93

III.1.2.2 La diffusion 94

III.1.2.3 L'injection liquide 94

III.1.3. Systèmes de génération de gaz étalon de référence 94

III.1.3.1 Injection liquide par pousse-seringue 94

III.1.3.2 Injection liquide par débitmètre massique 95

III.1.3.3 Nouveau système de génération de gaz étalon 97

III.2 Validation du générateur de gaz étalons **99**

III.2.1 Procédure de validation 99

III.2.2 Validation du système de génération de gaz étalon 100

III.2.3 Reproductibilité et répétabilité de la génération de gaz étalon 102

III.2.4 Validation pour six COV modèles 103

III Couplage FLEC®-SPME *104*

III.1 Description du couplage FLEC®-SPME **104**

III.2 Contrôle du couplage FLEC®-SPME **105**

IV Conclusion *108*

REFERENCES *109*

Table des illustrations

Figures

FIGURE 1 CHROMATOGRAMME OBTENU EN GC-FID APRES INJECTION D'UNE SOLUTION DE COV A 5 $g.L^{-1}$ 91
FIGURE 2 SCHEMA D'UN TUBE DE PERMEATION [10] 93
FIGURE 3 SCHEMA DU MONTAGE DE GENERATION DE GAZ ETALON PAR INJECTION CONTINUE [5] 95
FIGURE 4 SCHEMA DU GENERATEUR DE GAZ ETALON UTILISE PAR LARROQUE ET AL. [17] 96
FIGURE 5 PHOTO DU NOUVEAU DISPOSITIF DE GENERATION DE GAZ ETALON 98
FIGURE 6 SCHEMA DU DISPOSITIF DE GENERATION DE GAZ ETALON 98
FIGURE 7 COMPARAISON DES DROITES D'ETALONNAGE DE REFERENCE ET EXPERIMENTALE EN GC/FID DU TOLUENE 101
FIGURE 8 PHOTO DU MONTAGE FLEC® -SPME 105
FIGURE 9 CHROMATOGRAMME OBTENU EN GC-FID AVANT NETTOYAGE DE LA FLEC® 106
FIGURE 10 BLANCS D'ANALYSE EN GC-MS POUR 3H D'EXTRACTION AVEC UNE FIBRE SPME 107

Tableaux

TABLEAU 1 LISTE DE COV MODELES PROPOSEE PAR LE CSTB 87
TABLEAU 2 CARACTERISTIQUES DES COV ETUDIES 88
TABLEAU 3 TEMPS DE RETENTION DES COV ETUDIES 92
TABLEAU 4 RESULTATS OBTENUS POUR LES METHODES DE REFERENCE 100
TABLEAU 5 COMPARAISON DES VALEURS DE REFERENCE ET EXPERIMENTALES DES CONCENTRATIONS GENEREES ($\mu mol.m^{-3}$) POUR LE TOLUENE 101
TABLEAU 6 REPRODUCTIBILITE ET REPETABILITE DES COV MODELES GENERES 102
TABLEAU 7 EQUATION DES DROITES D'ETALONNAGE POUR 6 DES COV 103
TABLEAU 8 COMPARAISON DES DEUX ETALONNAGES REALISES POUR 6 COV EN MELANGE 104

I COV étudiés

I.1 Choix des COV modèles

Le choix des COV modèles utilisés pour le développement de la méthodologie analytique est inspiré de la stratégie de hiérarchisation adoptée par le groupe de travail de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur en novembre 2002 et mis à jour en décembre 2004 [1]. La philosophie de cette stratégie a donc été reprise dans le travail qui suit. Elle se base sur la prise en compte des risques sanitaires potentiels d'un COV par voie respiratoire dans les milieux intérieurs et sur la spécificité de la problématique de la pollution intérieure, témoignant de la fréquence à laquelle les substances sont retrouvées dans les logements. Il tient compte des fortes émissions de certains COV et de leur présence dans plusieurs matériaux de construction de façon à réaliser un « screening » large et efficace. De plus, certains COV ont été sélectionnés de par leur présence caractéristique dans un type de matériau. Enfin, les données toxicologiques ont aussi été prises en compte dans le choix de certains composés qui, malgré de faibles concentrations, peuvent tout de même poser des problèmes sanitaires (méthyl vinyl cétone).

La sélection des différents composés à étudier s'est effectuée à partir d'une liste, dressée par le CSTB, contenant une trentaine de composés répartis selon leur forte ou faible émission par les matériaux de construction (Tableau 1).

Tableau 1 Liste de COV modèles proposée par le CSTB

EMISSION FORTE		**EMISSION FAIBLE**
acide acétique	décahydronaphtalène	4-phénylcyclohexène
acide 2-éthylhexanoïque	hexylcyclohexane	4-vinylcyclohexène
2-(2-butoxyethoxy)-éthanol	*n*-undécane	méthyl vinyl cétone
1-butoxy-2-propanol	*n*-décane	trans-2-Hexenal
2-ethyl-1-hexanol	benzaldéhyde	caprolactam
phénol	hexanal	2-Phénoxyethanol
d-Limonène	2-hexanone	méthyl méthacrylate
1-dodécène	1,2-propanediol	2-ethylhexyl acrylate
α-pinène	*n*-méthyl-2-pyrrolidone	2,6-di-tert-butyl-p-Cresol
styrène		trans,trans-2,4-hexadienal

Le choix des COV modèles est issu des résultats obtenus lors d'études effectuées par *Won et al.* [2] sur 90 COV dont 74 ont été détectés dans des revêtements de sol (Tableau 7 et 8 du §III.3.1). Ainsi, des composés de la liste du CSTB comme le benzaldéhyde, l'hexanal, le 2-éthyl-1-hexanol, le décane, le styrène, l'α-pinène et l'acide acétique ont été retenus.

Les deux derniers composés retenus pour être recherchés dans les revêtements de sols sont la méthyl vinyl cétone et le méthyle méthacrylate qui permettent de représenter respectivement la famille des cétones et des esters. Ceci permet d'élargir la gamme des recherches et aussi de s'intéresser à des COV qui ne sont pas très étudiés en raison du peu de connaissance en matière toxicologique.

D'autres COV ont ensuite été rajoutés à cette liste suite aux études effectuées sur des échantillons réels (Chapitre V), afin d'apporter des précisions quand aux quantités émises par les matériaux. Ces composés sont l'acétone, le butanol, l'éthanol, la cyclohexanone et le toluène. Ceci porte finalement le nombre de composés étudiés à un total de quinze (Tableau 2).

Tableau 2 Caractéristiques des COV étudiés

COV	Fabricant	Pureté (%)	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Densité	Température d'ébullition (°C)	Pression de vapeur à 20°C (hPa)
acétone	ACROS	99,0	58,08	0,790	56,3	228,0
méthyl vinyl cétone	ALDRICH	99,0	70,09	0,842	79,6	110,0
éthanol	CARLO ERBA	99,8	46,07	0,789	78,4	59,0
méthyl méthacrylate	ACROS	99,0	100,12	0,930	100,5	40,5
toluène	ACROS	99,0	92,14	0,867	110,6	29,0
butanol	ACROS	99,5	74,12	0,809	117,7	17,3
acide acétique	ACROS	99,8	60,05	1,049	118,0	15,8
hexanal	FLUKA	≥ 97,0	100,18	0,816	128,6	12,0
p-xylène	ACROS	99,0	106,16	0,860	138,0	8,0
styrène	ACROS	≥ 99,5	104,15	0,906	146,0	6,4
cyclohexanone	UCB	99,5	98,15	0,950	156,0	4,7
α-pinène	ACROS	98,0	136,23	0,859	157,0	5,0
benzaldéhyde	FLUKA	≥ 99,0	106,12	1,045	179,0	1,3
n-décane	ACROS	99,0	142,28	0,735	174,2	0,95
2-éthyl-1-hexanol	ACROS	99,0	130,23	0,833	183,0	0,11

I.2 Vérifications préliminaires

De précédents travaux [3] ont montré que certains COV comme les composés soufrés ou azotés étaient susceptibles de réagir (dégradation, oxydation thermique) lors de l'étape de désorption thermique.

En effet, le Carboxen étant un matériau carboné microporeux, la désorption quantitative des COV requiert des températures relativement élevées (aux alentours de 300°C). De plus, certains éléments (Fe, Ni...) [4] identifiés dans le Carboxen peuvent intervenir dans la catalyse de certaines réactions d'oxydation.

Les tests ont été effectués en exposant la fibre SPME pendant quelques secondes aux vapeurs pures du COV étudié. L'analyse est ensuite réalisée en GC-MS afin d'identifier les composés adsorbés sur la fibre (§II). La température de désorption de l'injecteur a été fixée à 320°C puisqu'elle est préconisée pour s'affranchir d'éventuels effets de mémoire [5].

Les chromatogrammes n'ont pas montré la présence de sous-produits qui se seraient formés lors de la phase de désorption thermique.

II Systèmes chromatographiques

La programmation de température du four utilisée pour les deux types de détection décrits en suivant, a été inspirée de celle déterminée dans les travaux de Won *et al.* [2]. Elle a été programmée ainsi : 40 °C pendant 4 min, puis une augmentation de température de 5 °C.min^{-1} jusqu'à 140 °C, puis de 10 °C.min^{-1} jusqu'à 240 °C et enfin de 25 °C.min^{-1} jusqu'à 290 °C, maintenu pendant 14 min. Les séparations chromatographiques sont effectuées via une colonne polaire de type VF-5ms (Varian, Les Ulis, France), de 60 m x 0,25 mm de diamètre interne, ayant une épaisseur de film de 1,0 µm.

Les développements chromatographiques ont été effectués en accord avec les travaux réalisés au CSTB, c'est-à-dire que le couplage GC-MS a été utilisé pour identifier les composés émis par les matériaux de construction et leur quantification a été réalisée par GC/FID.

II.1 GC-MS

Un chromatographe en phase gazeuse Varian CP-3800 couplé avec un spectromètre de masse quadripôle (MS) 1200Q (Varian, Les Ulis, France) a été utilisé pour l'identification. L'injecteur PTV 1079 est équipé d'un liner de diamètre interne 0,75 mm et chauffé à 320 °C en mode splitless. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur avec un débit de 2,0 $mL.min^{-1}$. La ligne de transfert vers le MS est maintenue à 280 °C et la source d'ion à 250 °C. L'acquisition en mode impact-électronique (EI) est démarrée 4 min après l'introduction de l'échantillon. Le domaine de masse étudié est compris entre 30–250 u.m.a. et l'acquisition s'est faite à 0,5 $scan.s^{-1}$.

II.2 GC-FID

Un chromatographe en phase gazeuse Varian CP-3800 GC (Varian, Les Ulis, France) équipé d'un injecteur 1177 split/splitless et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) est utilisé pour la quantification. L'injecteur split/splitless est doté d'un liner de diamètre interne 0,75 mm, chauffé à 320 °C. Le gaz vecteur est de l'hélium avec un débit de 2,0 $mL.min^{-1}$. La température du FID est de 300 °C. Les signaux sont collectés et enregistrés avec le logiciel Varian Star Workstation (Varian, Les Ulis, France).

L'avantage du FID, hormis sa plus grande sensibilité pour la détection des COV, est que la réponse obtenue dépend principalement du nombre de carbones effectifs présents dans la molécule analysée. Ce principe a déjà été utilisé dans de précédents travaux afin de quantifier des composés par rapport à la réponse obtenue pour le toluène [6]. L'utilisation de cette caractéristique permet d'être semi-quantitatif sur des composés appartenant à la même famille. L'utilisation des facteurs de réponse est développée dans le chapitre III.

II.3 Séparation chromatographique

La séparation a été mise au point par des injections de 1µL, en utilisant une seringue Hamilton de 1 µl (Bellefonte, PA, Etats-Unis), de solutions étalons des COV modèles dans du *n*-butanol à une concentration individuelle de $5g.L^{-1}$. Le liner (2,0x72,0 mm) utilisé étant prévu pour des injections gazeuses, le volume gazeux correspondant

au microlitre du mélange injecté reste compatible avec celui-ci [5]. Il n'y a donc pas de pertes lors de la vaporisation des solutions étalons. Ce solvant a été choisi car il n'interfère pas avec les COV à analyser. Les injections ont été effectuées en appliquant un split 20.

Un exemple de chromatogramme obtenu en GC-FID est donné en Figure 1.

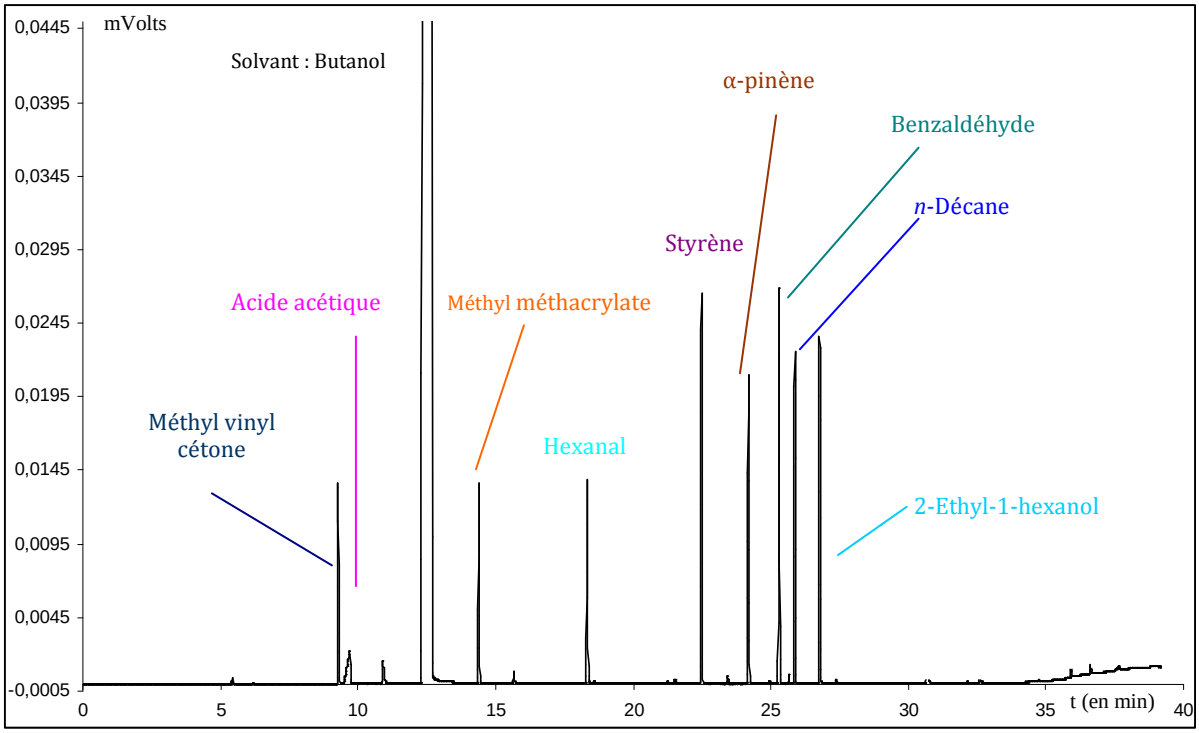


Figure 1 Chromatogramme obtenu en GC-FID après injection d'une solution de COV à 5g.L^{-1}

Les différents pics chromatographiques sont bien séparés sauf deux composés : la méthyl vinyl cétone et l'acide acétique. En fait, l'acide acétique, très polaire, a tendance à se fixer par des liaisons hydrogène au support de silice de la colonne chromatographique. Le pic résultant est asymétrique et lors d'injections d'importantes concentrations, le temps de rétention augmente. Ainsi, la séparation chromatographique effectuée sur de faibles quantités place le temps de rétention de l'acide acétique avant celui de la méthyl vinyl cétone. A noter que ce phénomène a également été observé pour les mêmes conditions d'injection en GC-MS. Les temps de rétention (t_R) obtenus pour des concentrations de l'ordre du µg.L^{-1} sont regroupés dans le tableau 3 :

Tableau 3 Temps de rétention des COV étudiés

COV	t_R (min)	COV	t_R (min)
acide acétique	8,5	*α*-pinène	24,2
méthyl vinyl cétone	9,3	benzaldéhyde	25,3
méthyl méthacrylate	14,4	*n*-décane	25,9
hexanal	18,3	2-éthyl-1-hexanol	26,8
styrène	22,5		

III Génération de gaz étalon

La méthodologie analytique a été développée sur des atmosphères gazeuses synthétiques contenant les COV modèles définis dans le paragraphe I. Il faut donc disposer d'un système de génération juste et précis pour étudier le comportement des COV lors de la phase d'adsorption sur la fibre PDMS-car.

III.1 Systèmes existants

III.1.1 Méthodes statiques

Ces méthodes consistent à injecter les composés d'intérêt sous forme liquide dans un récipient inerte (ampoule en verre, par exemple) dont le volume est parfaitement connu. Il faut alors tenir compte de la pression de vapeur saturante des composés étudiés pour éviter les condensations. Des dilutions successives peuvent être effectuées (avec des seringues étanches aux gaz). On peut alors obtenir des concentrations de l'ordre du $mg.L^{-1}$ [7], voir du $\mu g.L^{-1}$ [8]. Cette méthode ne peut pas s'appliquer dans le cas de cette étude car le volume d'échantillonnage utilisé pour l'analyse des matériaux est petit. Ceci imposerait l'injection de trop faibles volumes liquides pour atteindre des concentrations de l'ordre du $\mu g.m^{-3}$ précises, surtout dans le cas de la génération de mélanges complexes. De plus, différentes dilutions ne pouvait matériellement pas être réalisée avec ce type de génération.

III.1.2 Méthodes dynamiques

Ce type de méthodes permet de générer des atmosphères étalons de façon continue. Plusieurs techniques existent, leur point commun étant la dilution des

composés d'intérêt dans un circuit contenant un gaz vecteur (air zéro, par exemple) avec un débit adapté aux concentrations souhaitées. Différents modes d'introduction de ces composés sont possibles comme par exemple la perméation, la diffusion ou l'injection de liquide.

III.1.2.1 La perméation

Le principe de la perméation est la diffusion du composé dans le circuit à travers une membrane (Figure 2). La concentration des composés de l'atmosphère générée est fonction du taux de perméation du composé à une température donnée et du débit du gaz vecteur. Des concentrations comprises entre 0,10 et 10 800 $\mu g.m^{-3}$ peuvent être générées [4]. Compte tenu des larges gammes de concentrations qui peuvent être envisagées, ce système est préconisé dans les normes ISO 6145-10 [9] pour l'étalonnage d'appareil de mesure.

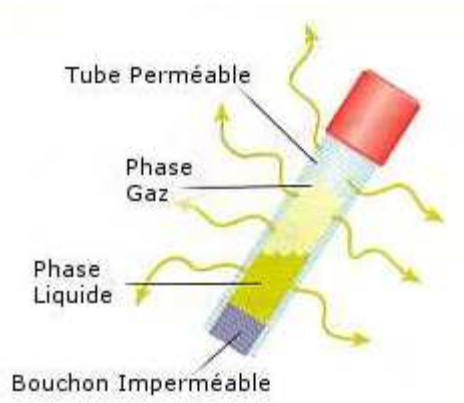


Figure 2 Schéma d'un tube de perméation [10]

L'inconvénient de cette technique est le temps de stabilisation des concentrations qui est très long (de quelques heures à quelques semaines) [11]. De plus, ce système ne permet pas de générer des mélanges complexes, car il faut tenir compte du taux de perméation propre à chaque couple composé/tube et de la température pour laquelle le taux est donné.

III.1.2.2 La diffusion

La technique de diffusion consiste à mettre le mélange liquide des composés que l'on veut étudier dans un réservoir. Un équilibre gaz-liquide s'établit suivant la pression de vapeur du COV étudié. La partie gazeuse entre alors dans le circuit grâce à un tube capillaire de diffusion de dimensions variables (longueur, diamètre) [12, 13]. Ce système est plus souple d'utilisation que les tubes à perméation car qu'il laisse une plus grande possibilité de mélanges. Cependant, les taux de diffusion sont 10 fois supérieurs, ce qui rend difficile la génération de faibles concentrations. Cette technique est décrite dans la norme ISO 6145-8:2005 [14].

III.1.2.3 L'injection liquide

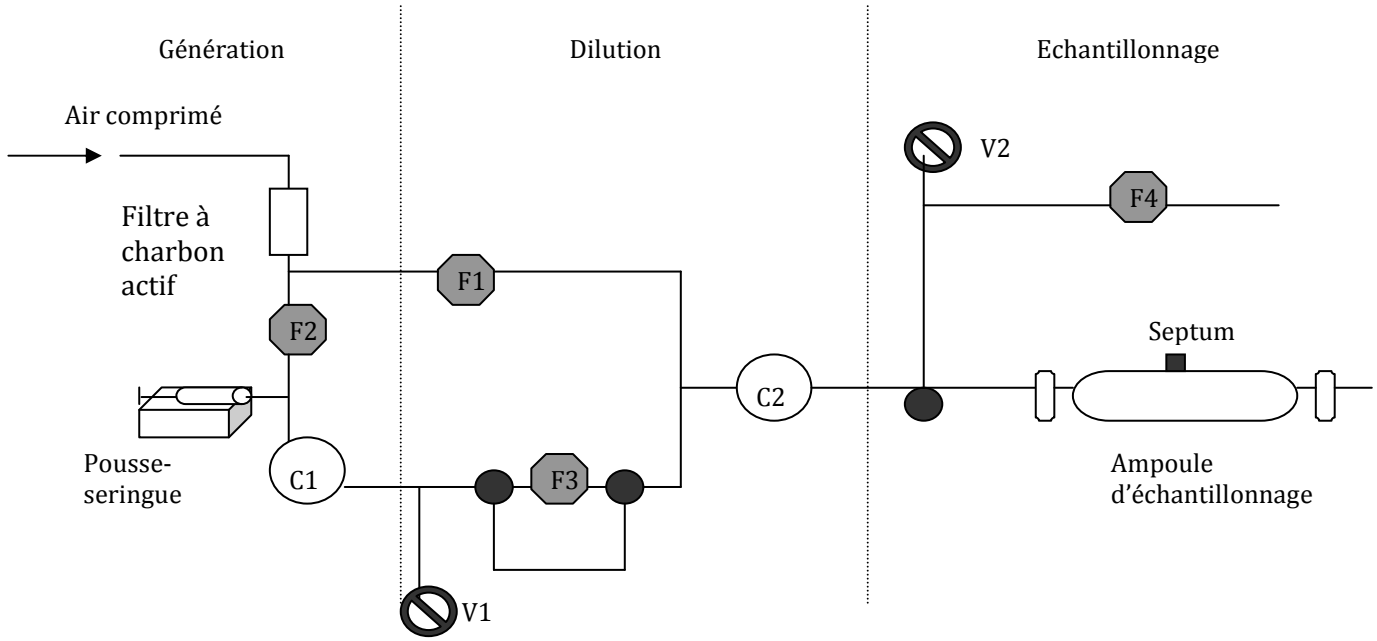
La méthode d'injection continue permet de contrôler la quantité de composés vaporisée dans le circuit. Elle consiste à introduire, de façon constante, par l'intermédiaire d'un pousse-seringue par exemple, le mélange liquide de composés étudiés. Seuls les débits d'injection et du gaz vecteur vont permettre de définir les concentrations générées. De plus, la volatilisation quasi-instantanée des composés en sortant de la seringue permet une stabilisation rapide des concentrations [15] .Cette méthode est préconisée dans la norme ISO 6145-4:2004 [16]. Il faut cependant faire attention au débit d'injection du liquide car un trop fort débit peut induire une volatilisation insuffisante se manifestant par une condensation à l'intérieur du système. Des phénomènes de bouffées peuvent être observés, d'où la préconisation d'utiliser un volume tampon afin de limiter cet effet.

III.1.3. Systèmes de génération de gaz étalon de référence

III.1.3.1 Injection liquide par pousse-seringue

Deux systèmes de génération de gaz étalons ont déjà été utilisés lors de précédents travaux réalisés au LGEI [5, 17, 18]. Ce premier système présenté sur la Figure 3, permet de travailler indifféremment sur des composés seuls ou en mélange de manière à modifier facilement la composition des atmosphères étalons et de balayer un domaine de concentrations allant du $\mu g.m^{-3}$ au $mg.m^{-3}$.

5 COV modèles de propriétés physico-chimiques différentes et 5 concentrations différentes ont permis de valider ce système de génération par comparaison à une bouteille de gaz étalon sous pression certifiée suivant la procédure décrite au paragraphe III.2.1 [5].



● : vannes trois voies ; ⊘ : vanne de fin réglage/fuites ; ▢ : robinet « ouverts/fermés » ; C1, C2 : Chambre d'homogénéisation ; F1, F2 : débitmètre massique (0-20 $mL.min^{-1}$) ; F3, F4 : débitmètre massique (0-500 $mL.min^{-1}$)

Figure 3 Schéma du montage de génération de gaz étalon par injection continue [5]

III.1.3.2 Injection liquide par débitmètre massique

Les différences avec le système précédemment cité, concernent l'injection du mélange liquide de COV qui est ici effectuée à l'aide d'un débitmètre massique et à l'utilisation de buses soniques de débit fixe à la place de certains débitmètres massiques pour la dilution dans l'air. Ce générateur, a été fabriqué par Calibrage (Saint Chamas, France) selon un cahier des charges fourni par le LGEI et est présenté sur la Figure 4.

L'appareil comporte trois parties :

Le système d'injection :

Le débitmètre massique (mass flow multi-bus, Bronkhorst Hi-Tec) (RDM liquide) permet l'injection des solvants avec des débits variant de 0,38 à 3,7 mg.min^{-1} et une précision de 1 %. Le mélange liquide de COV qui l'alimente est introduit dans une « chambre » pressurisée (30 PSI) pour que le débitmètre soit dans des conditions optimales de fonctionnement. Une fois le mélange mis en pression, il faut laisser le RDM stabiliser quelques heures (3 h). A la sortie du RDM liquide et juste après la mise en circuit, une chambre thermostatée permet d'homogénéiser le gaz généré et de faciliter la volatilisation des composés les plus lourds.

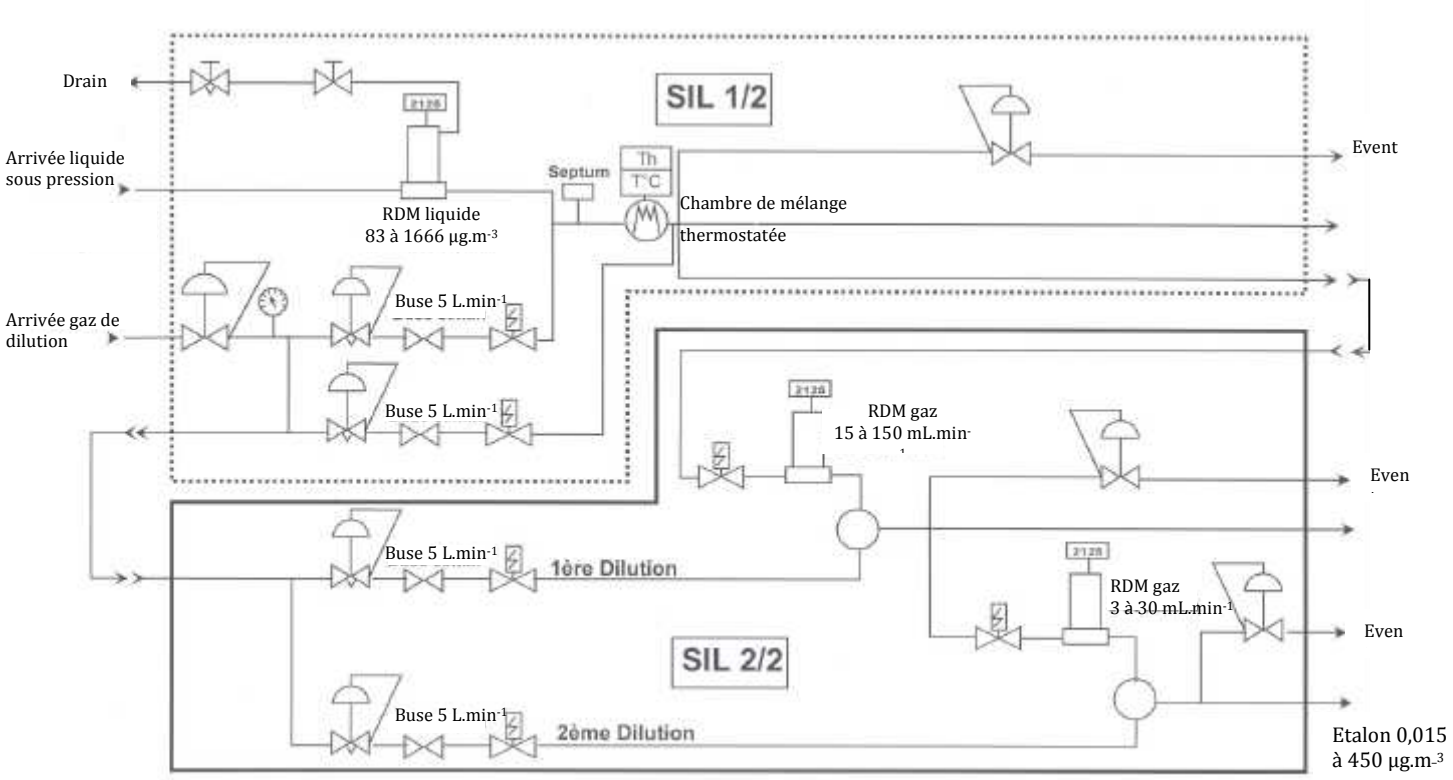


Figure 4 Schéma du générateur de gaz étalon utilisé par Larroque et al. [17]

Dilution primaire (SIL 1/2):

Les COV à l'état liquide sont vaporisés dans un flux d'air comprimé purifié par un générateur d'air zéro (AG 2301 EN, Claind). Ce générateur d'air zéro permet d'obtenir un air desséché avec un point de rosée à -50 °C. Le réacteur en platine/palladium permet de garantir des concentrations en hydrocarbures et CO_2 inférieures au ppm. Le débit d'air zéro est contrôlé par deux buses soniques (5,00 ± 0,03 L.min^{-1}), la seconde pouvant ne pas être utilisée (Figure 4). En sortie de première dilution, suivant les réglages, les

concentrations délivrées sont comprises entre 38 et 740 $mg.m^{-3}$. Pour atteindre des concentrations plus faibles, le circuit de dilution du SIL 2/2 doit être utilisé.

Dilution secondaire (SIL 2/2):

Cette partie du générateur est constituée de deux étages de dilution. Pour chaque étage, le principe est le même: un RDM permet de régler le débit du gaz à diluer avec une précision de 0,8 % et une buse sonique de débit fixe 5 $L.min^{-1}$ permet la dilution dans de l'air zéro avec une précision de 0,6 %.

Pour le premier étage, le RDM délivre des débits entre 15 et 150 $mL.min^{-1}$. Les concentrations en sortie du premier étage de dilution sont comprises entre 0,14 et 21,24 $mg.m^{-3}$. Le RDM du second étage de dilution peut être réglé entre 3 et 30 $mL.min^{-1}$. Il est alors possible de générer des concentrations comprises entre 0,015 et 450 $\mu g.m^{-3}$.

III.1.3.3 Nouveau système de génération de gaz étalon

Les premiers essais de génération de gaz effectués pour les mélanges de COV retenus dans cette étude (§.I) avec le système de génération cité dans le paragraphe précédent ont montré des problèmes de bouffées. C'est-à-dire que les concentrations en COV obtenues à la sortie du générateur n'étaient pas stabilisées. Ceci en raison du faible débit liquide nécessaire à l'obtention de la concentration de gaz étalon désirée et qui ne se trouve pas compatible avec la section trop importante du capillaire. De plus, le débit d'air utilisé ici est limité à 5 $L.min^{-1}$ au niveau du point de rencontre avec le liquide, ce qui limite le pouvoir de volatilisation du système, en comparaison avec le système de référence de L.Tuduri (20 $L.min^{-1}$).

Une alternative a été trouvée en effectuant l'injection du mélange liquide de COV par l'intermédiaire d'un pousse seringue PHD 22/2000 (Harvard Apparatus, Holliston, Etats-Unis) comme indiqué sur la Figure 5. Des seringues étanches au gaz, appartenant à la gamme Hamilton-Microliter, Series Gastight (Hamilton, Bonaduz, Suisse) ont été utilisées pour l'injection. L'injection s'effectue dans un raccord en Té en inox muni d'un septum recouvert de Téflon®.

L'incertitude sur le débit est égale à 1 %. D'après les données du constructeur, le débit minimal que peut délivrer le pousse-seringue est de 0,0001 $\mu L.h^{-1}$. Mais, en tenant

compte de la contre pression que peut provoquer le courant d'air et la volatilisation des composés utilisés ici, les débits utilisés sont donc de l'ordre du $\mu L.h^{-1}$ au $\mu L.min^{-1}$.
Le fonctionnement du circuit d'air dans le générateur est représenté sur la Figure 6.

Figure 5 Photo du nouveau dispositif de génération de gaz étalon

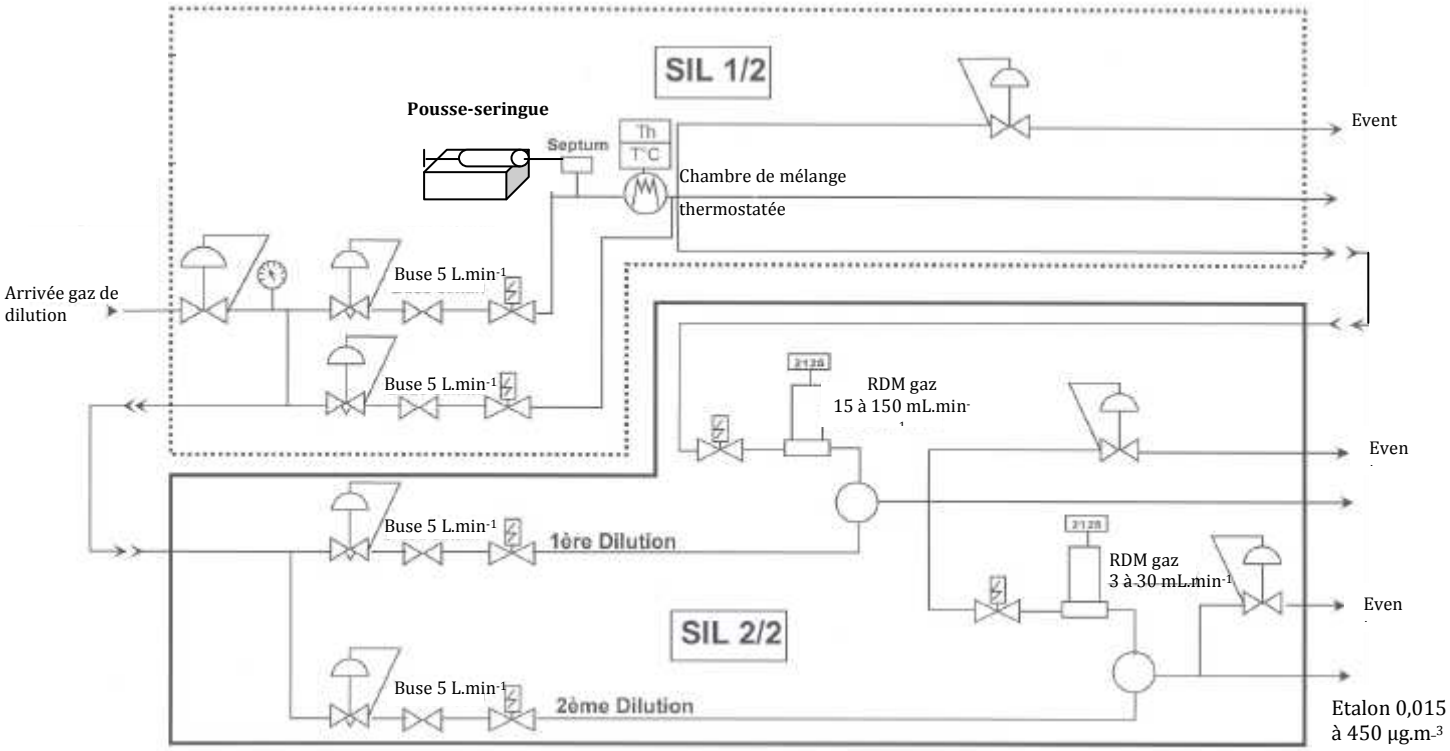


Figure 6 Schéma du dispositif de génération de gaz étalon

Cette nouvelle génération de gaz étalon nécessite d'être validée et le sera par rapport aux travaux antérieurs effectués dans le cadre de la thèse de L. Tuduri [5] et de V. Larroque [17].

III.2 Validation du générateur de gaz étalons

Afin de s'assurer de la justesse des concentrations générées, le système a été validé par comparaison à un système de référence. La procédure suivie est celle de la norme ISO 6143:2001 « Analyse des gaz – détermination de la composition de mélange de gaz pour étalonnage. Méthodes par comparaison » [19].

Le principe consiste à déterminer si les concentrations générées sont significativement différentes de celles données par la méthode de référence grâce au test statistique de Student [20]. Ici, deux méthodes de référence ont été comparées à la nouvelle méthode de génération de gaz, la méthode d'injection continue par pousse-seringue et par débitmètre massique. La validation a été effectuée avec le toluène qui est un composé commun aux travaux de thèse de L. Tuduri et de V. Larroque. Cependant, en cas de divergence, seule la méthode de L. Tuduri sera considérée comme référence puisque celle-ci a été validée par rapport à un gaz étalon certifié.

III.2.1 Procédure de validation

D'après la norme, la première étape consiste à tracer des droites d'étalonnage (ici en GC/FID) pour les composés d'intérêt avec des gaz étalons dont la teneur est garantie (méthode de référence). Ensuite, les concentrations de chaque composé, générées par la méthode alternative, sont déterminées grâce à ces droites d'étalonnage (concentrations expérimentales). Puis, les concentrations sont calculées en fonction du réglage du générateur (concentrations théoriques) et sont comparées aux valeurs obtenues par l'intermédiaire des droites d'étalonnage, grâce au test statistique de Student [20].

Dans notre cas, la procédure de comparaison est résumée par l'équation 1 suivante:

$$\left|C_i^p - C_i^t\right| \leq 2\sqrt{\left[u^2\left(C_i^p\right) + u^2\left(C_i^t\right)\right]} \qquad \textbf{\textit{Eq. 1}}$$

avec C_i^t: concentration gazeuse théorique en composé i.

$u(C_i^t)$: incertitude type sur la concentration théorique générée

C_i^p: concentration en composé i obtenu par l'intermédiaire de l'étalonnage.

$u(C_i^p)$: incertitude-type sur la concentration obtenue par l'intermédiaire des droites d'étalonnage.

Les incertitudes types sur les concentrations sont déterminées pour chacun des générateurs (celui de référence et celui à valider) grâce aux incertitudes relatives données par le constructeur sur chaque débitmètre et buse sonique (Cf. §.5.2). Elles sont calculées pour chaque concentration avec le réglage utilisé. Pour la méthode de référence, les incertitudes utilisées sont celles calculées par L. Tuduri [5]. Si l'inégalité est vérifiée, cela signifie qu'il y a accord entre les deux valeurs de concentrations, pour un intervalle de confiance de 95 %.

III.2.2 Validation du système de génération de gaz étalon

Les résultats ont été comparés avec ceux obtenus par L. Tuduri et V. Larroque [5, 17]. Le gaz étalon du composé de référence (toluène) a été généré puis introduit dans une ampoule en verre de 1L. Une extraction par SPME a été effectuée en mode statique pendant 5min dans cette même ampoule d'1L. Les droites d'étalonnage obtenues par les méthodes de référence [5, 17] sont données dans le tableau 4.

Tableau 4 Résultats obtenus pour les méthodes de référence

		Zone de linéarité ($\mu mol.m^{-3}$)	Equation
Toluène	Méthode L.Tuduri	2,5-20	n = 0,027C + 0,009
	Méthode V.Larroque	2,5-20	n = 0,026C + 0,004

n : quantité adsorbée en nmol ; C : concentration en $\mu mol.m^{-3}$

La comparaison des valeurs de concentrations théoriques et expérimentales s'effectue grâce aux droites d'étalonnage déjà connues et celle obtenue par le nouveau système de génération de gaz étalon.

La figure 7 représente les droites d'étalonnage de la quantité en nmole de toluène fixée sur la fibre en fonction de sa concentration C dans le gaz étalon.

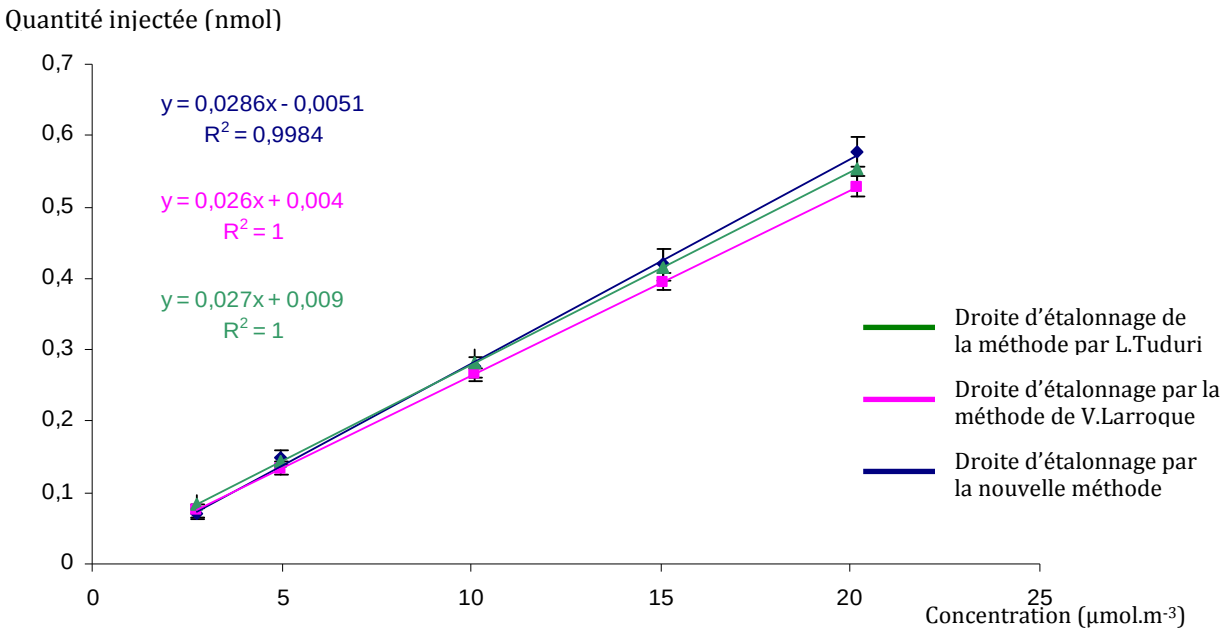


Figure 7 Comparaison des droites d'étalonnage de référence et expérimentale en GC/FID du toluène

La Figure 7 montre que la droite d'étalonnage de la nouvelle méthode est linéaire (coefficient de corrélation >0,99). Il est donc possible de la comparer statistiquement aux droites d'étalonnage des méthodes de génération de référence [5, 17].

Le Tableau 5 ci-dessous reprend les concentrations obtenues pour chaque méthode de génération et leur accord statistique.

Tableau 5 Comparaison des valeurs de référence et expérimentales des concentrations générées (µmol.m-3) pour le toluène

Méthode par V. Larroque	Nouvelle méthode	Méthode par L. Tuduri	Accord
2,4 ± 0,1	2,5 ± 0,2	2,1 ± 0,2	oui
5,2 ± 0,1	5,0 ± 0,3	4,8 ± 0,2	oui
10,7 ± 0,2	10,0 ± 0,4	10,1 ± 0,3	oui
16,2 ± 0,3	15,0 ± 0,7	15,4 ± 0,4	oui
21,7 ± 0,4	20,0 ± 0,6	20,7 ± 0,4	oui

Le nouveau mode de génération est donc validé par rapport à la méthode de référence de L. Tuduri.

Les trois modes de génération ont montré une précision identique de 4 %. Il apparait donc que le pousse seringue couplé au circuit d'air du générateur fabriqué par Calibrage puisse être utilisé dans cette étude pour générer des atmosphères étalon.

III.2.3 Reproductibilité et répétabilité de la génération de gaz étalon

Pour chaque concentration, trois répétitions de mesures ont été faites avec le même échantillon et trois avec des échantillons différents, ainsi que quelques points répétés cinq fois pour pouvoir déterminer la reproductibilité et la répétabilité des mesures (Tableau 6). L'ensemble de ces mesures a été collecté sur 3 mois.

La répétabilité concerne plusieurs mesures réalisées dans les mêmes conditions de matériel et d'environnement par le même opérateur sur une courte période de temps. La reproductibilité a été évaluée sur des mesures d'échantillons générés sur plusieurs jours.

Tableau 6 Reproductibilité et répétabilité des COV modèles générés

	Générateur de gaz étalon	
	Reproductibilité (%)	Répétabilité (%)
Méthyl vinyl cétone	7	*2*
acide acétique	24	*24*
Méthyle méthacrylate	7	*5*
Hexanal	6	*1*
Styrène	4	*3*
α-pinène	5	*2*
Benzaldéhyde	5	*3*
n-Décane	5	*1*
2-Ethyl-1-hexanol	11	*2*

D'après les résultats obtenus, les coefficients de variation calculés dans le cas de la reproductibilité sont un peu plus élevés que ceux obtenus pour la répétabilité des mesures. En effet, il s'ajoute alors le facteur temps qui augmente l'incertitude sur les mesures. Il conviendra donc d'utiliser l'incertitude liée à la reproductibilité des mesures afin de vérifier s'il y a une concordance des réponses analytiques entre la génération de gaz étalon, la génération de gaz de référence et lors de l'analyse des COV en solutions liquides.

III.2.4 Validation pour six COV modèles

Le paragraphe III.2.2 traite de la validation du générateur uniquement sur le toluène, seul composé commun avec les travaux de L. Tuduri et V. Larroque pris comme référence. Pour évaluer le générateur, sur les COV étudiés ici, une autre méthode de référence a été envisagée. Elle consiste en l'injection de COV liquides qui vont se vaporiser directement dans une ampoule d'1L comme indiqué dans le paragraphe III.1.1. Ce mode de génération a montré une bonne linéarité des droites d'étalonnage puisque les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,99 (Tableau 7). Elles peuvent donc être utilisées pour déterminer si les concentrations générées par la méthode alternative du générateur de gaz étalon sont justes ou pas.

Tableau 7 Equation des droites d'étalonnage pour 6 des COV

	Méthode d'étalonnage	**Equation des droites de linéarité**	**R^2**
Méthyl vinyl cétone	générateur de gaz étalon	y = 2093,0x + 312,24	0,990
	référence	y = 2363,1x - 1271,10	0,996
Méthyle méthacrylate	générateur de gaz étalon	y = 1922,9x - 290,38	0,987
	référence	y = 1625,8x + 1554,4	0,999
Styrène	générateur de gaz étalon	y = 4049,9x + 304,52	0,994
	référence	y = 3838,4x + 1398,9	0,999
Benzaldéhyde	générateur de gaz étalon	y = 3174,3x + 680,94	0,995
	référence	y = 2799,1x - 1950,6	0,998
n-Décane	générateur de gaz étalon	y = 3691,3x + 538,79	0,995
	référence	y = 4530,4x - 845,54	0,999
2-Ethyl-1-hexanol	générateur de gaz étalon	y = 3108,2x + 7954,6	0,986
	référence	y = 3528,7x + 179,52	0,999

Le Tableau 8 permet de comparer selon la méthode de validation expliquée précédemment dans le paragraphe III.2.1, les concentrations de COV pour les différents étalonnages. D'après le tableau, les méthodes d'étalonnage par le générateur de gaz étalon et l'étalonnage par la méthode de référence, sont concordantes. Ce système sera donc utilisé pour créer les atmosphères désirées en COV seul ou bien en mélange.

Tableau 8 Comparaison des deux étalonnages réalisés pour 6 COV en mélange

	Valeurs du générateur (x10 µg.m^{-3})	Valeurs de référence (x10 µg.m^{-3})	accord		Valeurs du générateur (x10 µg.m^{-3})	Valeurs de référence (x10 µg.m^{-3})	accord
méthyl vinyl cétone	5,0 ± 0,4	5,1 ± 0,4	oui	benzaldéhyde	5,0 ± 0,1	5,2 ± 0,8	oui
	10,0 ± 0,7	9,5 ± 0,7	oui		10,0 ± 0,3	10,9 ± 1,6	oui
	15,0 ± 1,1	14,0 ± 1,0	oui		15,0 ± 0,4	16,6 ± 2,5	oui
	20,0 ± 1,5	18,4 ± 1,3	oui		20,0 ± 0,5	22,2 ± 3,3	oui
	25,0 ± 1,8	22,8 ± 1,6	oui		25,0 ± 0,7	27,9 ± 4,2	oui
méthyl méthacrylate	5,0 ± 0,3	4,8 ± 0,5	oui	*n*-décane	5,0 ± 0,2	4,4 ± 0,6	oui
	10,0 ± 0,7	10,7 ± 1,1	oui		10,0 ± 0,5	8,5 ± 1,2	oui
	15,0 ± 1,0	16,6 ± 1,7	oui		15,0 ± 0,7	12,5 ± 1,8	oui
	20,0 ± 1,4	22,5 ± 2,4	oui		20,0 ± 0,9	16,6 ± 2,3	oui
	25,0 ± 1,7	28,4 ± 3,0	oui		25,0 ± 1,2	20,7 ± 2,9	oui
styrène	5,0 ± 0,2	5,0 ± 0,6	oui	2-éthyl-1-hexanol	5,0 ± 0,5	6,7 ± 1,8	oui
	10,0 ± 0,4	10,3 ± 1,1	oui		10,0 ± 1,1	11,1 ± 3,0	oui
	15,0 ± 0,6	15,5 ± 1,7	oui		15,0 ± 1,6	15,5 ± 4,2	oui
	20,0 ± 0,7	20,8 ± 2,3	oui		20,0 ± 2,2	19,9 ± 5,4	oui
	25,0 ± 0,9	26,1 ± 2,9	oui		25,0 ± 2,7	24,3 ± 6,6	oui

IV Couplage FLEC®-SPME

IV.1 Description du couplage FLEC®-SPME

La cellule FLEC® est utilisée dans le cadre de la norme ISO 16000-10:2006 : Dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement – Méthode de la cellule d'essai d'émission [21].

Ainsi, conformément à la définition de la cellule d'émission, il est possible d'effectuer, sur site, des mesurages d'émission non destructifs sur les produits de construction.

Une adaptation simple de la fibre SPME sur cette cellule permet de faciliter l'échantillonnage et donc d'effectuer des mesures sur site avec un matériel limité. La cellule d'essai d'émission et les parties du système d'échantillonnage entrant en contact avec les COV émis (tous les raccords et tuyauteries) sont constituées de téflon ou d'acier inoxydable. Le montage comprend l'arrivée de l'air provenant de la sortie du générateur de gaz étalon (le flux d'air étant constant à 5 L.min^{-1}). Les tubes en inox permettant distribuer l'air après la vanne ¼ de tour et les entrées de la FLEC® ont été fabriqués sur mesure à l'atelier de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. Un raccord en Té a été ajouté pour permettre de diriger le flux d'air sortant de la cellule d'émission et de placer un septum en téflon permettant l'introduction de la SPME.

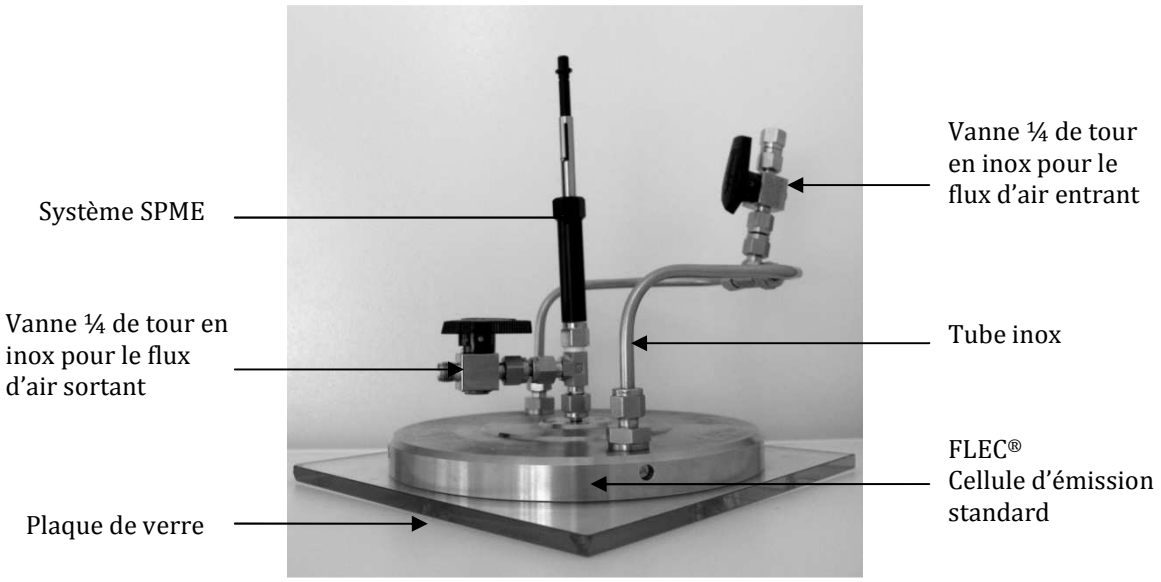


Figure 8 Photo du montage FLEC®-SPME

Deux vannes ¼ de tour en entrée et en sortie de la cellule permettent d'isoler l'air à l'intérieur de la cellule pour un prélèvement SPME en mode statique.

Le montage effectué, l'étanchéité a été vérifiée et des blancs d'analyse ont été effectués avant utilisation.

IV.2 Contrôle du couplage FLEC®-SPME

Avant les premiers essais d'analyses des COV modèles avec la cellule FLEC, une phase de vérification du fonctionnement avec le générateur de gaz étalon a été effectuée.

La phase de nettoyage est très importante. En effet, les résultats des premiers tests SPME (1h d'extraction), effectués en utilisant la cellule FLEC, ont montré la présence de nombreux pics chromatographiques (Figure 9), indiquant la présence d'une contamination.

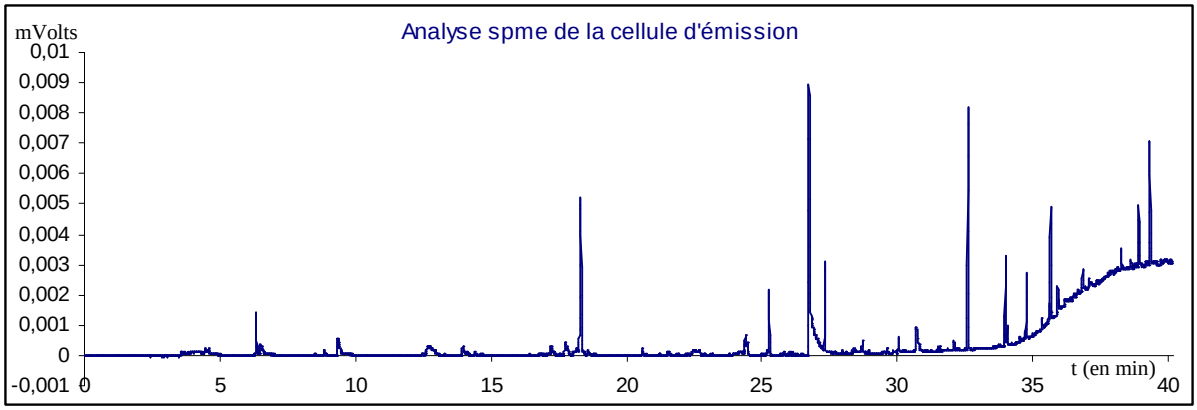


Figure 9 Chromatogramme obtenu en GC-FID avant nettoyage de la FLEC®

Le montage a tout d'abord été nettoyé au méthanol puis rincé 3 fois à l'eau milliQ, à nouveau nettoyé au méthanol, et enfin, laissé sécher à l'air libre. L'analyse SPME effectuée sur la cellule FLEC après nettoyage, montre la présence d'un pic chromatographique à 6,3 min identifié comme étant celui du méthanol. Ceci indique qu'il ne s'est pas totalement évaporé de la cellule d'émission, d'où la mise en place d'une étape de séchage à l'étuve à 100 °C durant la nuit.

Des analyses en GC-MS ont ensuite été effectuées pour identifier les contaminations.

Un « blanc colonne » et un « blanc de la fibre » ont été réalisés pour détecter les pics chromatographiques correspondant à un relargage de phase.

Enfin, deux autres analyses ont été effectuées, l'une en effectuant un prélèvement à l'aide de la fibre SPME dans une ampoule d'1 L et l'autre dans la cellule FLEC pour déterminer la ou les pollutions provenant de la cellule ou du générateur.

Les chromatogrammes obtenus pour chacune des quatre analyses sont présentés sur la Figure 10 (a, b, c, d). Les résultats obtenus montrent la présence de pics chromatographiques rémanents qui proviennent d'une part de la colonne, mais aussi de la fibre SPME. En effet, les composés correspondants à ces pics ont été identifiés comme étant des molécules contenant des groupements siloxane. A noter que l'analyse effectuée sur l'ampoule d'1L ne montre pas de pics de COV, indiquant ainsi la propreté de l'air issu du générateur de gaz étalon.

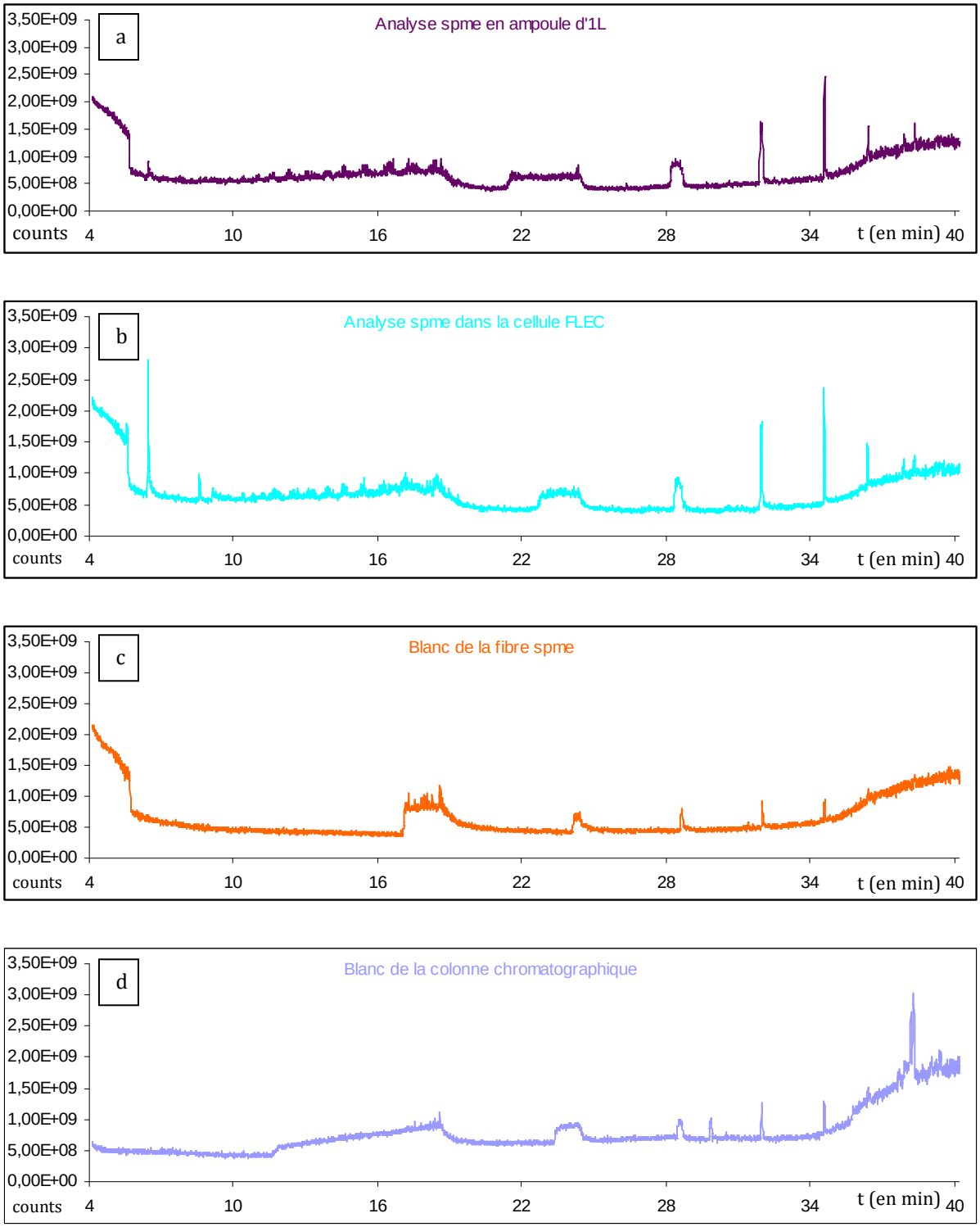


Figure 10 Blancs d'analyse en GC-MS pour 3h d'extraction avec une fibre SPME

V Conclusion

Ce chapitre a présenté les conditions opératoires pour le développement de la méthode de prélèvement par couplage FLEC®-SPME « hors équilibre ».

Neufs COV modèles appartenant à différentes familles chimiques ont été sélectionnés en fonction de leur représentativité au niveau des émissions par les matériaux de construction et de leur intérêt porté par le CSTB.

Dans le cadre de cette étude, un nouveau système de génération de gaz étalon a été mis en œuvre. Il permet de travailler sur des mélanges gazeux de concentrations couvrant le domaine étudié (du $\mu g.m^{-3}$ au $mg.m^{-3}$). La justesse de ce générateur a été comparée à celles de deux systèmes utilisés dans de précédents travaux au laboratoire et dont la fiabilité avait été démontrée.

Les études préliminaires réalisées sur la méthode de couplage FLEC®-SPME ont montré la nécessité d'une phase de nettoyage et de séchage de la cellule d'émission pour se prémunir des contaminations provenant de traces de COV adsorbées sur les parois.

REFERENCES

1. Mosqueron, L. and Nedellec, V., *Mise à jour de la hiérarchisation sanitaire des paramètres d'intérêt de l'observatoire de la qualité de l'air intérieur : Application aux phtalates, paraffines chlorées à chaîne courte, organo-étains, alkyl phénols et retardateurs de flamme bromés* 2004, Observatoire de la Qualité de l'Air: Paris.

2. Won, D., et al., *A Material emission database for 90 target VOCs*, in *A Material emission database for 90 target VOCs*. 2005: Ottawa.

3. Lestremau, F., Desauziers, V., and Fanlo, J.L., *Formation of artefacts during air analysis of volatile amines by solid-phase micro extraction.* Analyst, 2001. **126**(11): p. 1969-1973.

4. Lestremau, F. (2003). Développement d'une méthodologie analytique pour le dosage de composés soufrés malodorants dans différentes matrices environnementales. Pau, Université de Pau et des Pays de l'Adour. 168 p.

5. Tuduri, L. (2002). Analyse de traces de composés organiques volatils dans l'air par microextraction sur phase solide. Pau, Université de Pau et des Pays de l'Adour. 242 p.

6. Badol, C., et al., *An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis.* Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004. **378**(7): p. 1815-1827.

7. Chai, M. and Pawliszyn, J., *Analysis of Environmental Air Samples by Solid-Phase Microextraction and Gas-Chromatography Ion-Trap Mass-Spectrometry.* Environmental Science & Technology, 1995. **29**(3): p. 693-701.

8. Nielsen, A. and Jonsson, S., *Trace analysis of sulphur compounds in air by solid phase microextraction and gas chromatography/mass spectroscopy.* The Analyst, 2002. **127**: p. 1045-1049.

9. AFNOR (2002). Analyse des gaz -- Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage à l'aide de méthodes volumétriques dynamiques -- Partie 10: Méthode par perméation. ISO 6145-10:2002

10. Labs, L. 2006 [cited; Available from: http://www.laubscherlabs.com/Presentation/E-20-AnalyseDeGaz.pdf.

11. O'Keefe, A.E. and C., O.G., *Primary standards for trace gas analysis.* Analytical Chemistry, 1966. **38**(6): p. 760763.

12. Gautrois, M. and Koppmann, R., *Diffusion technique for the production of gas standards for atmospheric measurements.* Journal of Chromatography A, 1999. **848**(1-2): p. 239-249.

13. Worthington, B. and Rey, A.R., *Generation of dynamic stabdard test atmospheres for aromatic compounds by using the diffusion vial method.* American Industrial Hygiene Association Journal, 2000. **52**(11): p. 464-468.

14. AFNOR (2005). Analyse des gaz -- Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage à l'aide de méthodes volumétriques dynamiques -- Partie 8: Méthode par diffusion. ISO 6145-8:2005

15. Martos, P.A. and Pawliszyn, J., *Calibration of solid phase microextraction for air analyses based on physical chemical properties of the coating.* Analytical Chemistry, 1997. **69**(2): p. 206-215.

16. AFNOR (2004). Analyse des gaz -- Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage à l'aide de méthodes volumétriques dynamiques -- Partie 4: Méthode continue par seringue d'injection. ISO 6145-4:2004

17. Larroque, V. (2006). Développement d'une méthode de micro-extraction sur phase solide pour l'analyse de composés organiques volatils dans l'air intérieur. Pau, Université de Pau et des Pays de l'Adour. 185 p.

18. Larroque, V., Desauziers, V., and Mocho, P., *Development of a solid phase microextraction (SPME) method for the sampling of VOC traces in indoor air.* Journal of Environmental Monitoring, 2006. **8**(1): p. 106-111.

19. AFNOR (2001). Analyse des gaz -- Méthodes comparatives pour la détermination et la vérification de la composition des mélanges de gaz pour étalonnage. ISO 6143:2001

20. Sado, G. and Sado, M.C., *Les plans d'expérience, de l'expérimentation à l'assurance qualité*. 1991, Paris: AFNOR. 266.

21. AFNOR (2006). Air intérieur -- Partie 10: Dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement -- Méthode de la cellule d'essai d'émission. ISO 16000-10:2006

Chapitre III

DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE DE MICRO EXTRACTION SUR PHASE SOLIDE POUR UN ECHANTILLONNAGE SIMPLE ET RAPIDE DES COV EMIS PAR LES MATERIAUX DE CONSTRUCTION

DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE DE MICRO EXTRACTION SUR PHASE SOLIDE POUR UN ECHANTILLONNAGE SIMPLE ET RAPIDE DES COV EMIS PAR LES MATERIAUX DE CONSTRUCTION

Ce chapitre est dédié au développement de la nouvelle méthode d'échantillonnage des COV émis par les matériaux de construction présentée dans le chapitre II. Elle est basée sur le couplage de la SPME avec une cellule d'émission FLEC®. En comparaison aux méthodes normalisées, ce protocole met en jeu un échantillonnage passif plus simple et utilisable sur site. Conformément aux précédents travaux décrits chapitreI, une fibre de PDMS-Carboxen a été choisie pour ses performances en termes de sensibilité. Cependant, des compétitions d'adsorption des COV sur cette fibre pouvant avoir lieu, les conditions de co-adsorption ont dû être déterminées pour une quantification fiable. Un prélèvement passif hors équilibre thermodynamique étant mis en jeu (chapitre II § VI.3.3.1), la première loi de diffusion de Fick a été appliquée à l'étude de 9 composés modèles seuls et en mélange afin de déterminer le domaine de linéarité des courbes « n = f(Cxt) » (chapitre III).

Les limites de détection en GC-MS et GC-FID, les limites de quantification en GC-FID ainsi que la reproductibilité ont été déterminées pour les COV modèles. Ces performances ont ensuite été comparées à des données bibliographiques relatives aux émissions de différents matériaux de construction.

Enfin, le couplage FLEC®-SPME développé a été appliqué à l'analyse d'atmosphères étalons représentatives des émissions de 3 revêtements de sols (moquette, sol PVC et parquet) afin de vérifier l'aptitude de la méthode à analyser des mélanges contenant de fortes et faibles concentrations de COV. Par ailleurs, ce couplage fait l'objet d'une seconde publication présentée en annexe.

Journal of Chromatography A, 1208 (2008) 10–15

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Chromatography A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chroma

Solid phase microextraction sampling for a rapid and simple on-site evaluation of volatile organic compounds emitted from building materials

Jérôme Nicolle[a,b], Valérie Desauziers[a,*], Pierre Mocho[b]

[a] Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel, Ecole des Mines d'Alès, Hélioparc, 2 avenue Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 9, France
[b] Laboratoire Thermique Energétique et Procédés, Université de Pau et des pays de l'Adour, B.P. 1155, 64000 Pau, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 5 June 2008
Received in revised form 6 August 2008
Accepted 18 August 2008
Available online 20 August 2008

Keywords:
Indoor air
Building material
VOC
SPME sampling
Emission cell

ABSTRACT

A new sampling method was developed for a simple and fast evaluation of volatile organic compounds (VOCs) emitted at trace levels from building materials. The device involves an emission cell coupled with solid phase microextraction (SPME) for diffusive sampling. Owing to possible competitive adsorption of VOCs onto the PDMS–Carboxen fiber used, the co-adsorption conditions were determined through kinetics study of isolated and in mixture compounds. Hence, the linear concentration ranges which ensure reliable quantification were determined from 4.8 to 10 mg m^{-3} min according to the VOC studied. Thus, the analyst can select the extraction time that fits for his best analytical objectives. For example, sub $\mu g\,m^{-3}$ limits of detection can be achieved for GC–MS analysis for 20 min extraction. On the other hand, 5 min sampling is sufficient for a rapid screening of the major emitted VOCs, since the average limit of quantification reaches 20 $\mu g\,m^{-3}$ for GC-FID analysis.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

VOCs group together different chemical families (alcohols, aldehydes, alkanes, ketones, terpenes, etc.) which are considered as indoor air evaluation parameters. These compounds could put people health at risk, because of a sporadic or prolonged exposure. Nowadays, priority to reduce VOCs levels in indoor air consists in controlling sources, especially building materials [1,2]. New products in few European countries, such as floor covering, are currently evaluated through a time-consuming procedure involving a 28 days emission test in an environmental chamber or in a test cell emission [3,4]. Usually, the test cell emission is used in dynamic mode, to transfer the VOCs emitted from building products or furnishing samples to adsorbent tubes [5]. Thus, the extraction phase of this procedure needs clean air supply, air flow meters, adsorbent cartridge and a long sampling time (60 min) to concentrate the low quantity of VOCs emitted by floor coverings. Then, a specific equipment on-line with the gas chromatograph is needed to achieve the thermal desorption of the adsorbent tubes. Hence, this procedure seems not really adapted for a rapid and cheap control required for regular audits to the manufacturer.

With this aim, a new simple and fast on-site sampling method was studied. As VOCs could be emitted at trace levels ($\mu g\,m^{-3}$), SPME was considered for pre-concentration, thanks to its easiness of use and its little equipment requirement [6–8]. The sampling device developed here, consists in coupling a standard emission cell with SPME. Extractions were made in static mode to avoid the use of a pumping system, which is unwieldy to be used on site. Hence, sampling is only due to the diffusion of the molecules from the gas phase to the SPME fiber. In previous work, it has been shown that adsorptive Polydimethylsiloxane–Carboxen (PDMS–Carboxen) fiber was the most effective for VOCs extraction [9–11]. However, competitive adsorptions, leading to inaccurate quantification, were observed, as the volume of the fiber coating is small [10,12]. To overcome this drawback, the operating conditions allowing VOCs co-adsorption should be determined. Therefore, different sampling methods, consisting in "equilibrium" [11–13] or "non-equilibrium" static extraction were developed in our laboratory [12–15]. In the first case, the extraction time is fixed by equilibrium conditions, so co-adsorption is achieved by lowering the sample volume. For indoor air analysis, the best compromise between extraction time and sensitivity was obtained for 250 mL sample volume and 3 h extraction [14]. Under these conditions, concentrations up to 9 $\mu mol\,m^{-3}$ can be accurately determined and the average limit of detection is 0.2 $\mu g\,m^{-3}$ for GC–MS analysis. Despite the good performance of this method, it would not be convenient for our purpose. Indeed, the total air volume enclosed in the emission

* Corresponding author. Tel.: +33 5 59 30 99 92; fax: +33 5 59 30 63 68.
E-mail address: valerie.desauziers@ema.fr (V. Desauziers).

0021-9673/$ – see front matter © 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.chroma.2008.08.061

chamber is 80 mL, so the time required to reach adsorption equilibrium would be over 1 h [6]. Hence, to reduce the sampling time, the "non-equilibrium" extraction approach was considered. Limits of detection in the $\mu g\,m^{-3}$ order can be obtained for only few minutes extraction [12], allowing rapid screening of VOCs with sufficient sensitivity. For this method, the co-adsorption domain for which a reliable quantification would be possible is determined by using the first-order Ficks' diffusion law [11]. The following equation can be written (Eq. (1)):

$$n = \frac{2\pi \times D_g \times L}{\ln(b+\delta/b)} \times \int (C_a - C_{sorb})dt \quad (1)$$

where n is the amount of adsorbed analyte, D_g the diffusion coefficient of the chemical of interest, C_a the ambient concentration of the gas, C_{sorb} the concentration of the gas at the adsorbent surface and t the sampling time.

Because the SPME fiber is cylindrical, Eq. (1) takes into account mass transfer by diffusion of compound to a cylinder [16]. L is the length of the fiber, b the radius of the fiber and δ the thickness of the diffusion zone.

At the beginning of the sampling process, C_{sorb} is small and it is assumed that the adsorbent acts as a perfect sink ($C_{sorb} = 0$). There are enough active sites available for the adsorption of the target compounds to overcome competition with other chemicals [6,11,15]. Uptake is linear and can be written as Eq. (2):

$$n = \frac{2\pi \times D_g \times L}{\ln(b+\delta/b)} \times C_a t \quad (2)$$

Considering,

$$K = \frac{2\pi \times D_g \times L}{\ln(b+\delta/b)}$$

Eq. (2) can be simplified to Eq. (3):

$$n = KC_a t \quad (3)$$

Considering proportionality between the FID response (peak area (A)) and the analyte quantity (n) introduced in the chromatograph (the thermal desorption of the fiber is quantitative), it is possible to plot (A) as a function of ($C_a t$). The linear part of that curve will therefore enable the determination of the co-adsorption conditions. An advantage of this analytical procedure is that the analyst can select the extraction time according to the concentration range to be studied. Therefore, the objective of the work was to develop and to evaluate this method with regard to its suitability for quantification of VOCs emitted from building materials. In this study, we focused on three different floor coverings: carpet, PVC and wooden floors. The methodology was developed using standard gas generated in laboratory. Hence, 9 model VOCs were selected from a list of 30 compounds established by the CSTB (French Scientific and Technical Center for Buildings) and the AFSSET (French Agency for Sanitary Security) for the evaluation of the sanitary risk due to VOCs emitted by building materials [2,3]. These compounds were selected for their representativeness of building products emission, their toxicity and to study most of VOCs families. To evaluate the effect of competitive adsorption, two compounds, acetic acid and methyl vinyl ketone, which have low affinity with the Carboxen coating, were studied alone and in mixture with the other model VOCs. The same procedure was applied to n-decane, to highlight the different adsorption behavior between compounds having high or low affinity with the adsorbent. Once the ranges of co-adsorption determined from the uptake curves $A = f(C_a t)$, the performances of the method in terms of sensitivity and reproducibility were determined for GC–MS and GC-FID analysis for different sampling times. Finally, the methodology developed was applied to analyze synthetic atmospheres representative of the floor covering studied in order to check the reliability of the method with mixtures including high and low concentrations of VOCs.

2. Experimental

2.1. Reagents and materials

The studied VOCs were methyl vinyl ketone, supplied by Sigma–Aldrich (Steinheim, Germany), benzaldehyde, hexanal purchased from Fluka (Brucks, Switzerland), methyl methacrylate, styrene, n-decane, α-pinene, 2-ethyl-1-hexanol and acetic acid supplied by Acros Organics (New Jersey, USA). All these reagents were at least 99% purity, except hexanal (97%) and α-pinene (98%). Equimassic or equimolar liquid mixtures of pure substances were prepared with studied compounds to generate the different standard gas.

2.2. Standard gas generating device

The detailed principle of gas generation is described in previous papers [8,12,17,18]. The device used here was designed and supplied by Calibrage (Saint Chamas, France). Briefly, single or in mixture compound atmospheres were generated by continuously injecting known amounts of solvents (single, in equimassic or equimolar mixtures) with a syringe pump (Harvard Apparatus, Les Ulis, France), into a measured and controlled airflow. Successive dry air (relative humidity less than 4% and temperature of 23 °C) dilutions of concentrated gas were then applied to reach the desired concentrations. The system is able to generate from $1\,ng\,m^{-3}$ to $1\,g\,m^{-3}$. The reproducibility of the gas generation was evaluated for five measurements of an equimassic mixture of the model compounds at $40\,mg\,m^{-3}$ individual concentrations. The relative standard deviation (RSD) ranges from 4% for styrene to 24% for acetic acid.

2.3. Emission cell

Measurements were performed using the Field and Laboratory Cell: FL-0001 (FLEC®) (Fondis Electronic, Guyancourt, France). The FLEC is a chamber made of acid proof stainless steel, its internal surface is small and especially hand polished to minimize sink effects. For our application, this emission cell was especially equipped with a Viton® fluoroelastomer O-ring covered with Teflon® (Dimatrap, Pau, France) to avoid VOCs adsorption on the O-ring. Then, a septum in polytetrafluoroethylene–silicone was screwed on the FLEC for SPME fiber introduction. Finally, stainless steel tubes and quarter-turn valves were added to sweep clean air or standard gas through the device (Fig. 1). The total sampling chamber volume from the first quarter-turn valves to the second one was evaluated at 80 mL.

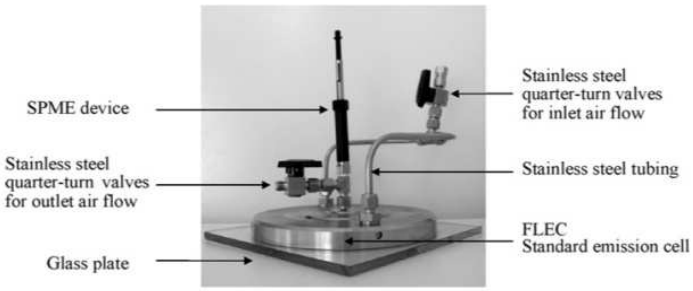


Fig. 1. FLEC–SPME coupling system.

As the method was developed using standard gas, the emission cell was placed on a glass plate. On the contrary of standard procedures [5] which uses the FLEC for dynamic sampling, the static extraction considered here implied tighten the cell on the glass plate to avoid leaks or contamination by the ambient air. Blank analysis was satisfactory for extractions up to 30 min.

For sampling, clean air was first swept through the emission cell for 10 min at 1.4 L min^{-1}. Then, 1.6–3.2 L of standard gas was flushed through the system at the same flow rate. Finally, the sampling chamber was closed for extraction in static mode (stagnant air) at 23 ± 2 °C. To avoid over pressure in the cell, a by-pass system, not presented in Fig. 1, was used.

2.4. Solid phase microextraction

For extraction methods a manual SPME holder was used with a 75 μm PDMS–Carboxen fiber purchased from Supelco (Bellefonte, PA, USA). Fiber conditioning in the GC injection port was performed for 10 min at 300 °C and at least 2 h at 300 °C for new fibers.

The extraction time varied from 1 to 30 min, the maximum allowed to avoid contaminations (see Section 2.3). After sampling, the SPME fiber was desorbed directly into the GC injection port at 320 °C for 4 min.

2.5. Instrumentation

2.5.1. GC-FID

A Varian CP-3800 GC gas chromatograph (Varian, Les Ulis, France) equipped with a 1177 split/splitless injection port and a flame ionization detector (FID) was used for quantification analysis. The split/splitless injection port was equipped with a Merlin Microseal™ septum and a 0.75 mm i.d. liner, operated at 320 °C. Carrier gas was helium with a flow rate of 2.0 mL min^{-1}. Chromatographic separations were performed using a VF-5 ms column (Varian, Les Ulis, France), 60 m × 0.25 mm i.d., 1.0 μm film thickness, and the oven temperature was programmed as follows: 40 °C for 4 min, then ramped at 5 °C min^{-1} to 140 °C, then ramped at 10 °C min^{-1} to 240 °C and ramped 25 °C min^{-1} to 290 °C, held for 14 min. The temperature of the FID was 300 °C. Signals were collected and recorded with Varian Star Workstation software (Varian, Les Ulis, France).

2.5.2. GC–MS

A Varian 3800 gas chromatograph coupled with a 1200Q quadrupole mass spectrometer (MS) (Varian, Les Ulis, France) was used for identification analysis. The PTV 1079 injection port was equipped with a Merlin Microseal™ septum and a 0.75 mm i.d. liner and operated at 320 °C in splitless mode. The carrier gas was helium at a flow rate of 2 mL min^{-1}. The chromatographic column was a Varian VF5 ms 60 m × 0.25 mm × 1 μm. The oven temperature was maintained 4 min at 40 °C, then ramped at 5 °C min^{-1} to 140 °C, then ramped at 10 °C min^{-1} to 240 °C and ramped at 25 °C min^{-1} to 290 °C, held for 14 min. The transfer line to the MS was maintained at 280 °C and the ion source at 250 °C. Acquisition in electron-impact (EI) mode was started 4 min after sample introduction. The mass range was 30–250 a.m.u. and the acquisition rate was 0.5 scan s^{-1}.

3. Results and discussion

3.1. Determination of the co-adsorption domains

This part of the study consists in determining the linear part of the uptake curve (see Eq. (3)), which corresponds to the domain of co-adsorption. Experimentally, ten concentrations from the range

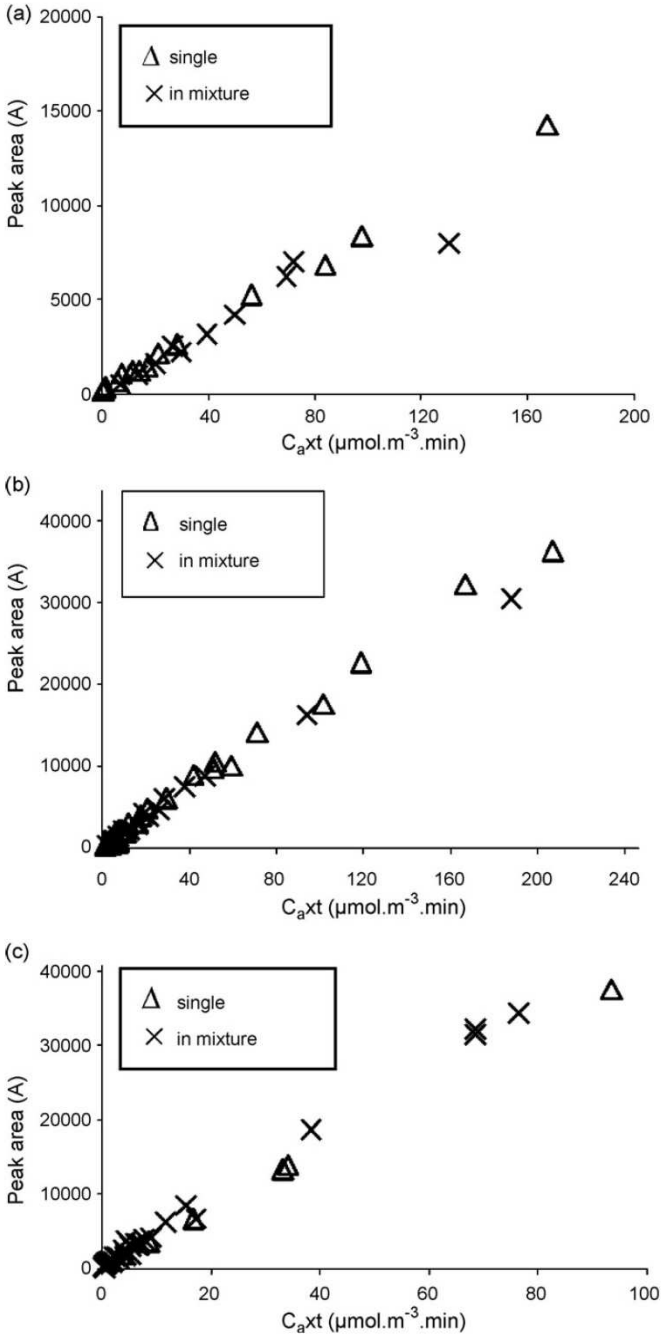


Fig. 2. Uptake curves ($A = f(C_a t)$) for isolated and in mixture compounds. (a) Acetic acid, (b) methyl vinyl ketone, and (c) *n*-decane.

0.1 to 40 μmol m^{-3} of 3 VOCs (acetic acid, methyl vinyl ketone and *n*-decane) studied single and in mixture were sampled at six sampling times (1, 2, 4, 5, 10 and 20 min). Hence, at least 20 couples (A, $C_a t$) were defined according to a dose ranging from 0.06 to 206.90 μmol m^{-3} min, mixing couples between single and in mixture compounds, to plot curves. The co-adsorption domain was determined as the linear part of the adsorption kinetics, where the curves corresponding to single compound and compounds in mixture were superimposed. Comparison of $A = f(C_a t)$ curves is shown in Fig. 2 for the three VOCs studied.

As expected, competitive adsorption was observed for acetic acid and methyl vinyl ketone, confirming that low molecular weight

Table 1
Co-adsorption domains (linear ranges) determined from the uptake curves of the nine model VOCs

	Coefficient of correlation (r^2)	Limit of linear range (μmol m^{-3} min)	Limit of linear range (mg m^{-3} min)
Acetic acid	0.998	80	4.8
Methyl vinyl ketone	0.993	150	10.5
Methyl methacrylate	0.996	100	10.0
Hexanal	0.994	100	10.0
Styrene	0.997	100	10.4
α-Pinene	0.990	80	10.9
Benzaldehyde	0.997	100	10.6
n-Decane	0.996	80	11.4
2-Ethyl-1-hexanol	0.995	80	10.4

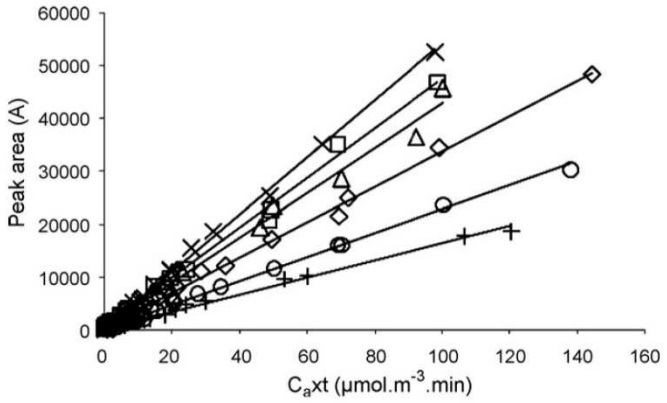


Fig. 3. Uptake curves ($A = f(C_a t)$) for compounds in mixture. Styrene (×), 2-ethyl-1-hexanol (□), α-pinene (△), benzaldehyde (◊), methyl methacrylate (○) and (+) hexanal in mixture compounds.

compounds have a weak affinity with the Carboxen adsorbent. The curves for single and in mixture compounds are neither linear nor superimposed for all the concentration range studied. For acetic acid, the co-adsorption domain ranged up to 80 µmol m^{-3} min (the coefficient of correlation is 0.998 up to this value assuming linearity for this dose range). In this linear area, the slopes are 94 and 95 A µmol^{-1} m^3 min^{-1}, respectively for acetic acid alone and in mixture. As the uncertainty is 13% (see Table 1), the curves could be considered superimposed (the same approach was applied to methyl vinyl ketone and *n*-decane). That means that a maximum concentration of 4.8 mg m^{-3} can be measured (an extraction time of 1 min being considered as the minimum feasible). This value is under the threshold of 10 mg m^{-3}, maximum concentration of the total VOCs emitted by building materials recommended by the AFSSET [3]. In France, if this threshold is exceeded, the building material could not be certified. However, it is unlikely that acetic acid is the only VOC identified and therefore that one would need to determine an individual concentration of 10 mg m^{-3}. The linear range of methyl vinyl ketone reached 150 µmol m^{-3} min, allowing reliable quantification up to 10.5 mg m^{-3} (for 1 min extraction). For *n*-decane, no competitive adsorption was observed in the concentration range studied: the curves for single and in mixture compound are linear and superimposed. For the six other VOCs (methyl methacrylate, α-pinene, benzaldehyde, hexanal, 2-ethyl-1-hexanol and styrene), only the curves for mixtures, shown in Fig. 3, were plotted. As these compounds have relatively high molecular weight (over 100 g mol^{-1}), one can assumed that they have a good affinity with the fiber. Indeed, previous studies [19,20] stated that the adsorption of toluene (92 g mol^{-1}) on Carboxen is not affected by competition, even under unfavorable conditions. Moreover, for the seven VOCs considered, the uptake curves $A = f(C_a t)$ were found linear (coefficients of correlation over 0.99), allowing quantification at least until the threshold of 10 mg m^{-3}. The limits of the co-adsorption domains are presented in Table 1.

3.2. GC-FID and GC–MS performances

Usually, two detectors are used: mass spectrometry detector first for the identification of the VOCs emitted by the material studied. Then, the quantification is carried out using FID due to the possibility of using coefficients of response [21]. Hence, the analytical performances were determined for these two detectors.

Limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ) were determined for two extraction times using the calibration curves [22]. They were selected according to compatible concentration ranges with quantitative analysis. Hence, one can select either short (for example 5 min) or long (20 min) extraction time regarding the concentration level to be determined (Table 2). In this way, a 5 min extraction permits to quantify up to 950 µg m^{-3} of acetic acid (which was previously shown as a limiting compound because of its low affinity with the Carboxen).

The LOD was determined according to Eq. (5):

$$\mathrm{LOD} = \frac{3.3\delta_b}{a} \quad (5)$$

where δ_b is the standard deviation of *y*-intercept for the calibration curve and *a* is the slope of the calibration curve.

Table 2
Limits of detection (LOD) and reproducibility (RSD) obtained for GC–MS analysis in full scan (30–250 a.m.u.) and SIM modes

	LOD in full scan mode (µg m^{-3})		LOD in SIM mode (µg m^{-3})		Ions (*m*/*z*)	RSD (%)
	Extraction time (5 min)	Extraction time (20 min)	Extraction time (5 min)	Extraction time (20 min)		
Acetic acid	31	8.2	5	0.35	60	20
Methyl vinyl ketone	6.5	1.53	1.7	1.22	55	5
Methyl methacrylate	11.8	3.7	2.8	0.85	41	6
Hexanal	11.7	2.6	7.9	1.84	56 + 41	4
Styrene	12.1	2.80	1.89	0.47	104	3
α-Pinene	3.43	0.75	0.35	0.30	93	2
Benzaldehyde	6.8	1.7	3.5	0.89	106 + 77	14
n-Decane	10.5	2.5	2.7	0.72	57 + 43	6
2-Ethyl-1-hexanol	4.6	1.2	2.4	0.64	57	11

Table 3
Limits of detection (LOD), limits of quantification (LOQ) and reproducibility (RSD) obtained for GC-FID analysis

	LOD ($\mu g\,m^{-3}$)		LOQ ($\mu g\,m^{-3}$)		RSD (%)
	Extraction time (5 min)	Extraction time (20 min)	Extraction time (5 min)	Extraction time (20 min)	
Acetic acid	5.6	1.4	17	4.2	13
Methyl vinyl ketone	15	3.9	47	12	13
Methyl methacrylate	2.4	0.60	7.3	1.8	6
Hexanal	9.7	2.4	29	7	16
Styrene	2.6	0.66	8.0	2.0	8
α-Pinene	4.0	1.01	12.2	3.0	5
Benzaldehyde	10	2.43	29	7.4	12
n-Decane	7	1.79	22	5.4	9
2-Ethyl-1-hexanol	11	2.80	34	8.5	12

From Eq. (5), LOQ could be directly determined with Eq. (6):

$$\mathrm{LOQ} = \frac{10\delta_b}{a} \tag{6}$$

For GC/MS analysis, LOD were determined in "full scan" (mass range: 30–250 u.m.a.) and in single ion monitoring (SIM) modes for a signal to noise ratio of 3. Results in Table 2 show that the average LOD is 10.4 $\mu g\,m^{-3}$ for 5 min extraction in full scan mode. It is four times better (2.7 $\mu g\,m^{-3}$) for 20 min extraction. Obviously, long sampling times should be preferred for an accurate identification of VOCs at trace level, but a rapid screening of the major compounds can be performed with satisfactory sensitivity. RSD were evaluated for a concentration of 6 $\mu mol\,m^{-3}$ using four SPME extraction (5 min) and two emission cells. RSD varied from 2% (α-pinene) to 20% (acetic acid).

For GC/FID analysis, average LOD for 5 and 20 min extractions are, respectively 7.6 and 1.9 $\mu g\,m^{-3}$. Average LOQ for 5 min is about 23 $\mu g\,m^{-3}$ (Table 3). That result could allow, for example, rapid characterization of new materials (highly emissive) to check their compliance with regulation thresholds. RSD were evaluated for four measurements with an individual concentration of 200 $\mu g\,m^{-3}$ and a 10 min extraction time. The RSD vary from 5 to 16% and are in the same order than those obtained for GC/MS analysis.

3.3. Determination of emission concentrations

With an extraction time of 20 or 1 min and assuming a constant VOCs emission rate, this method would allow studying average emission concentrations in the emission cell ranging from 4 to 10,000 $\mu g\,m^{-3}$ for single acetic acid and from 0.002 to 10,400 $\mu g\,m^{-3}$ at least for the 8 other compounds.

The emission concentration (EC) in the emission cell determined in Eq. (7), was calculated from the specific emission factor determined in the ISO 16000-9 standard [4].

$$\mathrm{SER} = \frac{\mathrm{EC} \times V_{\mathrm{FLEC}}}{S_{\mathrm{expo}}} \times n \tag{7}$$

where SER is the specific emission rate, V_{FLEC} is the volume in the emission cell system, S_{expo} is the material surface exposed and n is the air exchange rate in (h^{-1}) in the emission cell.

Considering the surface of the material sampled ($17.7 \times 10^{-3}\,m^2$), the volume of the emission cell ($0.08 \times 10^{-3}\,m^3$) and the air exchange rate (1 h^{-1}) in accordance with ASTM Standard D5116-97 [25], the results show that the emission concentrations quantifiable by our method match the emission concentrations quantified by adsorbent tubes [23–25]. Moreover, these results also match the emission concentrations calculated from the material emission database determined by Won et al. in floor covering [25] (Table 4). According to this database, acetic acid could be emitted from 0.177 to 8.8 $mg\,m^{-3}$ and the eight other VOCs could be emitted from 0.002 to 17353 $\mu g\,m^{-3}$.

3.4. Evaluation of the methodology for three representatives floor emissions atmospheres

This method was developed using equimolar or equimassic standard gases, but in a real sample the distribution of the VOCs concentration could be very variable from a building material to another. So, to check the accuracy of our method, it was evaluated on synthetic atmospheres representative of three different floor coverings. Carpet [24,25], PVC floor [23,25,26] and wooden floor [25] emissions were restricted to the model compounds studied here. The gas generation conditions were the same as for the calibration. Standard concentrations were fixed considering an average emission rate during 5 and 20 min. From these average emission rates, a theoretical concentration ($[\ ]_{theoretical}$) was determined and compared with the concentration ($[\ ]_{measured}$) obtained by our method at the corresponding time. Reproducibility for the

Table 4
Minimum and maximum quantifiable emission concentrations deduced respectively from a 20 min and a 1 min extraction time

	Quantifiable emission concentration ($mg\,m^{-3}$)[a]	Emission concentration ranges ($mg\,m^{-3}$) from [25]		
		PVC	Wooden floor	Carpet
Acetic acid	0.004–4.80	0.385–2.10	0.179–0.86	0.177–8.80
Methyl vinyl ketone	0.012–10.50	No data	No data	No data
Methyl methacrylate	0.002–10.00	No data	No data	No data
Hexanal	0.007–10.00	No data	2.80	4.80–5.80
Styrene	0.002–10.40	0.035–3.70	0.013	No data
α-pinene	0.003–10.90	0.024–0.95	0.239–1.80	No data
Benzaldehyde	0.007–10.60	0.018–0.31	0.002–0.02	0.199–0.34
n-Decane	0.005–11.40	0.058–17353	0.002–0.08	0.020–1.90
2-Ethyl-1-hexanol	0.008–10.40	0.062	0.221–0.44	0.890–0.51

Comparison with emission concentrations calculated from emission rates ranges published in literature [25].
[a] Maximum quantifiable rates were calculated from the limit of the linear ranges determined in Figs. 2 and 3.

Table 5
Evaluation of representative atmospheres with two SPME extraction times and GC-FID analysis

	Emission–extraction time			
	20 min		5 min	
	$[\ ]_{theoretical}$ ($\mu g\,m^{-3}$)	$[\ ]_{measured}$ ($\mu g\,m^{-3}$)	$[\ ]_{theoretical}$ ($\mu g\,m^{-3}$)	$[\ ]_{measured}$ ($\mu g\,m^{-3}$)
(a)				
Hexanal	952 ± 57	739 ± 183	238 ± 14	174 ± 42
2-Ethyl-1-hexanol	131 ± 14	110 ± 37	33 ± 4	≤LOQ
α-Pinene	578 ± 29	598 ± 93	145 ± 7	135 ± 15
Styrene	4.6 ± 0.2	≤LOQ	1.16 ± 0.05	≤LOQ
n-Decane	28 ± 1	22 ± 5	7.1 ± 0.4	≤LOQ
(b)				
Acetic acid	3446 ± 827	1804 ± 433	862 ± 207	873 ± 157
Benzaldehyde	2.3 ± 0.1	≤LOQ	0.57 ± 0.03	≤LOQ
2-Ethyl-1-hexanol	25 ± 3	49 ± 5	6 ± 1	≤LOQ
(c)				
Hexanal	694 ± 35	694 ± 76	174 ± 9	155 ± 31
2-Ethyl-1-hexanol	285 ± 54	344 ± 65	71 ± 4	64 ± 11
Benzaldehyde	1380 ± 152	1831 ± 696	346 ± 38	287 ± 11
n-Decane	487 ± 24	486 ± 44	122 ± 6	98 ± 15

(a) Wooden floor, (b) carpet, and (c) PVC.

theoretical concentrations is the one determined for standard gas generation (see Section 2.2). So, the RSD was evaluated for hexanal (6%), 2-ethyl-1-hexanol (11%), styrene (4%), α-pinene (5%), decane (5%), acetic acid (24%) and benzaldehyde (5%).

The measured concentrations were determined thanks to linear range of the calibration curves $A = f(C_a t)$ and finally compared with theoretical concentrations. Results of this evaluation are summarized in Table 5.

This table shows that measured concentrations match the theoretical concentrations generated, except for acetic acid with a 20 min sampling in the carpet atmosphere. Thus, Table 5(b) shows that the couple (3446 $\mu g\,m^{-3}$, 20 min) corresponding to 68.9 $mg\,m^{-3}$ min is largely out of the linear range (4.8 $mg\,m^{-3}$ min) determined in Fig. 2(a) and in Table 1. So, the concentration of this compound cannot be determined using such extraction time, probably due to the saturation of the SPME fiber. To quantify the real concentration, a shorter sampling time should be applied. Table 5(b) shows that a 5 min extraction is sufficient to obtain good reliability between the theoretical and the measured concentration. The exception in Table 5(b) for 2-ethyl-1-hexanol could be explained by competitions which occur on the PDMS–Carboxen fiber because of the high concentration of acetic acid in the emission cell.

4. Conclusions

The SPME sampling method developed here is a promising fast and simple tool to determine the VOCs emitted by building materials. The methodology is based on non-equilibrium static extraction. That allowed applying the first Fick's law of diffusion to determine the co-adsorption conditions which are essential for an accurate quantification of VOCs. It was concluded that methyl vinyl ketone, methyl methacrylate, hexanal, benzaldehyde, α-pinene, styrene, 2-ethyl-1-hexanol and *n*-decane could be quantified up to 10 $mg\,m^{-3}$ as required for new building VOCs emission measurement, according to the AFSSET protocol. However, for acetic acid, the co-adsorption range is lower than for the 8 VOCs, since this compound is accurately quantifiable only up to 4.8 $mg\,m^{-3}$. Two extraction times, 5 and 20 min, were particularly studied. For 20 min, the LODs for full scan GC–MS analysis are in the $\mu g\,m^{-3}$ order, which satisfies the objective in terms of sensitivity. The average LOQ in GC-FID reaches 23 $\mu g\,m^{-3}$ for 5 min extraction only, permitting a rapid screening of the major VOCs emitted by the materials. For both analytical techniques, average RSD is about 10%. Finally, this study shows the versatility of the developed method which allows the analyst to select the experimental set up which will fit for the best of his analytical objectives. This non-equilibrium method would be particularly interesting for the monitoring of VOCs emitted by new building materials, as short extraction time (5 min) may allows kinetic studies. It could be proposed as a first evaluation, limiting the use of time-consuming standard emission tests. The possibility of on-site application makes it an interesting alternative approach to evaluate the health features of the building products.

Acknowledgements

Authors acknowledge ADEME (Environmental and Energy Mastery Agency) and the Aquitaine Region Council for financial support.

References

[1] AgBB, Health-related evaluation procedure for volatile organic compounds emissions (VOC and SVOC) from building products, 2008.
[2] ECA, in: O.O.P.E.C. (Ed.), Indoor Air Quality & Its Impact On Man, Luxembourg, 1997.
[3] AFSSET, Rapport du groupe de travail Afsset "COV et produits de construction", 2006.
[4] AFNOR, ISO 16000-9, 2006.
[5] AFNOR, ISO 16000-10, 2006.
[6] V. Larroque, V. Desauziers, P. Mocho, J. Environ. Monit. 8 (2006) 106.
[7] P.Y. Schüpfer, C.K. Huynh, J. Occup. Environ. Hyg. 5 (2008) 490.
[8] L. Tuduri, V. Desauziers, J.L. Fanlo, J. Microcol. Sep. 12 (2000) 550.
[9] K. Elke, E. Jermann, J. Begerow, L. Dunemann, J. Chromatogr. A 826 (1998) 191.
[10] L. Tuduri, V. Desauziers, J.L. Fanlo, J. Chromatogr. Sci. 39 (2001) 521.
[11] L. Tuduri, V. Desauziers, J.L. Fanlo, Analyst 128 (2003) 1028.
[12] L. Tuduri, PhD thesis, University of Pau, 2002, p. 242.
[13] G. Ouyang, J. Pawliszyn, Anal. Bioanal. Chem. 386 (2006) 1059.
[14] V. Larroque, V. Desauziers, P. Mocho, Anal. Bioanal. Chem. 386 (2006) 1457.
[15] L. Tuduri, V. Desauziers, J.L. Fanlo, J. Chromatogr. A 963 (2002) 49.
[16] F.P. Incropera, D.P. DeWitt, Fundamentals of Heat and Mass Transfer, John Wiley & Sons, New York, 1996.
[17] V. Desauziers, Trends Anal. Chem. 23 (2004) 252.
[18] J.A. Koziel, P.A. Martos, J. Pawliszyn, J. Chromatogr. A 1025 (2004) 3.
[19] P. Mocho, V. Larroque, V. Desauziers, Anal. Bioanal. Chem. 388 (2007) 147.
[20] P. Mocho, J. Nicolle, V. Desauziers, Anal. Bioanal. Chem. (2008).
[21] C. Badol, A. Borbon, N. Locoge, T. Léonardis, J.C. Galloo, Anal. Bioanal. Chem. 378 (2004) 1815.
[22] M. Ribani, C.H. Collins, C.B.G. Bottoli, J. Chromatogr. A 1156 (2007) 201.
[23] H. Jarnstrom, K. Saarela, P. Kalliokoski, A.L. Pasanen, Environ. Int. (2008).
[24] O. Wilke, O. Jann, D. Brodner, Indoor Air 14 (Suppl. 8) (2004) 98.
[25] D. Won, R.J. Magee, W. Yang, E. Lusztyk, G. Nong, C.Y. Shaw, N.R.C.C., A Material Emission Database for 90 Target VOCs, Ottawa, 2005.
[26] B. Lundgren, B. Jonsson, B. Ek-Olausson, Indoor Air 9 (1999) 202.

Chapitre IV

EVALUATION DU COUPLAGE FLEC®-SPME POUR LA CARACTERISATION DE REVETEMENTS DE SOLS

EVALUATION DU COUPLAGE FLEC®-SPME POUR LA CARACTERISATION DE REVETEMENTS DE SOLS

Une étude préliminaire, présentée dans ce chapitre, a consisté à modéliser le flux d'air à l'intérieur de la cellule FLEC® lors de l'échantillonnage en mode dynamique préconisé dans la norme ISO 16000-10. L'objectif était de rendre compte de l'état de turbulences à l'intérieur de la cellule d'émission et d'appréhender l'intérêt d'un prélèvement passif.

Dans le chapitre III, le couplage FLEC® - SPME a été développé uniquement sur des atmosphères étalons. Dans ces conditions, seule la diffusion des COV de la phase gazeuse vers la fibre SPME a pu être étudiée, or l'application aux matériaux nécessite aussi de considérer le transfert des COV du solide vers la phase gazeuse (espace de tête de la cellule FLEC®). Une partie de ce chapitre IV a donc été consacrée à la détermination de l'équilibre solide/gaz pour trois types de revêtement de sol (moquette, PVC et lattes de lambris). Une fois cet équilibre établi, le prélèvement par SPME tel qu'il a été développé au chapitre III est appliqué.

La méthodologie ainsi finalisée a été comparée, pour les 3 mêmes matériaux, à la méthode d'échantillonnage dynamique décrite dans la norme ISO16000-10. Cette étude a été effectuée dans les laboratoires du CSTB afin que l'ensemble des essais soient réalisés dans les mêmes conditions. Cette comparaison a permis de rendre compte du potentiel de la méthodologie SPME pour déterminer les composés d'intérêts indiqués par le protocole français d'évaluation des matériaux de construction définis par l'AFSSET.

Assessment of a new FLEC®-SPME sampling method to analyze VOCs emitted from solid building materials.

Jérôme Nicolle[a,b], Valérie Desauziers[a], Pierre Mocho[b], Olivier Ramalho[c]

[a]*Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel, Ecole des Mines d'Alès, Hélioparc, 2 avenue Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 9, France. E-mail: jerome.nicolle@ema.fr* (J. Nicolle), *E-mail: valerie.desauziers@ema.fr* (V. Desauziers)
[b]*Laboratoire Thermique Energétique et Procédés, Université de Pau et des pays de l'Adour, B.P. 1155, 64000 Pau, France. E-mail: pierre.mocho@univ-pau.fr* (P. Mocho)
[c]*Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, 84 avenue Jean Jaurès, Champs-sur-Marne, 77447 Marne-la-Vallée cedex 2, France. E-mail: olivier.RAMALHO@cstb.fr* (O. Ramalho)

Article soumis pour publication dans Talenta

Abstract

A new sampling method was developed for a simple assessment of volatile organic compounds (VOCs) emitted at trace levels from building materials. The device consists of an emission cell coupled with solid phase microextraction (SPME) for diffusive sampling. This method can be an interesting alternative to the traditional dynamic sampling protocol as it involves short extraction times and an easy implementation. The operating conditions were optimized for 3 different materials (pine wood panel, carpet and PVC flooring). Then, the relevance of the method has been assessed on new materials through a 3-days emission test, as recommended in the standard procedure. Results were compared to those obtained from the standard method to check if the two sampling approaches lead to the identification of the same VOCs. Minor differences were observed, so this methodology seems promising, especially for an on-site measurements and identification of VOCs sources such as building or furnishing products.

Keywords: indoor air, building material, VOC, SPME sampling, emission cell.

Introduction

In order to reduce VOC levels in indoor air, a major strategy relies on the control of emission from sources, especially building materials (ECA, 1997; AgBB, 2008). In France as in a few European countries, new products, such as floor coverings, can be evaluated through a time-consuming procedure involving a 3 and 28-days emission test in an environmental chamber or in a test cell emission (AFSSET, 2006). The test involves a dynamic sampling mode to transfer the VOCs emitted from the solid material to an adsorbent tube and is covered by ISO standards (16000-9, 2006; 16000-10, 2006). Thus, the extraction step of this procedure needs clean air supply, air flow meters and a long sampling duration (60 min) to concentrate the low quantity of VOCs emitted by the materials.

Previous works (Lundgren et al., 1999; Zhang and Niu, 2003; Wilke et al., 2004; Järnström et al., 2006; Järnström et al., 2007; Järnström et al., 2008) and national (or European) guides (ECA, 2005; AFSSET, 2006; AgBB, 2008), use the standard dynamic preconcentration to test single materials and obtain information on the nature and levels of emitted substances. These data are very useful to determine if the studied material complies with labeling criteria or to compare it with other similar products. However, they may not be enough to predict the material behavior on-site and the final VOCs concentrations in a room, because of the established effects of temperature, air exchange rate and relative humidity on the concentration-time profile of the VOCs specific emission rate (SER) (Lin et al., 2008). For this purpose, on-site sampling must be developed by implementing simpler and faster

sampling methods. In this aim, an alternative methodology, has been developed in our laboratory (Nicolle et al., 2008). It consists of coupling a standard FLEC® emission cell (Wolkoff et al., 1993) with SPME (Pawliszyn, 1997). As the protocol only involves VOC passive diffusion from the solid material to the SPME fiber coating, this method could be more representative of the material in use than dynamic sampling procedures which require a fixed air flow rate in the emission cell (Uhde et al., 1998). Indeed, during the standardized dynamic sampling, the air turbulences in the emission cell could lead to inhomogeneous surface emission and then to an inaccurate estimation of the VOC emission. So, the first part of this paper presents the modeling of the air flow turbulences in the emission cell under standard operating conditions to assess the relevance of the passive sampling considered in this study.

For the methodology development, the emission cell was flushed by standard gas and then was closed for SPME static sampling. Under these operating conditions, the VOCs transfer from the gas phase to the PDMS-Carboxen fiber has been studied using the first Fick's diffusion law (Nicolle et al., 2008). However, to optimize the whole sampling protocol, the passive diffusion of the VOCs from the solid sample to the headspace of the emission cell should be also considered (Ezquerro et al., 2003). To take into account the variability of the emission rates, three different building materials (pine wood panel, carpet and PVC floor) were studied to determine the time required to reach equilibrium concentrations in the emission cell headspace before SPME sampling.

Then, the method was applied to identified and quantified, respectively by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) and gas chromatography coupled to flame ionization detector (GC-FID), the VOCs emitted by the three studied materials.

Finally, a comparison between the standard and the SPME method was performed for carpet and pine wood panel to assess the relevance of the new sampling approach regarding the identification of the VOCs of interest defined in the French AFSSET protocol.

Materials and methods

Modeling of fluid flow in the FLEC cell

The study of fluid flow in the FLEC® cell was carried out by using the Fluent 6.0 software (ANSYS, Canonsburg, USA), which solves conservation equations for mass and momentum according to Navier-Stokes equation. The parameters used are summarized in the Table 1.

Table 1 Fluent simulation main parameters

Cell structure	tetrahedral
Cell size (m)	7×10^{-4}
Cells number	588886
Inlet pressure (Pa)	1.01×10^{5}
Temperature (°C)	20
Volumetric flow (L min^{-1})	0.3
Model	k-epsilon standard
Turbulence intensity (%)	10
Hydraulic diameter (m)	4.67×10^{-3}
Wall roughness height (m)	0
Wall roughness constant	0.5

Material samples

Three material samples provided by CSTB were studied in this paper. PVC floor (300 x 300 x 1 mm), carpet (250 x 250 x 4 mm) and natural pine wood panel (300 x 300 x 9 mm) with no varnish samples were studied for quantification.

Carpet and pine wood panel were also used to compare the new SPME procedure with the standard methodology. To avoid bias due to the variation of emission in time and the heterogeneity of material samples, dynamic and SPME samplings were performed successively the same day on the same material plate, at the CSTB laboratory. As the adsorbent tube technology requires a specific analytical configuration (thermal desorber on-line with GC), GC-MS analysis corresponding to the standard method were carried out in the CSTB laboratory. As this apparatus is dedicated to routine analysis, it was not possible to change its configuration for the SPME thermal desorption. Thus, SPME analysis were realized in our laboratory within 3 days maximum after sampling which ensures a good preservation of the fibers (Larroque et al., 2006).

Sampling methods

Both SPME and standard samplings were performed using the Field and Laboratory Cell: *FL-0001* (*FLEC*®) (Fondis Electronic, Guyancourt, France).

Dynamic sampling (standard method)

The sampling was carried out according to ISO-16000-10 standard (Figure 1a). Clean air was swept through the emission cell at a 300 mL min^{-1} flow rate and 50% RH (relative humidity). At the cell outlet, the air flow was divided in order to perform the preconcentration in duplicate with two adsorbent tubes filled with Tenax® TA. For each tube, the flow rate was fixed at 85 mL min^{-1} and the sampling duration was 60 min.

Passive SPME sampling

The principle consists in sweeping clean and dry air, at 23 ± 2 °C and at 300 mL min^{-1}, through the emission cell, just a few seconds to replace the previous headspace (Figure 1b). Then, the valves are closed to let the VOCs diffuse from the solid material to the headspace. Once the equilibrium is reached (see kinetics study in the following paragraphs), a 75 µm PDMS-Carboxen fiber (Supelco, Bellefonte, PA, USA) is introduced in the cell for passive sampling. Considering sensitivity (Nicolle et al., 2008), a 20 min extraction time was used. The comparative study between the standard and the SPME methods was performed in the CSTB laboratory under the same operating conditions that means that the cell was flushed in the two cases by clean air at 300 mL min^{-1} flow rate and 50 % RH.

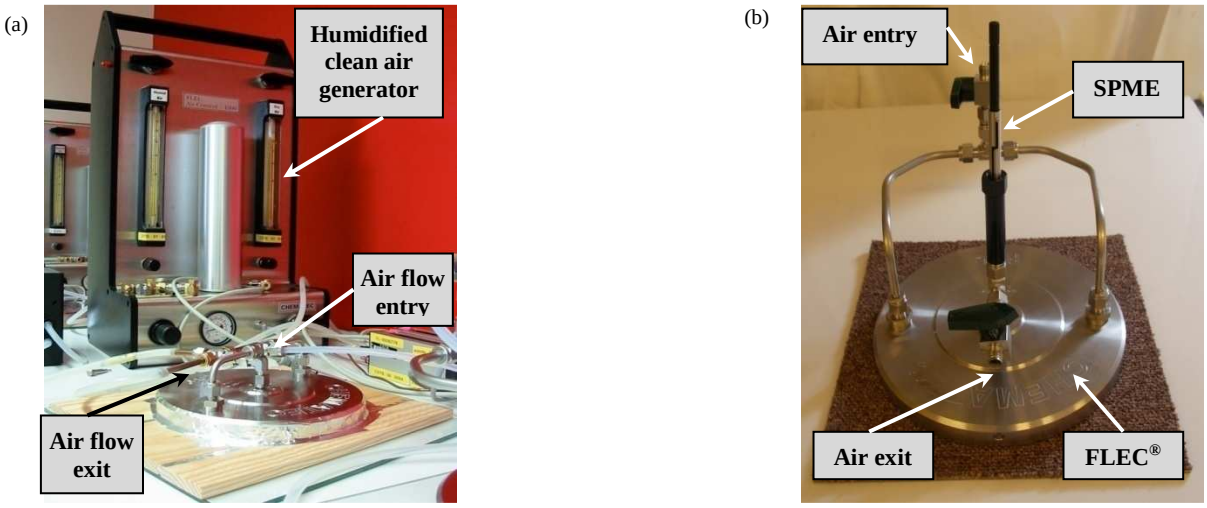


Fig. 1 Dynamic (a) and passive (b) mode assemblies

Chromatographic methods

Analyses were performed using GC-FID for quantification and GC-MS for identification of VOCs emitted from material surfaces. For both techniques, the same column and separation conditions were used. Parameters are grouped in Table 2.

Table 2 Parameters of thermal desorption and GC analyses

Step	Parameter	Standard method value	SPME method value
conditioning	Time	40 min	10 min - 2 h (new fiber)
	Temperature	250 °C (10 min) + 300 °C (10 min) + 330 °C (10 min) + 350 °C (10 min)	300 °C
	Gas flow	Nitrogen 100 mL min^{-1}	/
Adsorbent tube (Tenax) / SPME desorption	Purge time	1 min	/
	Desorption time	15 min	4 min
	Desorption temperature	260 °C	320 °C
	Cold trap desorption temperature	-30 °C	/
	Desorption flow	50 mL min^{-1}	/
Focusing trap desorption	Desorption time	10 min	/
	Temperature	280 °C at 40 °C.s^{-1}	/
	Transfer line	220 °C	/
GC analysis	Carrier gas	Helium	Helium
	Gas flow	2 mL min^{-1} (constant pressure)	2 mL min^{-1} (constant flow)
	Analytical column	VF5 ms (Varian) 60 m × 0.25 mm × 1 µm	VF5 ms (Varian) 60 m × 0.25 mm × 1 µm
	Oven temperature	40 °C per 5 min, 2.5 °C min^{-1} up to 170 °C 7.5 °C min^{-1} up to 250 °C and 250 °C per 13 min	40 °C per 4 min, 5 °C min^{-1} up to 140 °C 10 °C min^{-1} up to 240 °C 25 °C min^{-1} up to 290 °C and 290 °C per 14 min
Identification detector			
Mass Spectrometer (MS)		3800 GC – Saturn 2000 (ion trap) (Varian, les Ulis, France)	3800 GC – 1200 Q (quadrupole) (Varian, les Ulis, France)
	Transfer line temperature	270 °C	280 °C
	Ion source temperature	150 °C	250 °C
	Acquisition mode	Electron-impact (EI)	Electron-impact (EI)
	Acquisition rate	0.8 scan s^{-1}	0.5 scan s^{-1}
	Mass range	33 – 425 a.m.u (full scan)	30 – 250 a.m.u (full scan)
	Filament delay	/	4 min
Quantification detector			
Flame Ionization Detector (FID)		3800 GC (Varian)	3800 GC (Varian)
	Temperature	270 °C	300 °C

GC-FID calibration curves were plotted for fourteen VOCs and concentrations ranging from 2 µg m^{-3} to 10 mg m^{-3} according to a 20 min extraction. These calibration curves were also used to calculate the concentrations of compounds belonging to the same chemical family than the calibrated VOCs, according to the estimation method of the response factors (Badol et al., 2004). The following relationship was applied (Eq. 1):

$$EC_i = EC_{ref} \times MW_i \times \frac{C_{ref}}{C_i} \quad (1)$$

where, EC_i is the concentration of the studied compound (µg m^{-3}), EC_{ref} is the emission concentration of the reference compound (µg m^{-3}), MW_i is the molecular weight of the studied compound, C_{ref} and C_i are the number of effective carbons, respectively in the compound of reference and in the studied compound.

For the different chemical families of VOCs, the model compounds used as references are described in Table 3. Limit of detection (LOD) and quantification (LOQ) for a 20 min extraction time are also presented (Nicolle et al., 2008).

Table 3 reference compounds for VOCs quantification in GC-FID

VOC Families	VOCs of reference	LOD (µg m^{-3})[1]	LOQ (µg m^{-3})[2]
Monocyclic aromatic hydrocarbons	Toluene	10	30
	Styrene*	0.7	2
Aliphatic hydrocarbons	n-Decane*	1.8	5
Terpenes	α-Pinene*	1.0	3
Alcohols	Ethanol	12	36
	Butanol	5	14
	2-Ethyl-1-hexanol*	2.8	8
Aldehydes	Hexanal*	2.4	7
	Benzaldehyde*	2.4	7
Ketones	Acetone	12	36
	Methyl vinyl ketone*	3.9	12
	Cyclohexanone	16	48
Acids	Acetic acid*	1.4	4
Esters and Lactones	Methyl metacrylate*	0.6	2

*(Nicolle et al., 2008)

Results and discussion

Dynamic or passive sampling

Fluid flow in the FLEC® under the dynamic sampling conditions recommended in the standard method was characterized to assess its influence in the VOC mass transfer from the material to the gas phase. Main results of the simulation are shown in Figure 2 and 3. Turbulence intensity represents the relative deviation between local and mean velocities.

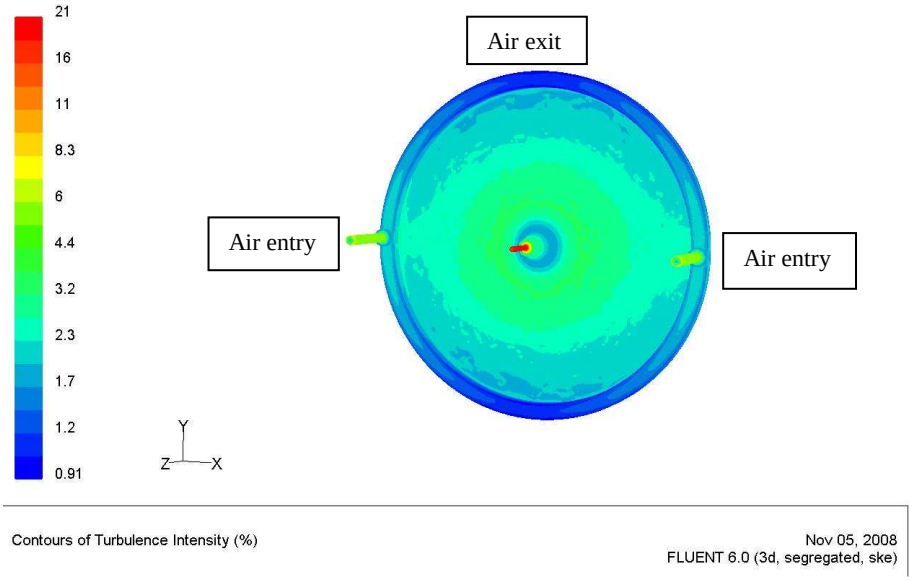


Fig. 2 Contours of turbulence intensity with a 0.3 L min^{-1} air flow (top view)

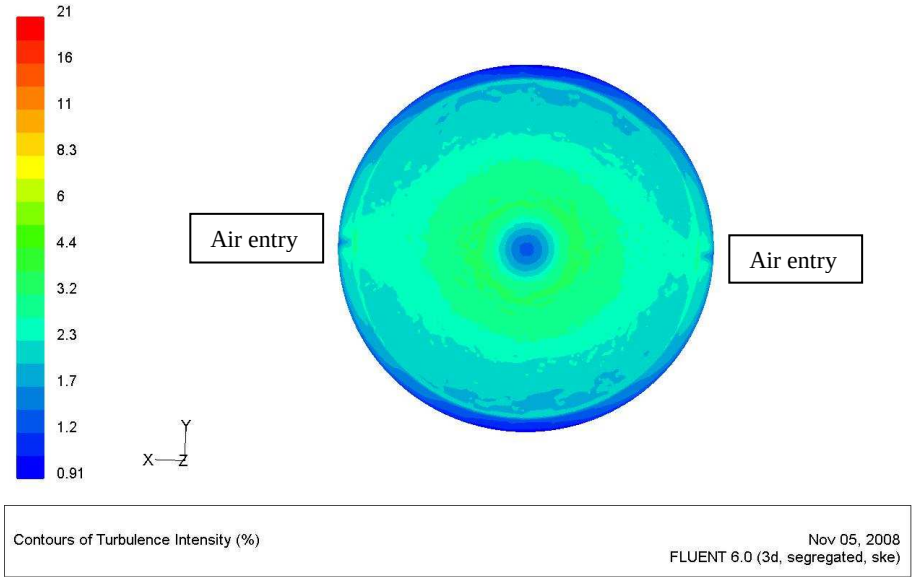


Fig. 3 Contours of turbulence intensity with a 0.3 L min^{-1} air flow (underneath view)

Contours of turbulence intensity put in evidence a relatively low turbulence level in the FLEC® cell (< 21%), so the flow rate profile is quite uniform. However, central and peripheral areas of the material are exposed to a lower turbulence level which is unfavorable to an efficient mass transfer. In the future, it would be interesting to optimize the geometry of the cell to improve the contact between fluid and material.

Regarding this results, passive sampling seems to be an interesting alternative due to the homogeneous diffusion of VOCs to the gas phase. Moreover, this sampling mode corresponding to free convection could be more representative of indoor conditions.

Kinetics of VOC emission from materials: determination of the equilibrium time

To optimize the sampling conditions, the passive diffusion of the VOCs from the solid sample to the headspace of the FLEC® was studied to determine the time required to reach equilibrium concentrations in the emission cell headspace (so called “equilibrium time”). This study was performed on the 3 building materials (pine wood panel, carpet and PVC floor) which were left uncovered for 3 days according to the 3-days emission test. Before introduction of the SPME fiber, the FLEC® was placed on each material sample and flushed by clean air (see “Passive SPME sampling” section). Then, the valves were closed to let the VOCs diffuse from the solid material to the headspace for different times ranging from 5 to 60 min. Then, a 20 min SPME extraction was applied. This was chosen because of the good compromise between a short extraction time and a good reproducibility ranging from 5 (α-pinene) to 16 % (hexanal) for quantitative results. Under these conditions, LOD and LOQ were determined and vary from 0.60 and 1.8 µg m^{-3} respectively (methyl metacrylate) to 16 and 48 µg m^{-3} (cyclohexanone) (see Table 3). The relative standard deviation (RSD) was calculated with 3 replicates for 45 min equilibrium time in the FLEC® and 20 min SPME extraction. The RSD ranges from 9 % (phenol) to 28 % (acetic acid).

For readability, only results for four VOCs are shown on Fig. 4 to 6, considering, for each material, the two lower and the two higher emitted concentrations.

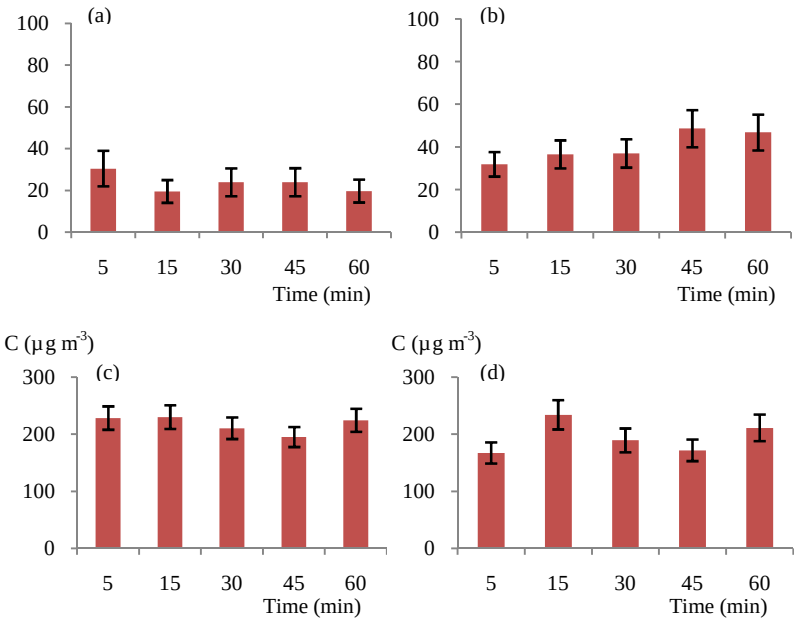


Fig. 4 Passive emission kinetics for carpet - (a) acetic acid (b) 1-butanol (c) phenol and (d) 2-ethyl-1-hexanol

For the carpet, Fig. 4 shows that material/FLEC® headspace equilibrium is reached after 5 min for all considered compounds and whatever the concentration level (from 20 µg m^{-3} (Fig. 4a and b) to 200 µg m^{-3} (Fig. 4c and d)).

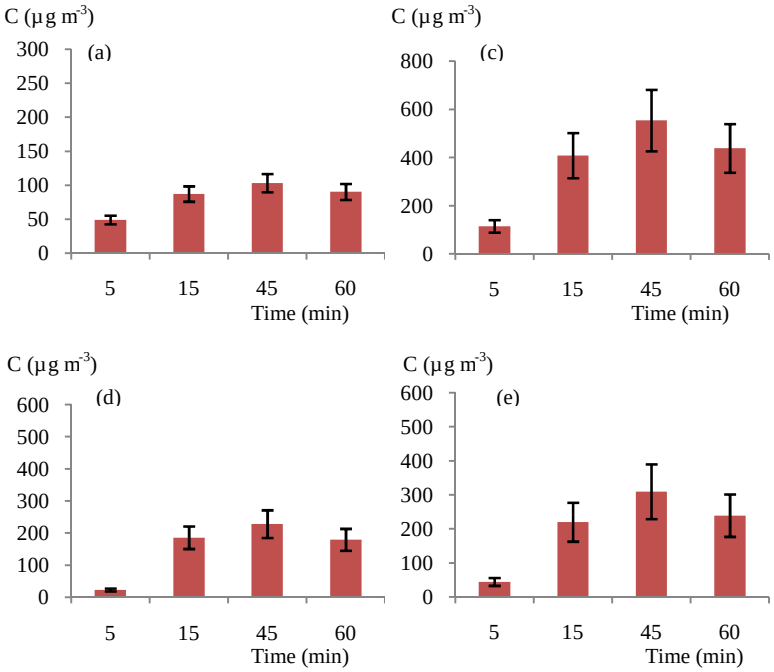


Fig. 5 Passive emission kinetics for PVC - (a) acetic acid (c) cyclohexanone (d) 2-ethyl-1-hexanol and (e) acetone

For the PVC floor, material/FLEC® headspace equilibrium is reached after 15 min only (Fig. 5). The longer equilibrium time is observed for pine wood panel requiring 45 min (Fig.6).

For all materials, the equilibrium time seems to only depend on the material and not on the compound. Actually, acetic acid equilibrium step was obtained for 5 min (carpet), 15 min (PVC) and 45 min (pine wood). This finding was also noted for 1-butanol comparing carpet (5 min) and pine wood (45 min) and for 2-ethyl-1-hexanol in the carpet (5 min) and PVC (15 min).

Moreover, the equilibrium time does not seem to be related to the emission concentration. For example, equilibrium concentration of acetic acid reached 20 µg m^{-3} for the carpet against 100 µg m^{-3} for the PVC (Fig. 4a and 5a). In the same way, the concentrations of 2-ethyl-1-hexanol determined for these two materials are similar (200 µg m^{-3}) (Fig. 4d and 5d) but three more time is needed to reach equilibrium for PVC. These results also show that emission concentration at equilibrium does not depend on compound volatility. Thus, for PVC, the concentration of the most volatile VOC (acetone, 22 800 Pa at 20 °C) is close to 200 µg m^{-3} compared to 450 µg m^{-3} for cyclohexanone (4 700 Pa at 20 °C).

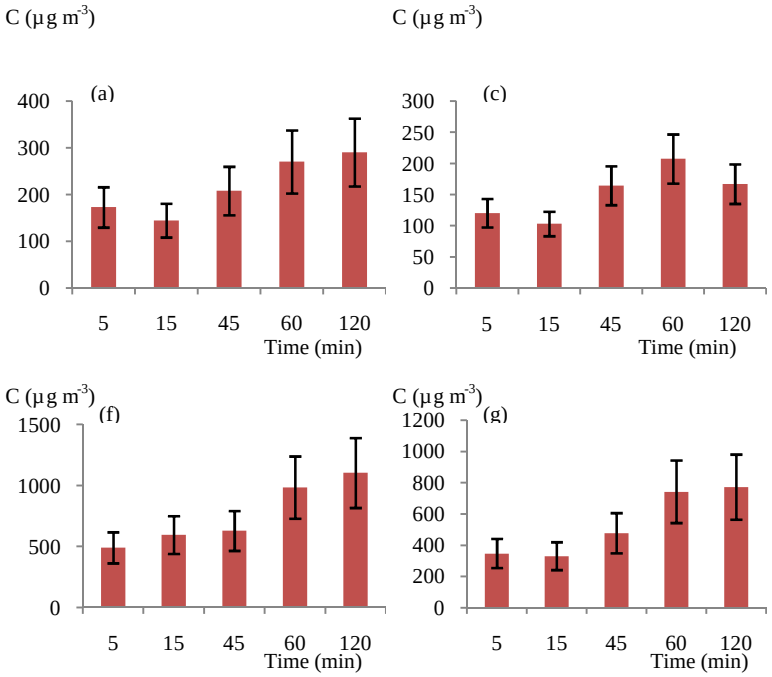


Fig. 6 Passive emission kinetics for pine wood panel- (a) acetic acid (c) 1-butanol (f) hexanal and (g) benzaldehyde

A complementary study was performed to check that concentration equilibrium remains constant in the headspace even after SPME sampling. Hence, two successive SPME extractions were carried out for an equilibrium step of 45 min and a 20 min extraction time on a pine wood panel (Table 4). This material was chosen because of the longer associated equilibrium time, compared to carpet and PVC floors.

The variations listed in Table 4 show very small differences between the first and the following second extraction. These data suggest that the equilibrium between the building materials and the FLEC® headspace is sufficiently stable to perform quantitative analyses.

Table 4 Variation of equilibrium concentrations for two successive SPME extractions

	Equilibrium concentration ($\mu g\ m^{-3}$)	Variation (± %)
Acetone	82.1	0.5
Acetic acid	208.1	2.2
1-Butanol	164.4	1.5
Pentanal	98.8	1.5
Hexanal	592.1	1.1
Heptanal	19.2	5.6
α-Pinene	30.6	13.0
Benzaldehyde	476.3	8.7
Octanal	13.6	3.7
Benzyl alcool	242.9	3.0
Average of variation		**4.1**

Application of the developed method to the three building materials

The three building materials (carpet, PVC and pine wood panel) were analyzed according to the longer equilibrium time determined in the previous paragraph. Results are summarized in Table 5.

Among the VOCs identified, a lot of them are shared by two or three of the materials studied. For example, acetone, acetic acid and 1-butanol were detected in the three materials. Pentanal, phenol and 2-ethyl-1-hexanol were found in pine wood panel and PVC. The other compounds quantified here are specific of a material and they often belong to the same families. Thus, the principal families encountered in pine wood are aldehydes and terpenes. For the PVC floor studied, alcohol, ketone, glycol ester and glycol ether are the major substances. Finally, the carpet mainly emitted acids, alcohols and esters.

To conclude, this methodology permits identification and quantification of VOCs in a wide range of physico-chemical properties and concentrations (see Table 5). Hence, material profiles could be drawn up. It could be an interesting tool to characterize sources in indoor environments.

Table 5 Substances emitted and quantified by SPME (45 min equilibrium / 20 min SPME extraction) from materials after 3 days.

		PVC	Pine wood panel	Carpet
		C (µg m^{-3})	C (µg m^{-3})	C (µg m^{-3})
1	Toluene	< LOQ	/	/
2	2-Methylbutane	184.7	/	/
	2-Methylhexane	157.5	/	/
	Methylcyclohexane	4.2	/	/
	Tetradecane	/	/	31.0
	Pentadecane	/	/	27.2
Σ[VOC$_2$]		346.4	/	58.2
3	α-Pinene	/	42.8	/
	Longifolene	/	< LOQ	/
	Caryophyllene	/	< LOQ	/
Σ[VOC$_3$]		/	42.8	/
4	1-Butanol	3.9	164.6	48.6
	2-Hexanol	/	8.3	/
	1-Pentanol	/	1.4	/
	2-Ethyl-1-hexanol	228.0	/	171.7
Σ[VOC$_4$]		231.9	174.3	220.3
5	Phenol	506.9	/	195.1
	Benzyl alcohol	/	242.9	33.1
	BHT[1]	< LOQ	/	/
Σ[VOC$_5$]		506.9	242.9	228.2
6	2-(2-hydroxypropoxy)-1-propanol	< LOQ	/	/
	Dipropylene glycol monomethyl ether	< LOQ	/	/
	1-(2-methoxypropoxy)- 2-propanol	< LOQ	/	/
	2-(2-butoxyethoxy)-ethanol	/	/	< LOQ
	n-Butyric acid 2-ethylhexyl ester	< LOQ	/	/
	TXIB[2]	/	/	< LOQ
7	Pentanal	17.5	98.8	/
	Hexanal	/	628.8	/
	Heptanal	/	19.2	/
	Octanal	/	13.6	/
	Nonanal	/	37.1	/
	Decanal	/	23.8	< LOQ
	Benzaldehyde	/	476.3	/
Σ[VOC$_7$]		17.5	1297.6	/
8	Acetone	309.5	82.1	165.3
	Methylisobutylketone	5.2	/	/
	Cyclohexanone	553.9	/	/
Σ[VOC$_8$]		868.6	82.1	165.3
9	Acetic acid	103.1	208.1	23.9
	2-Ethyl-1-hexanoic acid	/	/	69.9
Σ[VOC$_9$]		103.1	208.1	93.8
10	Trichloroethene	< LOQ	/	/
11	Caprolactam	/	/	17.4
Σ[TVOC]		2074.4	2047.8	783.2

1: Monocyclic aromatic hydrocarbons ; 2 : Aliphatic hydrocarbons ; 3 : Terpenes ; 4 : Alcohols ;
5 : Aromatic alcohols ; 6 : Glycols, glycol ethers and esters ; 7 : Aldehydes ; 8 : Ketones ; 9 : Acids ;
10 : Halogenated hydrocarbons ; 11 : Other chemical families
[1]Butylated Hydroxytoluene ; [2]2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate

Evaluation of the SPME method for identification of VOCs of interest

The standard methodology determines concentrations emitted by a material. The AFSSET protocol defines limits for material labeling. Thus, a total VOCs concentration ([TVOC]) higher than 10 mg m^{-3} for a 3 days test does not allow labeling. Then, a similar test is done

after 28 days of conditioning. Compounds of interest are defined for emitted concentrations higher than 5 µg m^{-3}. Then, for each compounds of interest, a ratio (R) between the concentration after 28 days ([J28]) and the limit concentration of interest (LCI) proposed in the protocol (AFSSET, 2006), is determined. The health risks associated with the emission of VOCs from the material is considered to be low when both individual R ratios and their sum are below 1.

The objective is to assess the relevance of the SPME method to contribute to new material labeling. Regarding the study of fluid flow, the quantification of VOCs by passive and dynamic samplings cannot be directly compared, because of the different mass transfer modes. So, the new SPME procedure was only evaluated as a decision making support tool to identify the VOCs of interest. It was applied to two materials (carpet and pine wood panel) after 3 days. The VOCs of interest were defined according to the standard method. Results are presented in Tables 6 and 7.

Table 6 VOCs of interest identified by standard and SPME methods for carpet

	Identified VOC	Boiling point (°C)	SPME methodology Signal/Noise	Standard methodology Signal/Noise	[J3] (µg m^{-3})	[J28] (µg m^{-3})	$R_{[J28]}$
1	Tetradecane	253	45	261	50.7	10.7	0.001
	Pentadecane	269	27	367	26.2	8.5	0.001
	Phenylundecane	316	nd	179	23.1	16.0	0.020
2	2-Ethylhexanol	184	123	3102	76.9	20.1	0.009
3	Phenol	182	1802	16978	478.6	173.8	1.086
	Benzyl alcohol	205	65	1723	69.2	13.4	0.038
4	2-(2-Butoxyethoxy)-ethanol	231	106	333	142.0	21.1	0.020
	TXIB*	280	96	237	49.6	28.5	0.028
5	1-Methyl-2-pyrrolidone	202	71	600	56.2	11.3	0.014
	Alkenes (C12)		3	302	46.9	8.4	0.036
	Alkenes (C12)		41	313	45.1	8.2	0.055
	Alkenes (C12)		4	48	34.3	5.7	0.052
	Alkenes (C12)		14	237	29.4	8.8	0.051
	Caprolactam	267	307	195	125.2	65.7	1.643
Average of Signal/Noise			193	1670			
[TVOC]					1253.4	400.2	
ΣR							3.054

1 : Aliphatic hydrocarbons ; 2 : Alcohols ; 3 : Aromatic alcohols ; 4 : Glycols, glycol ethers and esters ; 5 : Other chemical families
nd : not detected ; [J3] : VOC concentration at Day 3
*2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate

Table 7 VOCs of interest identified by standard and SPME methods for pine wood panel

	Identified VOCs	Boiling point (°C)	SPME methodology Signal/Noise	Standard methodology Signal/Noise	[J3] (µg m^{-3})	[J28] (µg m^{-3})	$R_{[J28]}$
1	Toluene	111	19	82	3.3	5.2	0.017
3	1-Butanol	118	910	1489	34.2	5.5	0.004
4	Benzyl alcohol	205	3197	39002	211.9	95.3	0.238
5	Hexanal	124	3183	3160	41.0	17.8	0.028
	Benzaldehyde	179	2235	4647	76.4	32.2	0.366
	Nonanal	195	280	3252	14.7	6.4	0.010
	Decanal	208	165	1650	9.3	5.0	0.008
7	Acetic acid	118	469	953	294.6	96.3	0.385
Average of Signal/Noise			1307	6779			
[TVOC]					685.4	263.7	
ΣR							1.056

1: Monocyclic aromatic hydrocarbons ; 2 : Terpenes ; 3 : Alcohols ; 4 : Aromatic alcohols ; 5 : Aldehydes ; 6 : Ketones ; 7 : Acids

The SPME method does not allow to detect all the VOCs identified by the standard protocol: thirteen compounds of seventeen for the carpet and twenty one of thirty two for pine wood panel. This is mainly due to the lower sensitivity of the whole methodology compared to the standard one: the mean Signal to Noise ratio (S/N) is from five to eight times better for the standard methodology. This may be explained by several differences in the analytical protocols: the nature of the adsorbents (Carboxen® and Tenax®), the temperatures of desorption (respectively 320 and 260 °C), the technology of the MS detectors (quadrupole and ion trap) and also the acquisition mass range (Table 2). But the most influencing parameter is probably the difference between the adsorbent masses: around 200 µg for Carboxen® SPME fibre and 200 mg for Tenax® tubes. However, despite this lack of sensitivity, all the compounds of interest (Tables 6 and 7) are identified by the SPME method, except phenylundecane for the carpet. For this compound, adsorption affinity with Carboxen® is better than with Tenax®, leading to poor desorption efficiency (Manura, 1996). Nevertheless, caprolactam was better detected with the SPME methodology: this can be explained by the higher desorption temperature (320 °C).

To summarize, the FLEC®-SPME methodology is able to determine 96 % of the compounds of interest defined by the AFSSET protocol (concentration > 5 µg m^{-3}). So, the qualitative results are in good agreement with the French evaluation protocol. However, it can be pointed out that other sampling methods were already developed for the qualitative characterization of VOCs emitted by solid materials. For example, microchambers allow an automated control of material emissions (Schripp et al., 2007). However, it requires specific and expensive equipment (Microchamber/Thermal Extractor) which is coupled to the chromatographic system and, hence, is not convenient for on-site sampling. It is also possible to introduce a small fraction of material into an empty thermal desorption tube, but this method is not representative of the material surface emission in indoor air. Moreover, it can only be considered for homogeneous materials, which limits the application range. Recently, a sorption-based sampling technique, the Sorptive Tape Extraction (STE), was developed (Bicchi et al., 2007). A polymer (PDMS) tape is used to recover VOCs at the solid surface by direct contact. Although it is very simple and attractive, this method cannot be representative of emission in air because of the direct transfer of VOCs from the material to the PDMS which would favor low volatile compounds. Additionally, PDMS demonstrated poor VOCs recoveries compared to Carboxen (Tuduri, 2002) and an automated thermal desorber is needed for the desorption of the polymer tape.

Finally, regarding all these different sampling approaches, the FLEC®-SPME method appears relevant for qualitative purposes as it is representative of surface emissions and easy to use for in-situ assessment of the transfer of VOCs to indoor air. In the framework of new material labeling, it can be an interesting prescreening tool to predict the compounds of interest defined by the French AFSSET protocol. Quantitative analysis is also possible but, as we previously stated, the concentrations (or emissions rates) cannot be directly compared with those obtained by the standard dynamic sampling protocol. Further investigations should be considered to try to correlate data from passive and dynamic samplings or to define other criteria to decision making. For now, regarding quantitative analysis, the method is limited to non-regulatory applications (for example, identification and rating of sources of indoor VOCs).

Conclusion

A new sampling methodology based on FLEC®-SPME coupling was assessed to analyze VOCs emitted from solid building materials.

The fluid flow study in FLEC® emission cell puts in evidence low turbulences (central and peripheral areas of the material surface) when applying the standard dynamic sampling procedure. As this could lead to heterogeneous diffusion of VOCs from material to the gas phase, passive SPME sampling was considered as an alternative. To optimize the experimental procedure, VOCs diffusion from the solid material to the cell headspace was studied and equilibrium conditions were determined for three materials. It was shown that equilibrium time only depends on the material type (5 min for carpets, 15 min for PVC floor and 45 min for pine wood panel).

This methodology allows identification and quantification of VOCs in a wide range of physico-chemical properties and concentrations. Hence, this new method is an interesting tool to characterize sources in indoor environments because of its ease of use for on-site tests.

Comparison with the standard dynamic sampling protocol showed the potential of the FLEC®-SPME method in determining the VOCs of interest defined by the AFSSET protocol. At that time, quantitative results cannot be used within a regulatory framework, because of the passive sampling mode involved. Provided that correlations between standard and alternative sampling procedures could be find, this new sampling approach would become an interesting support tool to decision making for building material labeling.

Acknowledgements

Authors acknowledge ADEME (Agency for Environment and Energy Management) and the Aquitaine Region Council for financial support.

References

ISO 16000-9, I. (2006). *Indoor Air - Part 9: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing - Emission test chamber method*, International Organization for Standardization, Geneva.

ISO 16000-10, I. (2006). *Indoor Air - Part 10: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing - Emission test cell method*, International Organization for Standardization, Geneva.

AFSSET (2006), Rapport du groupe de travail Afsset "COV et produits de construction", Paris.

AgBB (2008). *Health-related evaluation procedure for volatile organic compounds (VOC and SVOC) from building products*,

Badol, C., Borbon, A., Locoge, N., Léonardis, T. and Galloo, J.C. (2004). *An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **378**(7): 1815-1827.

Bicchi, C., Cordero, C., Liberto, E., Rubiolo, P., Sgorbini, B. and Sandra, P. (2007). *Sorptive tape extraction in the analysis of the volatile fraction emitted from biological solid matrices*, *Journal of Chromatography A*, **1148**(2): 137-144.

ECA (1997). *Indoor Air Quality & Its Impact On Man, Report 18, Evaluation of VOC emissions from building materials*, Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities.

ECA-IAQ (2005). *Harmonisation of indoor material emissions labelling systems in the EU: Inventory of existing schemes, Report No 24*, EUR 21891 EN, Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities.

Ezquerro, Ó., Pons, B. and Tena, M.T. (2003). *Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry applied to quality control in multilayer-packaging manufacture*, *Journal of Chromatography A*, **1008**(1): 123-128.

Järnström, H., Saarela, K., Kalliokoski, P. and Pasanen, A.L. (2006). *Reference values for indoor air pollutant concentrations in new residential buildings in Finland, Atmospheric Environment,* **40**(37): 7178-7191.
Järnström, H., Saarela, K., Kalliokoski, P. and Pasanen, A.L. (2007). *Reference values for structure emissions measured on site in new residential buildings in Finland, Atmospheric Environment,* **41**(11): 2290-2302.
Järnström, H., Saarela, K., Kalliokoski, P. and Pasanen, A.L. (2008). *Comparison of VOC and ammonia emissions from individual PVC materials, adhesives and from complete structures, Environment International,* **34**(3): 420-427.
Larroque, V., Desauziers, V. and Mocho, P. (2006). *Study of preservation of polydimethylsiloxane/Carboxen solid-phase microextraction fibres before and after sampling of volatile organic compounds in indoor air, Journal of Chromatography A,* **1124**(1-2): 106-111.
Lin, C.-C., Yu, K.-P., Zhao, P. and Whei-May Lee, G. (2008). *Evaluation of impact factors on VOC emissions and concentrations from wooden flooring based on chamber tests, Building and Environment,* In Press, Corrected Proof.
Lundgren, B., Jonsson, B. and Ek-Olausson, B. (1999). *Materials Emission of Chemicals - PVC Flooring Materials, Indoor Air,* **9**(3): 202-208.
Manura, J.J. (1996). Calculation and use of breakthrough volume data, Scientific Instrument Services, Inc. site. URL http:/www.sisweb.com [accessed in january 2009].
Nicolle, J., Desauziers, V. and Mocho, P. (2008). *Solid phase microextraction sampling for a rapid and simple on-site evaluation of volatile organic compounds emitted from building materials, Journal of Chromatography A,* **1208**(1-2): 10-15.
Pawliszyn, J. (1997). *Solid phase microextraction : theory and practrice*. New York, Wiley-VCH.
Schripp, T., Nachtwey, B., Toelke, J., Salthammer, T., Uhde, E., Wensing, M. and Bahadir, M. (2007). *A microscale device for measuring emissions from materials for indoor use, Analytical and Bioanalytical Chemistry,* **387**(5): 1907-1919.
Tuduri, L. (2002). Analyse de traces de composés organiques volatils dans l'air par microextraction sur phase solide. Pau, Université de Pau et des Pays de l'Adour. PhD thesis, 242 p.
Uhde, E., Borgschulte, A. and Salthammer, T. (1998). *Characterization of the field and laboratory emission cell--FLEC: Flow field and air velocities, Atmospheric Environment,* **32**(4): 773-781.
Wilke, O., Jann, O. and Brödner, D. (2004). *VOC- and SVOC-emissions from adhesives, floor coverings and complete floor structures, Indoor Air,* **14**(s8): 98-107.
Wolkoff, P., Clausen, P.A., Nielsen, P.A. and Gunnarsen, L. (1993). *Documentation Of Field And Laboratory Emission Cell "FLEC": Identification Of Emission Processes From Carpet, Linoleum, Paint, And Sealant By Modeling, Indoor Air,* **3**(4): 291-297.
Zhang, L.Z. and Niu, J.L. (2003). *Mass transfer of volatile organic compounds from painting material in a standard field and laboratory emission cell, International Journal of Heat and Mass Transfer,* **46**(13): 2415-2423.

Chapitre V

DETERMINATION DES SOURCES DE COV PROVENANT DES MATERIAUX DANS UN NOUVEL IMMEUBLE DE BUREAUX

DETERMINATION DES SOURCES DE COV PROVENANT DES MATERIAUX DANS UN NOUVEL IMMEUBLE DE BUREAUX

Le chapitre V décrit l'utilisation de la SPME comme unique outil d'échantillonnage, d'une part pour identifier et quantifier les concentrations en COV dans l'air intérieur d'un nouveau bâtiment et, d'autre part, pour caractériser les matériaux sources de COV.

Dans un premier temps, la démarche a consisté à identifier les COV présents dans l'air intérieur. Pour être représentatif d'une journée de travail, un échantillonnage moyen par SPME a été appliqué sur une durée de 8h. La composition en COV selon l'emplacement étudié (bureaux, couloirs, hall d'entrée, auditorium…) a ainsi pu être établie.

A partir de ces premiers résultats une étude approfondie a été menée sur un nombre limité de pièces où les personnels sont les plus exposés (bureaux, auditorium, couloirs). Un échantillonnage ponctuel mettant en jeu un prélèvement de l'air dans des ampoules de 250 mL suivi d'une extraction par SPME (Cf. Chapitre I §) a été utilisé pour quantifier les COV et évaluer la contribution de l'air extérieur sur la pollution des locaux. De même, le couplage FLEC® - SPME, facile a utiliser sur site, a été appliqué afin de déterminer quelques sources de COV provenant de matériaux de construction (revêtements de sols, murs) et de certains mobiliers (tables, bureaux). L'identification, mais aussi la quantification des COV qui peut être réalisée grâce à cette méthodologie, devrait permettre d'effectuer une hiérarchisation des matériaux émissifs présents dans un environnement intérieur.

Determination of VOCs sources from materials in a new building.

Jérôme Nicolle[a,b], Valérie Desauziers[a]*, Pierre Mocho[b]

[a]*Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel, Ecole des Mines d'Alès, Hélioparc, 2 avenue Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 9, France.*
[b]*Laboratoire Thermique Energétique et Procédés, Université de Pau et des pays de l'Adour, B.P. 1155, 64000 Pau, France.*
**Corresponding author. Fax : 33 5 59 30 63 68 ; Tel : 33 5 59 30 99 92*
E-mail: valerie.desauziers@ema.fr (V. Desauziers)

Article soumis pour publication dans Atmospheric Environment

Abstract

Solid-phase microextraction sampling methods were considered to assess VOCs emission sources from materials in indoor environments. First, a pre-screening of indoor VOCs was performed in different parts of a new office building. 8 hours TWA-SPME samplings were applied to represent a working day exposure. The qualitative profiles obtained by GC-MS were quite similar, supposing the same VOCs sources throughout the building. Further study was carried out on selected areas where people are mostly exposed (offices, auditorium, corridor). Grab SPME samplings were used to quantify indoor and outdoor VOCs and a new method coupling SPME and a FLEC® emission cell was applied to building materials and furniture. Results permit to discriminate sources and emissive materials according to quantification by GC-FID. Only BTEX were found to mainly have outdoor source. Other compounds were emitted by the different materials, especially floor coverings and walls. Finally, this study showed the potential of SPME as one single sampling tool for on-site assessment of VOCs sources in buildings.

***Keywords*: Indoor air, building materials, VOC, sources, SPME.**

1. Introduction

Construction following traditional rules of building may have occurred indoor air problems rapidly or in future, materializing by odor, airway, eye and skin irritations (James and Yang, 2005). These symptoms describe the Sick Building Syndrome (SBS) which was influenced by several air contaminants as bacteria, particles and Volatile Organic Compounds (VOCs) (Alsmo and Holmberg, 2007). Considering the VOCs impact on people health and finally a decrease of productivity for residents or workers, it was important to develop their identification and quantification (Wolkoff et al., 2006).

Many studies were performed to determine VOCs distributions and concentrations in indoor air (Hodgson, 2000; Tuomainen et al., 2001; Heroux et al., 2008). Thus, building materials were considered as one of the major sources of indoor air pollution after installation in a building (Pang et al., 2007; Jarnstrom et al., 2008). Studies were made to characterize new building material emissions (Won et al., 2005; Järnström et al., 2006; Järnström et al., 2007) and finally, protocols were performed for the labeling of manufactured products (ECA-IAQ, 2005; AFSSET, 2006; AgBB, 2008). However, such a classification of low-emitting

building materials does not guarantee a good enough indoor air quality considering only laboratory tests of individual material samples. Emissions are known to change after installation in the building due to their environment, interactions with other materials, ageing, occupancy and moisture damage. Tests performed in laboratory shown the effect of temperature, relative humidity and air exchange (Lin et al., 2008) but also a different sorption of a VOC on various building materials (Tiffonnet et al., 2002).

Interactions between materials could come from different ways, for example paints with furniture, floor covering with cleaning products and others. Interactions between adhesives and floor covering must be also considered because of high emissions from the internal structure to the surface. So, it seems relevant to consider emissions from complete structures to evaluate actual emissions from the combined materials (Järnström et al., 2007). To be representative of the impact on indoor air quality, such studies could not be performed in laboratories. On-site sampling is more appropriated, provided to have simple sampling methods. Hence, an alternative to traditional sampling methods was performed in our laboratory (Nicolle et al., 2008). It consist in coupling a standard emission cell (FLEC®) (ISO16000-10, 2006) with SPME for a simple on-site sampling of building materials This could help to determine and discriminate VOCs sources in a building (Nicolle et al., 2009). To assess the potential of this new SPME application, a feasibility study performed on a new building is presented in this paper.

The sampling approach consisted first in a qualitative screening of the VOCs throughout the building studied. Time weighted average (TWA) SPME sampling was hence considered to represent an 8 hours exposure. This kind of sampling was already applied to air analysis (Khaled and Pawliszyn, 2000; Chen and Pawliszyn, 2003). Generally, the SPME fiber is retracted in its needle housing to slow down VOCs diffusion as the porous diffusive body used in the Radiello® passive samplers (Pennequin-Cardinal et al., 2005; Plaisance et al., 2008). However, preliminary laboratory study carried out with retracted fiber demonstrated poor sensitivity for an 8 hours sampling in indoor air. To increase the diffusion rate while maintaining the conditions of passive sampling (i.e. no influence of air velocity), the fiber was exposed into a Radiello® diffusive body. The development of this method is still in progress in our laboratory, especially to perform quantitative analysis.

From the qualitative profiles obtained and occupational frequency, several areas were selected for further study. SPME grab sampling was applied to quantify some of the most representative VOCs in indoor and outdoor air (Hippelein, 2006; Larroque et al., 2006). Material sources (floor coverings, walls, furniture) were characterized as well by the new FLEC® – SPME sampling method.

2. Materials and methods

2.1. Sampling strategy

A new office building built in 2007 according to traditional rules of construction was studied in summer 2008. No mechanical ventilation was installed in the building.

The sampling areas were (Figure 1):

- Corridor I and office I, located in the west side of the 2nd floor
- Corridor II and office III oriented to the south where the external structure was made of glass (highest sun exposition
- Auditorium, meeting room and entry hall, located in the south side with a traditional external structure made of concrete
- Corridor III oriented to the north.

Volumes were determined for the rooms where materials were studied (Table 2): the office I (26 m^3), office II (28 m^3) and the auditorium (330 m^3).

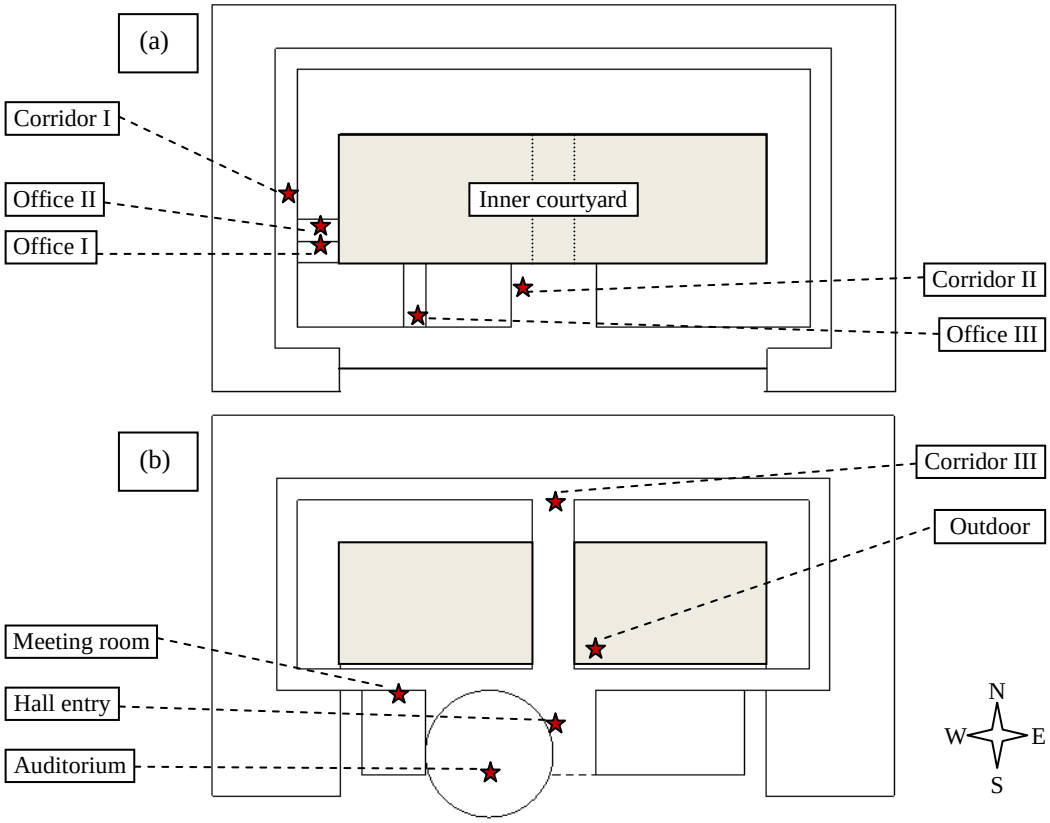


Figure 1 Scheme of 2nd floor (a) and ground floor (b) for the studied building

Different kinds of materials were tested considering their emissive surfaces. For example, the office walls were finished with a painted fiberglass and walls in the auditorium were partially covered with a soundproof material. Plastic was used as floor coverings except in the hall entry (tiled floor). Furniture studied in the building was composed of desks and auditorium tables. Sampling conditions for materials were listed in table 2.

2.1.1 Time-weighted average (TWA) SPME sampling (qualitative pre-screening of indoor VOCs)

A 75 µm PDMS-Carboxen fiber purchased from Supelco (Bellefonte, PA, USA) was used for preconcentration. The SPME fiber was exposed into a polyethylene diffusive body used in Radiello® passive sampling device (Supelco, Bellfonte, PA, USA).

The SPME device was installed in the morning and uninstalled in the afternoon for an average exposing time of 8 hours as a working day. The device was fixed on the ceiling to sample indoor air at the respiratory tract level. In this way, VOCs present in the indoor air of the building were estimated.

Table 1 Sampling conditions for air analyses

Sampling point		Corridor I	Office I	Office II	Office III	Meeting room	Auditorium	Hall entry	Corridor II	Corridor III	Ambient air
Date		08-july-08	11-july-08	22-july-08	08-july-08	08-july-08	09-july-08	08-july-08	08-july-08	08-july-08	12-sept-08
Hours of sampling	Beginning	9:10 am	8:40 am	10:00 am	8:45 am	9:30 am	9:50 am	9:50 am	8:35 am	10:25 am	10:00 am
	End	5:30 pm	4:00 pm		5:25 pm	5:40 pm	5:35 pm	5:45 pm	5:10 pm	6:45 pm	
Weather	cloudy		x								
	Sunny	x		x	x	x	x	x	x	x	x
Temperature	Beginning	22.4	25.2	25.7	24	20.6	22.7	20.1	22.7	23.2	20.1
(°C)	End	23.4	26.2	27.7	26.7	23.2	25.2	23.7	28	24	28
Relative humidity	Beginning	48.7	56.5	44.0	45.8	54.3	56.4	54.1	47.8	46.8	66.1
(%)	End	49.4	55.9	45.0	43.9	49.3	52.9	47.8	38.7	48	49.2
Air velocity	Beginning	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.46
(m s^{-1})	End	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.68
Sampling type	TWA	x	x		x	x	x	x	x	x	
	Grab	x	x	x			x				x

Table 2 Sampling conditions for materials analyses

Materials	**$Desk_1$**	**Table**	**$Floor_1$**	**Wall covering**	**$Desk_2$**	**Wall**	**$Floor_2$**
Date	09-july-08	09-july-08	09-july-08	09-july-08	11-july-08	22-july-08	22-july-08
Hours of sampling	9:40 am	12:05 am	5:50 pm	3:15 pm	11:15 am	3:20 pm	11:35 am
Temperature (°C)	20.2	20.2	20.2	20.2	26.2	27.7	25.7
Relative humidity (%)	54.0	54.0	54.0	54.0	55.9	44.0	44.0
Emissive surface (m^2)	5.4	99.8	106.9	84.1	8.2	24.3	11.6

2.1.2 Grab SPME sampling (quantitative analysis of representative indoor VOCs)

Windows and doors in rooms were closed during air sampling, carried out in the morning. Air was flushed 5 min with a 5 L min^{-1} flow rate by a KNF Neuberger Laboport pump (Trenton, New Jersey, USA) into a 250 mL glass bulb equipped with Teflon stopcocks and a septum for SPME introduction. The glass bulbs were all treated with deactivated material (silcosteel) (Restek, Evry, France) to limit adsorption on the inside wall. Then, the bulb was closed for a 3 hours SPME preconcentration in static mode under controlled temperature (23 ± 2 °C) (Larroque et al., 2006). VOCs identification and quantification were performed by GC-MS.

2.1.3 FLEC® – SPME sampling (material emissions)

Samplings were done during the day. The sampling step consisted in sweeping clean air (filtered onto activated carbon) through a standard FLEC® emission cell, just few seconds to replace the previous headspace, then the cell was closed. VOCs were let to diffuse from the material to the cell headspace until reaching solid/gas equilibrium (45 min). Then, a 20 min SPME passive sampling was performed in the cell. GC-MS and GC-FID were applied for qualitative and quantitative analysis respectively (Nicolle et al., 2008; Nicolle et al., 2009).

2.1.4 Air velocity and relative humidity

Air velocity was measured using a VT 100 thermo-anemometer with a 0.01 m s^{-1} resolution (Kimo, Montpon, France), in five rooms, four corridors (Table 1) but no air velocity was detected. Temperature and the relative humidity (RH) were measured with a HD 200 thermo-hygrometer (Kimo, Montpon, France) with a 0.1 % RH and °C resolution for all samplings (Table 1).

2.2. Analyses

2.2.1 GC-MS analyses

GC-MS was performed to identify VOCs and to quantify compounds determined by grab SPME sampling (see 2.1.2). Calibration curves were plotted for twelve model VOCs (acetic acid butyl ester, acetone, benzene, cyclohexane, cyclohexanone, *n*-decane, ethylbenzene, hexanal, *α*-pinene, toluene, trichloroethylene and *p*-xylene) by running a series of standard gas mixing (from 220 to 1400 µg min m^{-3}). Relative Standard Deviation (RSD) varies from 6 (benzene) to 12 % (toluene).

A Varian 3800 gas chromatograph coupled with a 1200Q quadrupole mass spectrometer (Varian, Les Ulis, France) was used. The PTV 1079 injection port was equipped with a 0.75 mm i.d. liner and operated in splitless mode. After sampling, the fiber was inserted into the hot injector port of the GC system where analytes were thermally desorbed and transferred directly to the analytical column. Fiber conditioning was performed for 10 min at 300 °C. After sampling, the SPME fiber was desorbed into the hot injector port (320 °C) of the GC system for 4 min. Carrier gas was helium with a flow rate of 2.0 mL min^{-1}.

Chromatographic separations were performed using a VF-5ms column (Varian, Les Ulis, France), 60 m x 0.25 mm i.d., 1.0 µm film thickness, and the oven temperature was programmed as follows: 40 °C for 4 min, then ramped at 5 °C min^{-1} to 140 °C, then ramped at 10 °C min^{-1} to 240 °C and ramped 25 °C.min^{-1} to 290 °C, held for 14 min.

The transfer line to the MS was maintained at 280 °C and the ion source at 250 °C. Acquisition in electron-impact (EI) mode was started 4 min after sample introduction. The mass range was 30–250 a.m.u. and the acquisition rate was 0.5 scan s^{-1}.

2.2.2 GC-FID analyses

GC-FID was performed to quantify VOCs emitted in the materials using the FLEC®-SPME coupling.

A Varian CP-3800 GC gas chromatograph (Varian, Les Ulis, France) equipped with a 1177 split/splitless injection port and a flame ionization detector (FID) was used for quantification. The split/splitless injection port was equipped with a 0.75 mm i.d. liner, operated at 320 °C. The temperature of the FID was 300 °C. Signals were collected and recorded with Varian Star Workstation software (Varian, Les Ulis, France).

Calibration curves were performed for fourteen VOCs. These calibration curves were used to calculate the quantity of compounds belonging to their own family, according to response factors (Badol et al., 2004).

VOCs used as reference compounds are grouped in Table 3. Relative Standard Deviation (RSD) was calculated with 3 replicates under the conditions described in §2.1.3, and ranges from 9 % (phenol) to 28 % (acetic acid). Limits of detection ranged from 0.6 to 16 µg m^{-3} (methylmetacrylate and cyclohexanone). Limit of quantification (LOQ) which were determined using calibration curves (Ribani et al., 2007), are presented in Table 3.

Table 3 Reference compounds for GC-FID quantification (Nicolle et al., 2009)

VOC Families	VOCs of reference	LOQ (µg m^{-3})
Monocyclic aromatic hydrocarbons + others	Toluene	30
	Styrene	2
Aliphatic hydrocarbons	n-Decane	5
Terpenes	α-Pinene	3
Alcohols	Ethanol	36
	Butanol	14
	2-Ethyl-1-hexanol	8
Aldehydes	Hexanal	7
	Benzaldehyde	7
Ketones	Acetone	36
	Methyl vinyl ketone	12
	Cyclohexanone	48
Acids	Acetic acid	4
Esters and Lactones	Methyl metacrylate	2

3 Results and discussion

3.1. Qualitative pre-screening of VOCs in the building

TWA-SPME sampling method was applied to analyze indoor air in different parts of the building. VOCs were identified by GC-MS and peak areas obtained from chromatograms in Total Ionic Current (TIC) were compared to determine the relative variation of VOCs contents according to sampling point locations (Table 2). Thus, about fifty VOCs belonging to height VOCs families (monocyclic aromatic hydrocarbons, aliphatic hydrocarbons, terpenes, aromatic alcohols, glycols - glycol ethers and esters, aldehydes, ketones, acids) were identified in almost all tested areas.

For a better understanding, peak areas for each chemical group, were summed and grouped in figure 2. These results show that highest VOCs quantities were obtained for the 2nd floor and particularly for offices, which are often kept closed. Considering the very low air exchange rate and a direct sunlight exposition (office III and corridor II), VOCs emissions

could be promoted and could explain the high VOCs concentrations (Kagi et al., 2008). This hypothesis is supported by the lower concentrations observed in the north side (corridor III) of the building. This relationship between VOCs concentration and building orientation seems not to apply to the meeting room and to the Hall entry: they are oriented to the south but present the least quantity of VOCs. In fact, the opening of doors in the building entry favors VOCs dilution in this area. It can be observed too in corridor II (2nd floor) that overlooks the entry as a mezzanine.

3.2. Identification and quantification of VOCs in critical working places

The pre-screening step described in §3.1, allowed to determine areas in the building which potentially present the highest VOCs concentration and where people would spend a lot of time. So, we focused on two similar and nearby offices (I and II). The only difference in terms of material sources was a new desk installed in the office II. The office III was not analyzed in this part of the study because it was unoccupied. Outdoor air and indoor air in the corridor I, were analyzed too and were compared to those of the offices.

Results obtained by grab samplings show the same repartition as TWA samplings: higher VOCs quantities were observed in offices and auditorium than corridor and outdoor air. Nevertheless, differences between the two offices profiles were found, particularly about few compounds (*d*-limonene, acids, alcanes, aldehydes, ketones, and glycols, glycol ethers and esters) which had two or three times higher peak areas in office II than office I (table 5). The higher difference was obtained for nonanal which was thirty times greater. Such an increase may have several causes (for example, nonanal is known to be used in perfume due to its fruity aroma). Moreover ozone concentration could react on material surfaces to produce aldehydes or ketones (Kleno et al., 2001; Wang and Morrison, 2006; Poppendieck et al., 2007). Ozone concentrations for the days of sampling were obtained thanks to outdoor measurements realized by the French network for air quality monitoring (AIRAQ, 2008). Concentrations raising 60 $\mu g\ m^{-3}$ were reported, making plausible the hypothesis of indoor reactions.

To complete information about indoor air VOCs, quantification was performed for twelve compounds (§2.2.1). Results confirm increasing concentrations in offices compared to corridors which are better aerated. Nevertheless, BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) concentrations were equivalent between outdoor and indoor air suggesting pollution from road traffic. BTEX concentration determined here (80.6 $\mu g\ m^{-3}$) was in the same order level than urban ambient air concentration usually met (INERIS, 2004).

Table 4 Peak areas (x10^8 counts) for VOCs identified in indoor air by TWA-SPME / GC-MS.

	VOCs	Corridor I	Office I	Office III	Corridor II	Meeting room	Auditorium	Hall entry	Corridor III
1	Toluene	51.3	71.2	53.9	49.4	57.8	54.3	81.5	85.9
	Ethylbenzene	26.0	28.8	26.5	14.9	7.8	11.2	11.8	15.5
	p-Xylene	22.3	145.5	67.7	37.4	17.1	44.1	25.1	32.0
	m-Xylene	21.2	79.3	37.0	28.5	10.6	21.0	19.9	27.1
	o-Xylene	37.1	57.7	68.0	26.4	18.4	50.3	18.0	24.3
	1-Ethyl-2-methylbenzene	2.6	16.2	17.0	5.9	1.8	5.5	/	/
	Trimethylbenzene	8.7	27.2	31.8	15.5	7.0	12.6	6.7	7.1
	Heptylbenzene	/	/	13.1	/	/	/	/	/
	$\Sigma[VOC_1]$	169.2	425.9	315.0	178.0	120.5	199.0	163.0	191.9
2	2-Methylbutane	5.4	7.2	1.8	7.8	2.9	16.4	19.8	12.8
	Pentane	/	/	33.1	/	/	/	/	/
	Cyclohexane	8.6	/	/	4.1	/	32.9	8.6	10.4
	2-Methylhexane	8.8	/	49.1	10.2	/	15.3	/	10.9
	3-Methylhexane	/	/	7.6	/	/	24.1	/	/
	Hexane	9.1	/	/	/	/	/	/	/
	Heptane	11.2	58.2	37.6	9.0	3.7	22.0	8.6	6.6
	Methylcyclohexane	5.5	20.0	5.2	3.7	/	44.3	3.5	3.7
	n-Decane	30.7	42.9	50.1	17.7	19.8	6.0	11.4	31.4
	Undecane	22.9	68.1	58.6	16.2	14.9	29.3	/	15.5
	Dodecane	36.9	39.7	74.8	21.8	24.3	20.8	8.5	/
	2, 5,6-Trimethyldecane	5.8	54.3	31.1	11.6	/	8.2	/	20.2
	2,6,7-Trimethyldecane	4.6	8.7	9.5	/	/	/	/	3.7
	Tetradecane	142.0	124.3	271.0	76.4	81.9	63.7	23.6	60.6
	Pentadecane	111.0	57.6	237.0	71.6	55.4	45.1	18.3	41.9
	Hexadecane	23.5	10.1	35.1	/	9.9	32.1	/	/
	$\Sigma[VOC_2]$	426.0	491.1	901.6	250.1	212.8	360.2	102.3	217.7
3	*α*-Pinene	8.3	64.5	11.1	9.6	1.7	9.1	13.6	13.9
	d-Limonene	12.0	23.4	19.9	5.4	3.8	2.9	3.8	4.8
	$\Sigma[VOC_3]$	20.3	87.9	31	15	5.5	12.0	17.4	18.7
4	Phenol	4.9	22.5	14.4	4.8	/	5.0	/	14.4
5	Ethyl acetate	/	/	/	/	/	40.1	/	/
	Acetic acid, butyl ester	13.0	/	7.4	9.4	77.1	22.6	9.4	2.9
	Acetic acid, butyric ester	/	/	/	/	/	181.1	/	/
	1-Metoxy-2- propanol acetate	7.2	33.2	3.0	4.6	9.0	63.9	6.0	4.8
	2-(2-butoxyethoxy)-Ethanol	12.8	/	22.9	9.5	11.2	19.9	/	9.6
	Texanol[1]	41.4	125.7	148.0	13.1	16.8	35.8	8.6	38.3
	TXIB[2]	1130.0	925.8	1080.0	1060.0	690.0	648.8	503.0	752.0
	$\Sigma[VOC_5]$	1204.4	1084.7	1261.3	1096.6	804.1	831.1	527	807.6
6	Hexanal	19.7	129.6	41.2	26.2	10.7	54.5	24.4	19.4
	Octanal	15.4	30.7	27.5	13.0	17.5	16.1	9.0	71.9
	Nonanal	60.4	106.1	127.0	47.3	54.3	58.0	24.7	24.3
	Decanal	33.8	65.9	59.9	26.4	32.6	29.3	13.8	/
	Benzaldehyde	3.3	51.7	41.4	/	/	13.5	/	/
	$\Sigma[VOC_6]$	132.6	384	297	112.9	115.1	171.4	71.9	115.6

7	Acetone	24.4	101.9	20.7	16.1	11.4	11.8	13.5	23.0
	Cyclohexanone	8.0	30.7	11.1	8.1	5.1	77.2	9.8	8.7
	6-Methyl-5-hepten-2-one	22.5	17.3	11.3	11.9	16.8	12.7	10.7	12.2
	$\Sigma[VOC_7]$	54.9	149.9	43.1	36.1	33.3	101.7	34	43.9
8	Acetic acid	90.4	171.5	69.7	43.8	34.3	236.7	81.2	66.8
	Hexanoic acid	7.3	60.6	55.7	21.8	4.2	24.0	1.1	5.1
	Phtalic acid	10.0	24.2	/	/	/	/	/	9.0
	Nonanoic acid	7.8	7.8	18.9	7.9	5.7	6.4	/	/
	Σ[VOC8]	115.5	264.1	144.3	73.5	44.2	267.1	82.3	80.9
9	Diethyl phthalate	21.1	/	35.8	10.0	11.5	9.9	/	9.5

1: Monocyclic aromatic hydrocarbons ; 2 : Aliphatic hydrocarbons ; 3 : Terpenes ; 4 : Aromatic alcohols ; 5 : Glycols, glycol ethers and esters ; 6 : Aldehydes ; 7 : Ketones ; 8 : Acids ; 9 : Other chemical families

[1]Propanoic acid, 2-methyl-3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester ; [2]2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate

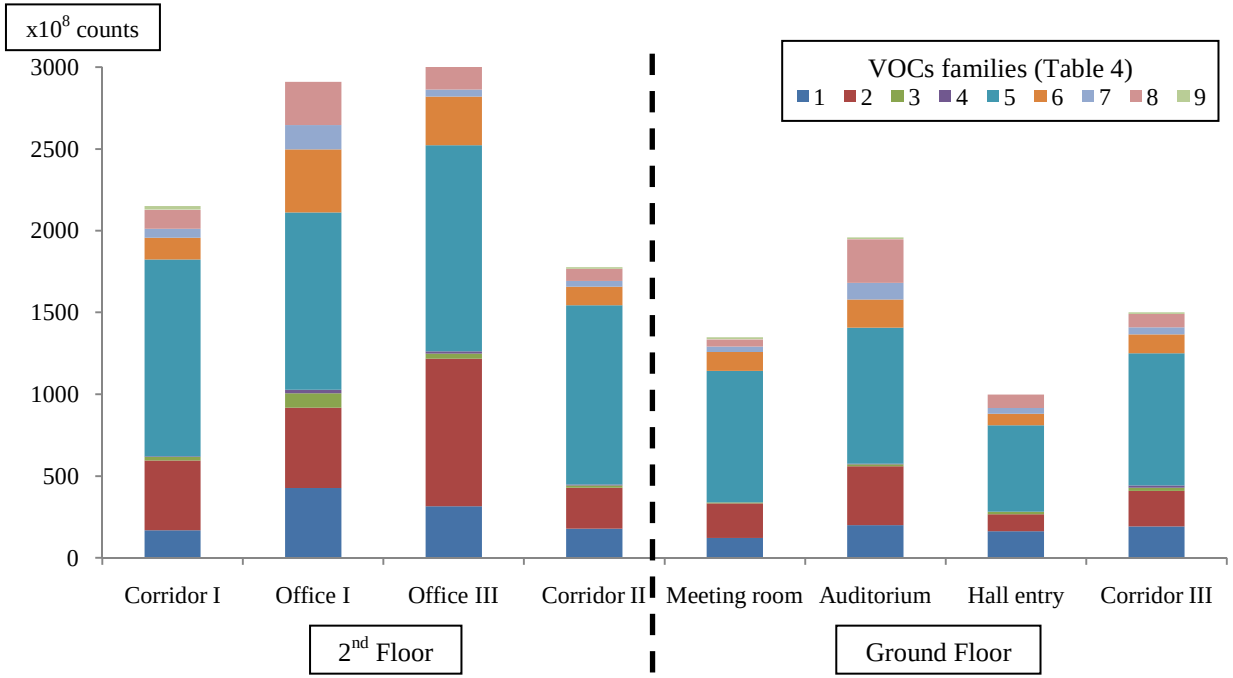


Figure 2 VOCs families profiles in indoor air for 8h TWA-SPME sampling

Table 5 Peak areas in ($x10^8$ counts) for VOCs identified in outdoor and indoor air (grab-SPME / GC-MS).

	VOCs	Auditorium	Office I	Office II	Corridor I	Ambient air
1	Toluene	31.9	2.6	9.4	4.4	2.6
	Ethylbenzene	4.7	0.8	2.8	0.3	0.2
	p-Xylene	14.8	5.6	9.5	3.7	0.4
	m-Xylene	6.9	2.8	4.7	1.2	0.4
	o-Xylene	15.0	2.4	7.4	/	0.6
	1-Ethyl-2-methylbenzene	1.7	0.5	0.2	/	0.1
	Trimethylbenzene	/	1.3	5.6	0.2	0.2
	$\Sigma[VOC_1]$	75.0	16.0	39.6	9.8	4.9
2	2-Methylbutane	3.1	3.9	8.9	2.3	5.6
	Pentane	0.8	11.9	27.9	4.8	2.4
	Cyclohexane	34.4	0.3	/	/	/
	2-Methylhexane	13.8	0.8	/	/	/
	3-Methylhexane	23.0	1.6	/	/	/
	Hexane	0.1	0.7	/	4.2	0.1
	Heptane	12.5	4.9	/	/	/
	Methylcyclohexane	6.0	3.4	6.6	0.5	/
	Nonane	1.6	/	1.5	/	/
	n-Decane	5.6	4.4	2.3	1.5	/
	Butyl-cyclohexane	0.5	/	/	/	/
	Undecane	5.5	7.1	6.1	1.3	0.2
	Dodecane	15.2	4.5	9.6	0.7	/
	2,5,6-Trimethyldecane	10.9	6.8	5.4	1.0	/
	2,6,7-Trimethyldecane	1.3	0.6	/	/	/
	Tetradecane	10.7	7.6	17.4	1.1	/
	Pentadecane	6.8	1.8	9.0	1.0	/
	Hexadecane	2.4	0.8	3.6	1.0	/
	$\Sigma[VOC_2]$	154.2	61.1	98.3	19.4	8.3
3	α-Pinene	5.2	10.7	5.2	1.6	/
	3-Carene	0.8	/	/	/	/
	d-Limonene	2.7	1.9	10.2	0.6	/
	$\Sigma[VOC_3]$	8.7	12.6	15.4	2.2	/
4	Phenol	3.1	0.1	0.5	/	0.2
5	Ethyl acetate	2.0	0.4	/	/	3.5
	Acetic acid, butyric ester	8.0	/	/	3.0	/
	Acetic acid, butyl ester	59.1	/	/	/	/
	1-Metoxy-2- propanol acetate	16.0	/	/	/	/
	2-(2-butoxyethoxy)-Ethanol	10.2	6.9	24.0	0.3	/
	Texanol[1]	29.1	48.0	103.1	6.2	1.3
	TXIB[2]	48.7	26.3	84.0	1.2	/
	$\Sigma[VOC_5]$	173.1	81.6	211.1	10.7	4.8
6	Hexanal	17.9	11.9	0.3	1.2	/
	Octanal	3.5	2.6	5.2	0.6	/
	Nonanal	15.2	10.0	317.1	0.6	0.7
	Decanal	5.4	5.0	19.6	1.6	0.3
	Benzaldehyde	3.4	2.7	3.6	/	0.1
	$\Sigma[VOC_6]$	45.4	32.2	345.8	4.0	10.1
7	Acetone	33.5	27.9	64.7	23.3	4.9
	2-Butanone	19.8	/	/	/	/
	Methyl isobutyl ketone	1.8	0.3	/	/	/
	Cyclohexanone	23.7	1.7	1.7	1.8	/
	6-Methyl-5-hepten-2-one	1.2	1.4	11.2	1.2	/
	$\Sigma[VOC_7]$	80.0	31.3	77.6	26.3	4.9
8	Acetic acid	52.9	14.6	50.9	28.4	2.2
	Hexanoic acid	7.6	0.3	ce	6.0	/
	Nonanoic acid	1.6	/	/	/	/
	Phtalic acid	/	/	4.5	/	0.6
	$\Sigma[VOC_8]$	62.1	14.9	55.4	34.4	2.8
9	Diethyl phthalate	2.6	0.9	6.7	0.7	2.1
10	Trichloroethene	5.1	0.3	2.3	/	/

1: Monocyclic aromatic hydrocarbons ; 2 : Aliphatic hydrocarbons ; 3 : Terpenes ; 4 : Aromatic alcohols ; 5 : Glycols, glycol ethers and esters ; 6 : Aldehydes ; 7: Ketones ; 8 : Acids ; 9 : Other chemical families ; 10 : Halogenated hydrocarbons

[1]Propanoic acid, 2-methyl-3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester ; [2]2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate

ce : compound peak co-eluted with SPME artifact

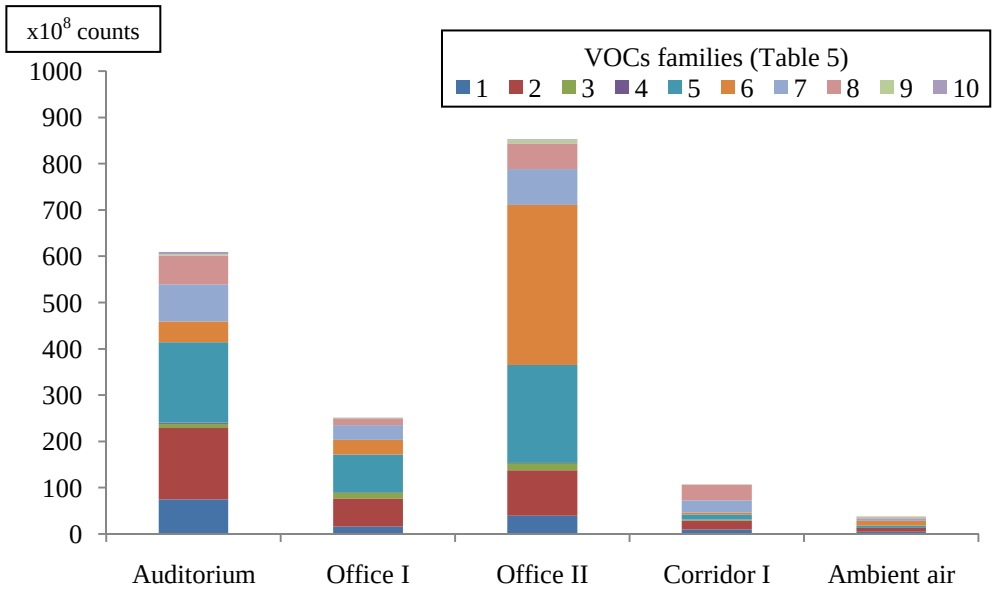


Figure 3 VOCs families profiles in the morning with grab samplings in a new building

Table 6 Quantification by SPME - GC-MS analyses for twelve indoor air VOCs.

VOCs	Auditorium (µg m^{-3})	Office I (µg m^{-3})	Office II (µg m^{-3})	Corridor I (µg m^{-3})	Ambient air (µg m^{-3})	LCI (µg m^{-3})
Toluene	149.3	41.2	66.3	47.9	41.2	300
Benzene	/	/	/	/	< LOQ	< 1
Ethylbenzene	53.0	21.5	37.7	17.5	16.7	1000
Xylenes (*p*, *m*, *o*)	311.0	102.2	189.3	54.6	21.5	200
Hexanal	93.0	73.0	34.3	37.3	/	640
α-Pinene	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	/	450
Acetic acid, butyl ester	< LOQ	< LOQ	/	/	/	4 800
Cyclohexanone	109.3	54.3	54.3	54.5	/	410
Acetone	3.3	2.8	6.5	2.3	0.3	/
Trichloroethene	< LOQ	< LOQ	< LOQ	/	/	< 1
Cyclohexane	< LOQ	< LOQ	/	/	/	6000
n-Decane	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	/	2500
Somme concentrations	721.3	301.4	354.8	214.1	80.9	

LOQ = 40, 18, 76, 76, 52, 44 µg m^{-3} respectively for Benzene, *α*-Pinene, Acetic acid, butyl ester, Trichloroethene, Cyclohexane and *n*-Decane
RSD = from 6 to 12 % respectively for Benzene and Toluene

Moreover, a self-service gas station near the building (100 m) could be an important BTEX source, particularly in summer (Canada, 1992). Except BTEX, the other VOCs showed an increase of their concentration between indoor air and outdoor air, particularly hexanal (from 0 to 93 µg m^{-3}), cyclohexanone (from 0 to 109.3 µg m^{-3}) and acetone (from 0.3 to 6.5 µg m^{-3}). This observation suggests supplementary VOCs sources such as materials or human activities.

Finally, concentrations of the twelve model VOCs were compared to French VOCs guidelines (LCI: Lowest Concentration of Interest) from AFSSET (French Agency for Environmental and Occupational Health Safety) to determine the potential health impact for people working in such an environment (Table 6). Only xylene concentrations in the auditorium slightly exceed the LCI (200 < 311 µg m^{-3}). However, for these compounds,

European Union guidelines suggest a limit of 221 mg m^{-3} for an exposure of 8h, suggesting healthy indoor air in this new building.

3.2 Determination of potential VOCs sources from solid materials

The FLEC®-SPME method was used to characterize sources from floor coverings, painted walls, desks, tables and soundproof covering. Materials were sampled in the auditorium and in two offices (I and II), results are grouped in Table 7.

3.2.1 Materials from the auditorium

VOCs sources were studied in the auditorium because of the high VOCs concentration but also because of the high number of identified compounds. Four materials were tested: furniture (a desk and a table), wall and floor coverings. Results are shown in Table 7.

The desk was the less emitting material with a total VOC emission concentration ([TVOC]) of 1566.5 µg m^{-3}. Most emitted families were acids (acetic acid: 120.6 µg m^{-3}), aliphatic hydrocarbons (undecane: 215.1 µg m^{-3}) and esters (TXIB: 680.7 µg m^{-3}). The table studied mostly emitted ethyl acetate (268.0 µg m^{-3}), acids (1917.8 µg m^{-3}), and aldehydes (200.4 µg m^{-3}). Regarding total VOCs, this table and the plastic floor covering were equally emissive (more than 5000 µg m^{-3}). However, plastic floor emissions were higher in monocyclic aromatic hydrocarbons (999.7 µg m^{-3}), ketones (832.5 µg m^{-3}). Moreover the floor analysis showed important concentration of trichloroethene (365.9 µg m^{-3}). Such a value was not reported in literature. This result can be explained by the use of trichloroethene in cleaning products. This last is considered as a carcinogen by the INRS (National Research and Safety Institute) and is filed in Category 2 which corresponds to substances strongly suspected to be carcenogenic. The last material tested in the auditorium was the soundproof wall covering and the results in Table 7 showed that it was the most emissive from four to twelve times according to the VOCs families. Concentrations for monocyclic aromatic hydrocarbons (1839.8 µg m^{-3}), aliphatic hydrocarbons (637.1 µg m^{-3}), glycol ethers, esters (9313.6 µg m^{-3}), ketones (4528.5 µg m^{-3}) and single compounds as phenol (200.7 µg m^{-3}), diethylphtalate (316.9 µg m^{-3}) or α-pinene (448.5 µg m^{-3}) were the highest quantified emissions.

Only few concentrations are higher than the LCI; for example, acetic and hexanoic acid for the tables, floor and wall covering; Some BTEXs (toluene and xylenes) and cyclohexanone for floor and wall covering. This last was the worst material because LCI were also exceeded for 1-Metoxy-2- propanol acetate and benzaldehyde (table 7). Nevertheless, comparison with LCI should be regarded with caution. In fact, quantitative data, determined using the FLEC®-SPME method, correspond to emission in a small air volume (80 mL) leading to maximize concentrations compared to VOCs level in indoor air. So, extrapolation to indoor air concentrations need to be further studied. Moreover, the ratio material surface/ room volume should also be considered for impact assessment. For example, the auditorium table was less emissive than the other material in use in this room. However, the total surface of the table raised 99 m^2, probably leading to a significant impact on the auditorium air quality.

Table 7 VOCs quantification by SPME - GC-FID for materials in the auditorium

	identified VOCs / Sampling point	Presence of VOC	[Desk$_1$] (µg m^{-3})	[Table] (µg m^{-3})	[Floor$_1$] (µg m^{-3})	[Wall covering] (µg m^{-3})	LCI (µg m^{-3})
	Toluene	X	< LOQ	25.0	543.0	50.2	300
	Ethylbenzene	X	/	7.7	12.4	119.0	1000
	p-Xylene	X	/	48.6	95.1	798.8	200
1	*m*-Xylene	X	/	21.4	2.2	126.8	200
	o-Xylene	X	/	41.9	347.0	649.4	200
	1-Ethyl-2-methylbenzene	X	/	/	< LOQ	41.2	200
	Trimethylbenzene	/	/	< LOQ	/	54.5	1000
	Σ[VOC$_1$]		< LOQ	144.6	999.7	1839.8	
	2-Methylbutane	X	18.3	3.3	0.5	< LOQ	/
	Cyclohexane	X	/	/	/	/	6000
	2-Methylhexane	X	/	/	/	/	8000
	3-Methylhexane	X	/	/	/	/	8000
	Heptane	X	/	/	/	/	20 800
	Methylcyclohexane	X	/	15.0	< LOQ	10.7	16 000
2	Nonane	X	/	4.8	54.5	4.9	10 500
	n-Decane	X	/	/	51.5	/	2500
	Butyl-cyclohexane	X	/	/	/	/	/
	Undecane	X	215.1	209.8	166.6	256.7	20 800
	Dodecane	X	22.1	54.5	5.6	32.2	20 800
	2.5.6-Trimethyldecane	X	/	/	127.9	/	20 800
	Tetradecane	X	55.3	66.0	65.7	332.6	20 800
	Σ[VOC$_2$]		310.8	353.4	472.3	637.1	
3	α-Pinene	X	/	/	24.3	448.5	450
4	Phenol	X	/	52.0	29.8	200.7	200
	Ethyl acetate	X	3.4	268.0	279.6	166.8	/
	Acetic acid. butyric ester	X	/	/	298.0	2718.9	4800
	Acetic acid. butyl ester	X	/	1725.6	583.8	2166.8	4800
5	1-Metoxy-2- propanol acetate	X	/	270.6	339.8	3876.9	2700
	2-(2-butoxyethoxy)-Ethanol	X	113.2	87.5	35.1	209.1	670
	Texanol[1]	X	41.3	/	/	/	1000
	TXIB[2]	X	680.7	136.5	/	175.1	/
	Σ[VOC$_5$]		838.6	2488.2	1536.3	9313.6	
	Acetaldehyde	nd	1.0	85.7	23.3	17.3	200
	Hexanal	X	176.1	123.1	84.7	/	640
6	Octanal	X	/	6.4	/	7.8	640
	Decanal	X	24.9	17.9	20.9	11.6	640
	Benzaldehyde	X	/	74.2	47.6	156.9	88
	Σ[VOC$_6$]		202.0	307.3	176.4	193.6	
7	Acetone	X	12.0	199.9	303.3	97.3	/
	Cyclohexanone	X	< LOQ	22.3	529.2	4431.2	410
	Σ[VOC$_7$]		12.0	222.2	832.5	4528.5	
	Acetic acid	X	120.6	1252.3	302.8	528.4	250
8	Hexanoic acid	X	/	604.7	404.1	1344.6	310
	Phtalic acid	/	11.4	60.7	4.9	64.1	/
	Σ[VOC$_8$]		132.0	1917.8	711.9	1937.1	
9	Diethyl phtalate	X	91.5	90.1	19.6	316.9	/
10	Trichloroethene	X	/	/	365.9	/	/
	Σ[TVOC]		1586.9	5575.6	5168.7	19 415.9	

1: Monocyclic aromatic hydrocarbons ; 2 : Aliphatic hydrocarbons ; 3 : Terpenes ; 4 : Aromatic alcohols ; 5 : Glycols, glycol ethers and esters ; 6 : Aldehydes ; 7 : Ketones ; 8 : Acids ; 9 : Other chemical families ; 10 : Halogenated hydrocarbons

[1]Propanoic acid, 2-methyl-,3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester ; [2]2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate

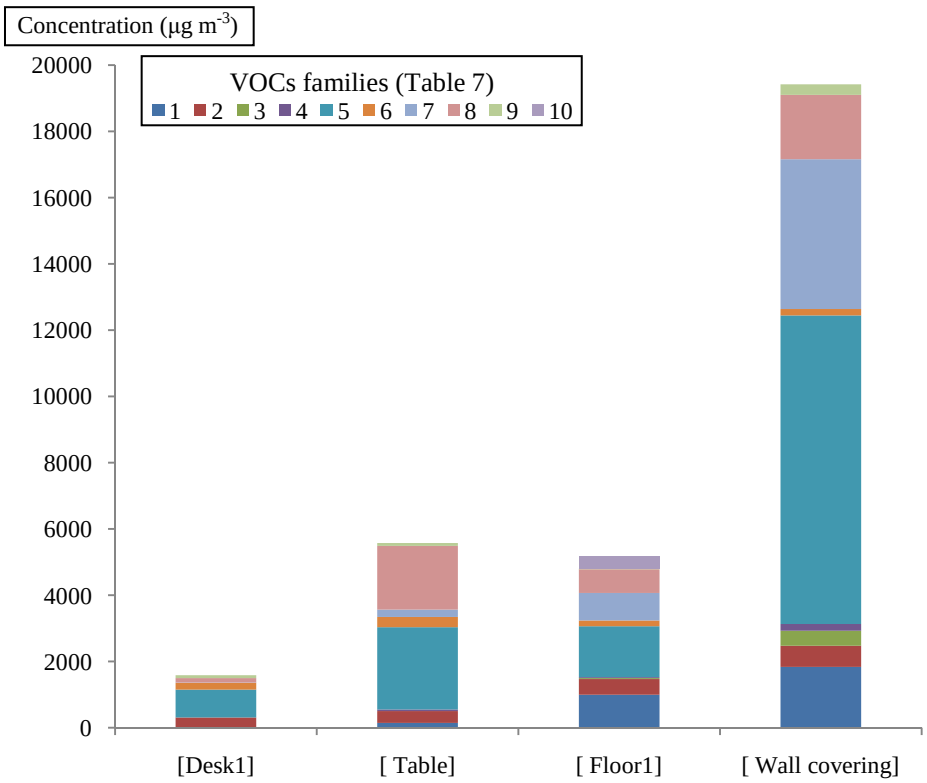


Figure 4 Profiles of VOCs family concentrations in building materials of the auditorium

3.2.2 Materials from the offices

Other materials (table 8) were studied in offices I and II. They are equipped with the same kind of walls and floor, so only one measurement of each was done. A desk ($desk_2$) was tested too in office I because of its recent installation and its high potential of emission. Nevertheless, results showed a lower emission concentration in total VOCs than the materials of the auditorium (table 7) but higher than the desk studied in the auditorium ($desk_1$). The most important difference concerns acids and acetone which were respectively three and five times higher than for $desk_1$.

The wall and the floor show a nearby distribution of VOCs families as aliphatic hydrocarbons, glycol ethers and acids. However, floor covering emissions were higher for aldehydes, ketones and terpenes families.

Considering all materials, LCI were exceeded for only two compounds, benzaldehyde in $desk_2$ and $floor_2$ and hexanoic acid in the three tested materials.

3.2.3 Comparison between material emissions and indoor air

Tables 7 and 8 showed that most of the VOCs identified in air came from material surfaces, confirming that building materials are major VOCs sources. The lack of ventilation in the auditorium was considered to explain results in Table 6. On the contrary of the other parts of the building, wall covering, $floor_1$ and $desk_1$ were found to be the major source of BTEX in the auditorium. Moreover, cleaning activity was suspected as the main source of trichloroethene identified at high level at the surface of the plastic floor.

Table 8 VOCs quantification by SPME - GC-FID for materials in the offices

	identified VOCs / Sampling point	Office I	[Desk$_2$] (µg m^{-3})	Office II	[Wall] (µg m^{-3})	[Floor$_2$] (µg m^{-3})	LCI (µg m^{-3})
	Toluene	X	< LOQ	X	< LOQ	13.3	300
	Ethylbenzene	X	/	X	/	< LOQ	1000
	p-Xylene	X	< LOQ	X	/	6.1	200
1	*m*-Xylene	X	< LOQ	X	< LOQ	/	200
	o-Xylene	X	< LOQ	X	4.8	1.5	200
	1-Ethyl-2-methylbenzene	X	/	X	/	/	200
	Trimethylbenzene	/	12.7	X	< LOQ	/	1 000
	Σ[VOC$_1$]		12.7		4.8	20.9	
2	2-Methylbutane	X	< LOQ	X	1.1	2.9	/
	Pentane	X	/	X	/	/	/
	Cyclohexane	X	< LOQ	/	51.6	55.4	6 000
	2-Methylhexane	X	/	/	/	/	/
	3-Methylhexane	X	/	/	/	/	/
	Hexane	X	/	/	/	/	/
	Heptane	X	/	/	177.1	150.2	20 800
	Methylcyclohexane	X	/	X	23.2	29.5	16 000
	Nonane	/	19.5	X	/	16.9	10 500
	n-Decane	X	/	X	/	18.6	2 500
	Butyl-cyclohexane	/	/	/	/	/	/
	Undecane	X	157.6	X	95.6	166.0	20 800
	Dodecane	X	8.5	X	1.7	50.2	20 800
	2.5.6-Trimethyldecane	X	/	X	/	307.0	20 800
	2.6.7-Trimethyldecane	X	/	/	/	/	/
	Tetradecane	X	89.6	X	489.3	65.1	20 800
	Pentadecane	X	/	X	/	/	/
	Hexadecane	X	/	X	/	/	/
	Σ[VOC$_2$]		275.2		839.6	861.8	
3	α-Pinene	X	0.8	X	< LOQ	151.2	450
	d-Limonene	X	/	X	/	/	/
4	Phenol	X	31.2		20.2	14.2	200
	Ethyl acetate	X	/	/	2.5	15.4	/
	Acetic acid. butyl ester	X	/	/	143.4	/	4 800
5	1-Metoxy-2- propanol acetate	/	47.7	/	/	/	2 700
	2-(2-butoxyethoxy)-Ethanol	X	56.4	X	12.2	54.8	670
	Texanol[1]	X	110.2	X	164.0	166.8	1 000
	TXIB[2]	X	381.1	X	134.4	193.4	/
	Σ[VOC$_5$]		595.4		456.5	430.4	
6	Acetaldehyde	nd	16.5	nd	< LOQ	4.3	200
	Hexanal	X	62.8	X	143.8	298.6	640
	Octanal	X	71.0	X	20.0	28.9	640
	Nonanal	X	/	X	/	/	/
	Decanal	X	219.3	X	44.4	39.7	640
	Benzaldehyde	X	91.5	X	/	38.3	88
	Σ[VOC$_6$]		461.2		208.2	409.8	
7	Acetone	X	31.3	X	62.9	513.4	/
	Methyl isobutyl ketone	X	/	/	/	/	/
	Cyclohexanone	X	< LOQ	/	/	11.1	410
	6-Methyl-5-hepten-2-one	X	/	X	/	/	/
	Σ[VOC$_7$]		31.3		62.9	524.5	
	Acetic acid	X	268.8	X	107.5	81.8	250
8	Hexanoic acid	X	427.0	ce	406.8	577.6	310
	Phtalic acid	X	12.9	X	180.1	46.2	/
	Σ[VOC$_8$]		708.7		694.4	705.6	
9	Diethyl phtalate	X	32.0	X	318.2	74.5	/
10	Trichloroethene	X	/	X	/	/	/
	Σ[TVOC]		2 148.4		2 604.8	3 192.9	

1: Monocyclic aromatic hydrocarbons ; 2 : Aliphatic hydrocarbons ; 3 : Terpenes ; 4 : Aromatic alcohols ; 5 : Glycols, glycol ethers and esters ; 6 : Aldehydes ; 7 : Ketones ; 8 : Acids; 9 : Other chemical families ; 10 : Halogenated hydrocarbons

[1]Propanoic acid, 2-methyl-,3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester ; [2]2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate

ce : compound peak co-eluted with SPME artefact ; nd : not determined

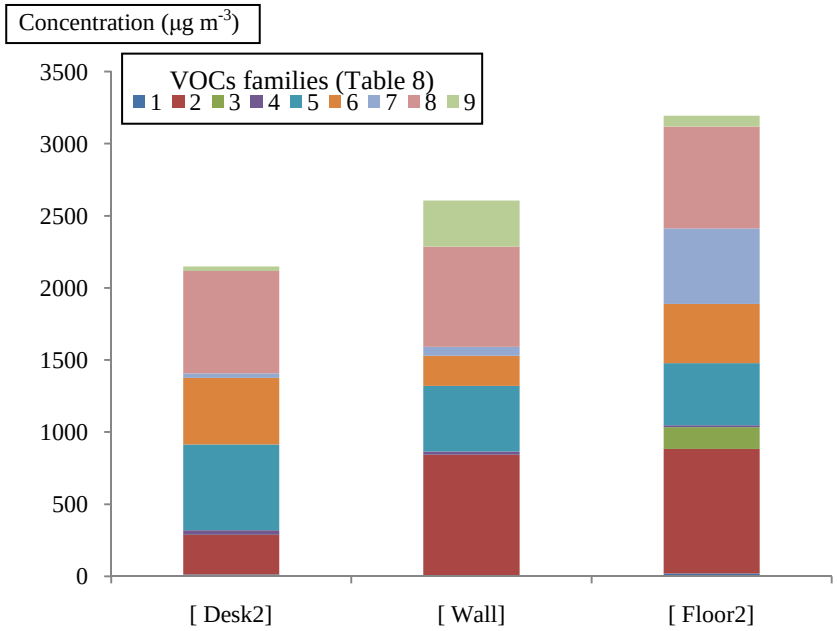


Figure 5 Profiles of VOCs concentrations families in the building materials of the offices

All the tested materials were source of ketones, aldehydes and acids, increasing their concentrations in indoor air. Hexanal was emitted by the tested materials, except for wall covering in the auditorium.

Alcanes are detected in indoor air but not quantified (< LOQ) maybe because of low emitted concentrations from materials or other potential sources. The same conclusion could be expressed for cyclohexanone in offices.

On the contrary, some VOCs were emitted by materials but are not detected in indoor air such as cyclohexane, *n*-decane, *α*-pinene, trichloroethene and acetic acid, butyl ester. The limits of quantification (ranging from 18 to 76 µg m^{-3}), possible chemical reactions (Weschler and Shields, 1999; Sørensen and Weschler, 2002) and dilution in the room volume do not permit to discuss further the correlation between emitted VOCs and concentrations in indoor air. For that purpose, transfer and diffusion models should be considered.

5. Conclusions and implications

In this paper, SPME was proposed as a single and simple sampling tool for the study of VOCs material sources in a new office building. A pre-screening of VOCs was performed by TWA and grab SPME samplings. The highest VOCs concentrations were determined for offices and the auditorium. Then, VOCs sources were partly identify using a new FLEC® - SPME sampling method. Furniture, wall and floor coverings were studied and their emission profiles were drawn up grouping identification and quantification results. Thus, the determination of emission concentrations permits to establish a hierarchy between materials in use in a room and to explain the source of a wide majority of the VOCs identified in the corresponding indoor air.

Therefore, this new sampling methodology is an easy-use and on-site tool which could be interesting to decision making for characterization of VOCs sources from materials in a building.

Acknowledgements

Authors acknowledge ADEME (Agency for Environment and Energy Management) and the Aquitaine Region Council for financial support.

References

AFSSET (2006), Procédure de qualification des produits de construction sur la base de leurs émissions de COV et de formaldéhyde et de critères sanitaires, *Rapport du groupe de travail Afsset "COV et produits de construction"*.

AgBB (2008), Health-related evaluation procedure for volatile organic compounds emissions (VOC and SVOC) from building products, *Evaluation procedure for VOC emissions from building products*.

AIRAQ. (2008). " Réseau de Surveillance de la Qualité de l'Air en Aquitaine." from http://www.airaq.asso.fr/.

Alsmo, T. and Holmberg, S. (2007). *Sick Buildings or Not: Indoor Air Quality and Health Problems in Schools*, *Indoor and Built Environment*, **16**(6): 548-555.

Badol, C., Borbon, A., Locoge, N., Léonardis, T. and Galloo, J.C. (2004). *An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **378**(7): 1815-1827.

Canada, G.d. (1992), Loi canadienne sur la protection de l'environnement, *Liste des substances d'intérêt prioritaire : Toluène*, Ottawa.

Chen, Y. and Pawliszyn, J. (2003). *Time-weighted average passive sampling with a Solid-Phase Microextraction device*, *Analytical Chemistry*, **75**(9): 2004-2010.

ECA-IAQ (2005), Harmonisation of indoor material emissions labelling systems in the EU Office for Official Publications of the European Communities, *Report No 24, Inventory of existing schemes*, Luxembourg.

Heroux, M.-E., Gauvin, D., Gilbert, N., Guay, M., Dupuis, G., Legris, M. and Levesque, B. (2008). *Housing Characteristics and Indoor Concentrations of Selected Volatile Organic Compounds (VOCs) in Quebec City, Canada*, *Indoor and Built Environment*, **17**(2): 128-137.

Hippelein, M. (2006). *Analysing selected VVOCs in indoor air with solid phase microextraction (SPME): A case study*, *Chemosphere*, **65**(2): 271-277.

Hodgson, A.T. (2000). *Volatile organic compound concentrations and emission rates in new manufactured and site-built houses*, *Indoor Air*, **10**(3): 178-192.

INERIS (2004), Exposition par inhalation au benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) dans l'air, *Sources, mesures et concentrations*, Paris.

ISO16000-10 (2006). *Dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement - Méthode de la cellule d'émission*, AFNOR,

James, J.P. and Yang, X. (2005). *Emissions of Volatile Organic Compounds from Several Green and Non-Green Building Materials: A Comparison*, *Indoor and Built Environment*, **14**(1): 69-74.

Jarnstrom, H., Saarela, K., Kalliokoski, P. and Pasanen, A.L. (2008). *The Impact of Emissions from Structures on Indoor Air Concentrations in Newly Finished Buildings -- Predicted and On-Site Measured Levels*, *Indoor and Built Environment*, **17**(4): 313-323.

Järnström, H., Saarela, K., Kalliokoski, P. and Pasanen, A.L. (2006). *Reference values for indoor air pollutant concentrations in new residential buildings in Finland*, *Atmospheric Environment*, **40**(37): 7178-7191.

Järnström, H., Saarela, K., Kalliokoski, P. and Pasanen, A.L. (2007). *Reference values for structure emissions measured on site in new residential buildings in Finland*, *Atmospheric Environment*, **41**(11): 2290-2302.

Kagi, N., Fujii, S., Tamura, H. and Namiki, N. (2008). *Secondary VOC emissions from flooring material surfaces exposed to ozone or UV irradiation*, *Building and Environment*, **In Press, Corrected Proof**.

Khaled, A. and Pawliszyn, J. (2000). *Time-weighted average sampling of volatile and semi-volatile airborne organic compounds by the solid-phase microextraction device*, *Journal of Chromatography A*, **892**(1-2): 455-467.

Kleno, J.G., Clausen, P.A., Weschler, C.J. and Wolkoff, P. (2001). Determination of Ozone Removal Rates by Selected Building Products Using the FLEC Emission Cell. **35:** 2548-2553.

Larroque, V., Desauziers, V. and Mocho, P. (2006). *Comparison of two solid-phase microextraction methods for the quantitative analysis of VOCs in indoor air*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **386**(5): 1457-1464.

Lin, C.-C., Yu, K.-P., Zhao, P. and Whei-May Lee, G. (2008). *Evaluation of impact factors on VOC emissions and concentrations from wooden flooring based on chamber tests*, *Building and Environment*, **In Press, Corrected Proof**.

Nicolle, J., Desauziers, V. and Mocho, P. (2008). *Solid phase microextraction sampling for a rapid and simple on-site evaluation of volatile organic compounds emitted from building materials*, *Journal of Chromatography A*, **1208**(1-2): 10-15.

Nicolle, J., Desauziers, V. and Mocho, P. (2009). *Assessment of a new FLEC-SPME sampling method to analyze VOCs emitted from solid building materials.*, *Submitted for publication*.

Pang, S.K., Cho, H., Sohn, J.Y. and Song, K.D. (2007). *Assessment of the Emission Characteristics of VOCs from Interior Furniture Materials during the Construction Process*, *Indoor and Built Environment*, **16**(5): 444-455.

Pennequin-Cardinal, A., Plaisance, H., Locoge, N., Ramalho, O., Kirchner, S. and Galloo, J.-C. (2005). *Dependence on sampling rates of Radiello® diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time*, *Talanta*, **65**(5): 1233-1240.

Plaisance, H., Leonardis, T. and Gerboles, M. (2008). *Assessment of uncertainty of benzene measurements by Radiello diffusive sampler*, *Atmospheric Environment*, **42**(10): 2555-2568.

Poppendieck, D.G., Hubbard, H.F., Weschler, C.J. and Corsi, R.L. (2007). *Formation and emissions of carbonyls during and following gas-phase ozonation of indoor materials*, *Atmospheric Environment*, **41**(35): 7614-7626.

Ribani, M., Collins, C.H. and Bottoli, C.B.G. (2007). *Validation of chromatographic methods: Evaluation of detection and quantification limits in the determination of impurities in omeprazole*, *Journal of Chromatography A*, **1156**(1-2): 201-205.

Sørensen, D.N. and Weschler, C.J. (2002). *Modeling-gas phase reactions in indoor environments using computational fluid dynamics*, *Atmospheric Environment*, **36**(1): 9-18.

Tiffonnet, A.-L., Blondeau, P., Allard, F. and Haghighat, F. (2002). *Sorption Isotherms of Acetone on Various Building Materials*, *Indoor and Built Environment*, **11**(2): 95-104.

Tuomainen, M., Pasanen, A.-L., Tuomainen, A., Jyrki, L. and Juvonen, P. (2001). *Usefulness of the Finnish classification of indoor climate, construction and finishing materials: comparison of indoor climate between two new blocks of flats in Finland*, *Atmospheric Environment*, **35**(2): 305-313.

Wang, H. and Morrison, G.C. (2006). Ozone-Initiated Secondary Emission Rates of Aldehydes from Indoor Surfaces in Four Homes. **40:** 5263-5268.

Weschler, C.J. and Shields, H.C. (1999). *Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles*, *Atmospheric Environment*, **33**(15): 2301-2312.

Wolkoff, P., Wilkins, C.K., Clausen, P.A. and Nielsen, G.D. (2006). *Organic compounds in office environments - sensory irritation, odor, measurements and the role of reactive chemistry*, *Indoor Air*, **16**(1): 7-19.

Won, D., Magee, R.J., Yang, W., Lusztyk, E., Nong, G. and Shaw, C.Y. (2005), A Material emission database for 90 target VOCs, Ottawa.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était de développer une nouvelle méthodologie d'échantillonnage des COV émis par les matériaux de construction. En effet, après une présentation générale de la problématique des polluants de l'air intérieur, l'approche bibliographique décrit plus particulièrement le contrôle des émissions de COV provenant des matériaux de construction. Bien que les normes définissant les méthodologies d'analyses des émissions des matériaux soient déjà établies, leur mise en œuvre n'est pas aisée. Par conséquent, dans un objectif de généralisation des contrôles, des méthodes alternatives plus simples sont requises. Parmi les possibilités, un prélèvement passif par SPME, déjà utilisé pour l'analyse des COV dans l'air intérieur, a été sélectionné.

Ainsi, une approche mettant en œuvre un couplage entre une fibre SPME et une cellule d'émission standard a été envisagée. Cette nouvelle méthodologie a été développée en laboratoire sur des atmosphères étalons. Neuf COV modèles de propriétés physico-chimiques différentes ont été choisis à partir d'une liste de composés d'intérêt définie par le CSTB. Pour s'assurer de la fiabilité des concentrations, le système de génération de gaz étalons a été validé suivant la norme ISO 6143 :2001.

La méthodologie d'échantillonnage par SPME a été développée selon une extraction en mode statique « hors équilibre ». Ainsi, l'application de la 1ère loi de diffusion de Fick a permis de déterminer les conditions de co-adsorption nécessaires à une quantification fiable des COV. Hormis l'acide acétique (≤ 4,8 $mg.m^{-3}$), les limites de co-adsorption pour la méthyl vinyl cétone, le méthyl méthacrylate, l'hexanal, le benzaldéhyde, l'*α*-pinène, le styrène, le 2-ethyl-1-hexanol et le *n*-décane peuvent être quantifiés au-delà de 10 $mg.m^{-3}$. Cette concentration correspond à la limite supérieure fixée par le protocole AFSSET pour la labellisation d'un matériau. Les limites de détection en GC-MS définies pour 20 min d'extraction sont de l'ordre du $\mu g.m^{-3}$, ce qui correspond aux concentrations émises par les matériaux. Les limites de quantification moyenne atteintes dès 5 min d'extraction (23 $\mu g.m^{-3}$) permettent un rapide screening des COV majoritairement émis par les matériaux. Pour chacune des techniques analytiques (GC-MS et GC-FID), la reproductibilité moyenne est de 10 %.

Les performances de la méthode, établies sur des atmosphères étalons, étant satisfaisantes, l'application à des matériaux réels a pu être envisagée. L'étude du flux d'air à la surface du matériau lors de l'échantillonnage dynamique normalisé a mis en évidence des turbulences pouvant rendre hétérogène le transfert des COV du matériau vers la phase gazeuse. L'échantillonnage passif développé dans ce travail permet de s'affranchir de ce type de problème. L'étude des matériaux fournis par le CSTB (moquette, PVC et panneau de bois) a permis d'optimiser la procédure expérimentale en déterminant les conditions d'équilibre solide/gaz pour chacun des matériaux testés. Il a ainsi été montré que le temps d'équilibre pouvait varier de 5 min (moquette) à 45 min (panneau de bois), ce qui allonge considérablement le temps total de l'échantillonnage. Des améliorations devront donc être apportées pour optimiser le système.

La méthodologie a ensuite été comparée à la procédure de prélèvement dynamique normalisée. Sur le plan qualitatif, les résultats sont comparables et le couplage FLEC-SPME permet de déterminer les COV d'intérêts définis dans le protocole AFSSET. Cependant, les concentrations d'émission obtenues ne peuvent pas être directement comparées en raison de la différence des modes d'échantillonnage utilisés (passif et dynamique). Malgré tout, des études complémentaires pourraient permettre d'établir une corrélation entre les deux protocoles. Le couplage FLEC-SPME pourrait alors devenir un outil d'aide à la décision pour la labellisation des matériaux de construction.

Un autre domaine d'application de la méthode développée est l'identification des sources de COV dans les environnements intérieurs. L'étude d'un immeuble de bureaux a permis d'en évaluer la faisabilité. Dans ce travail, la SPME a été utilisée comme outil unique d'échantillonnage pour la caractérisation de l'air intérieur et des matériaux. Un prélèvement moyen sur 8h a permis d'établir un bilan qualitatif des COV dans différentes zones du bâtiment. Une étude approfondie a montré que les concentrations en COV les plus élevées se trouvaient dans des pièces contenant de nombreuses sources potentielles de COV. Dans ces locaux, l'échantillonnage FLEC®-SPME a permis de hiérarchiser les matériaux analysés et de montrer qu'ils sont, dans ce bâtiment, la principale source de COV. Cependant, ces données ne permettent pas, dans l'état actuel de nos connaissances, d'appréhender de façon précise l'impact des matériaux sur la qualité de l'air intérieur.

L'ensemble de ces travaux a montré les performances de cette nouvelle méthode d'analyse pour la détermination des émissions de COV provenant des matériaux. De plus, la polyvalence de la SPME permet maintenant d'étudier de manière globale l'environnement intérieur. Pour l'instant, la méthodologie a été développée en adaptant la SPME à une cellule d'émission normalisée. La poursuite des travaux pourrait consister à développer une nouvelle cellule d'émission afin d'optimiser le couplage et le rendre encore plus performant pour la réalisation de prélèvements sur site.

ANNEXE

ANNEXE 1 : Evaluation des COV émis par les matériaux de construction par microextraction sur phase solide

Jérôme NICOLLE[1,2], Valérie DESAUZIERS[1], Pierre MOCHO[2]
(1) Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel (Ecole des Mines d'Alès - site de Pau)
(2) Laboratoire Thermique Energétique et Procédés (Université de Pau et des Pays de l'Adour)

infoChimie Magazine, n°489, nov 2008, 3.36-39

Les composés organiques volatils (COV) appartiennent à différentes familles chimiques (alcools, aldéhydes, alcanes, cétones, terpènes…) et sont considérés comme des paramètres d'évaluation de la qualité de l'air intérieur. Une exposition brève ou prolongée à ces composés pouvant causer des troubles de la santé, il est important de réduire leur concentration dans l'air intérieur. On cherche donc à en contrôler les sources d'émissions et tout particulièrement, celles des matériaux de construction [1,2]. En effet, la France tend aujourd'hui à harmoniser sa législation avec celle des autres pays européens. Notamment, depuis l'adoption d'un protocole d'évaluation des nouveaux matériaux de construction par l'AFSSET (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail), mettant en œuvre des essais sous chambre environnementale ou cellule d'émission [3-5].

Cependant, pour une meilleure réactivité et une généralisation des audits chez les industriels ou les particuliers, une méthode d'évaluation rapide est indispensable. Les concentrations en COV à mesurer étant de l'ordre de quelques $\mu g.m^{-3}$, ceci nécessite une étape de préconcentration de l'échantillon avant son analyse. Dans ce contexte, une méthode alternative, la microextraction sur phase solide (SPME) [6-9], a été proposée en alternative aux méthodes normalisées.

Son principe consiste à concentrer les molécules d'intérêt par simple exposition à l'échantillon gazeux d'une fibre recouverte d'un adsorbant approprié (ici, le carboxen). L'extraction, qui est effectuée en mode statique ne dépend ainsi que de la diffusion des molécules de la phase gazeuse vers la fibre. Cela permet donc un prélèvement relativement aisé à mettre en œuvre sur site, puisqu'il ne requiert aucun matériel de pompage, contrairement à la technique décrite dans la norme ISO 16000-10. De plus, la désorption thermique s'effectue directement dans l'injecteur du chromatographe.

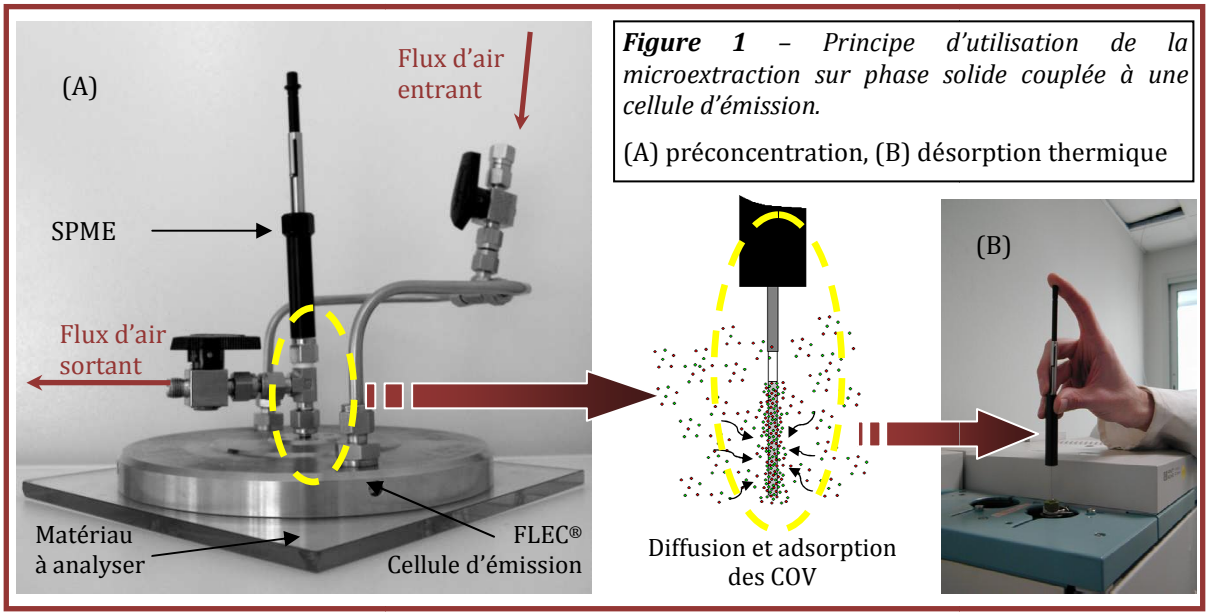


Figure 1 *– Principe d'utilisation de la microextraction sur phase solide couplée à une cellule d'émission.*

(A) préconcentration, (B) désorption thermique

La méthodologie d'échantillonnage consiste à coupler la fibre SPME avec une cellule d'émission, qui est posée directement sur le matériau étudié. La fibre SPME est ensuite exposée au volume gazeux. Ainsi, l'identification (GC-MS) et la quantification (GC-FID) des COV émis par les matériaux de construction peuvent être effectuées de façon simple et rapide. La réponse en GC-FID étant proportionnelle à la dose d'exposition (concentration x temps), c'est un avantage pour l'opérateur qui peut choisir le temps d'extraction en fonction de l'échelle de concentration étudiée.

Résultats expérimentaux

Performances analytiques

Une évaluation de l'effet de compétition d'adsorption pour 9 COV vis-à-vis de l'adsorbant carboxen, a permis de déterminer les gammes de co-adsorption pour lesquelles il est possible d'effectuer une quantification précise. Les performances de la méthode en termes de sensibilité (limites de détection (LD) et de quantification (LQ)) et de reproductibilité ont été déterminées pour des analyses en GC-MS et GC-FID et 20 min d'échantillonnage.

	Concentrations d'émission quantifiables ($mg.m^{-3}$)	LD en GC-MS ($\mu g.m^{-3}$)	RSD (%)	LQ en GC-FID ($\mu g.m^{-3}$)	RSD (%)
Acide acétique	0,004 - 4,80	8,2	20	4,2	13
Méthyl vinyl cétone	0,012 - 10,50	1,53	5	12	13
Méthyl métacrylate	0,002 - 10,00	3,7	6	1,8	6
Hexanal	0,007 - 10,00	2,6	4	7	16
Styrène	0,002 - 10,40	2,80	3	2,0	8
α-pinène	0,003 - 10,90	0,75	2	3,0	5
Benzaldéhyde	0,007 - 10,60	1,7	14	7,4	12
n-Décane	0,005 - 11,40	2,5	6	5,4	9
2-Ethyl-1-hexanol	0,008 - 10,40	1,2	11	8,5	12

Tableau 1 *- Domaines de concentrations quantifiables et performances analytiques obtenus [9]*

Huit des COV étudiés peuvent être quantifiés jusqu'à 10 $mg.m^{-3}$ comme requis pour les mesures d'émission de COV des nouveaux matériaux de construction, selon le protocole AFSSET.

Les LD obtenues pour des analyses GC-MS en mode full scan sont de l'ordre du $\mu g.m^{-3}$, ce qui répond aux objectifs de sensibilité. De plus, la LQ moyenne déterminée en GC-FID est de 5,7 $\mu g.m^{-3}$, ce qui autorise un rapide screening des COV majoritaires émis par les matériaux de construction neufs.

Echantillons réels

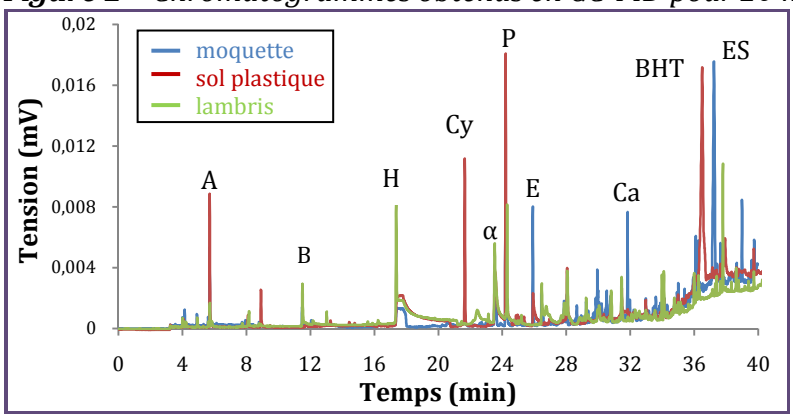
Cette méthodologie a été développée et appliquée sur trois différents types de revêtements de sol fournis par le CSTB (Centre Scientifique et Technique du Bâtiment): moquette, sol plastique et lambris. Il a ainsi été possible de déterminer, pour 20 min d'extraction, les concentrations des familles de COV émis par ces matériaux.

	Moquette ($\mu g.m^{-3}$)	Sol plastique ($\mu g.m^{-3}$)	Lambris ($\mu g.m^{-3}$)
Alcools	325	172	533
Cétones	176	884	48
Aldéhydes	-	70	1296
Acides	104	234	1030
Phénols	230	595	-
Terpènes	-	-	29
Lactames	227	-	-
Hydrocarbures	-	209	65
Esters	1945	-	-
∑ [COV]	**3007**	**2164**	**3001**

Tableau 2 *– Concentrations émises par des matériaux*

Il est ainsi possible de dresser une fiche identitaire du matériau testé. Les COV majoritaires pour la moquette étudiée sont l'acétone (A), le n-butanol (B), le phénol (P), le 2-éthyl-1-hexanol (E), le caprolactame (C) et un ester à longue chaine (ES). Les COV identifiés pour le sol plastique sont l'acétone, le cyclohexanone (Cy), le phénol et l'hydroxytoluène butylé (BHT). Quant au lambris, les principaux COV détectés sont l'acétone, le butanol, l'hexanal (H), l'α-pinène (α) et le phénol.

Figure 2 *– Chromatogrammes obtenus en GC-FID pour 20 min d'extraction*



Perspectives

Cette nouvelle méthodologie offre une grande flexibilité quant au choix du temps d'échantillonnage selon les objectifs de l'opérateur (screening rapide des COV majoritaires ou identification de traces). Les limites de détection obtenues dès 20 min de prélèvement sur la fibre SPME sont très largement inférieures aux concentrations d'émission limites des matériaux, recommandées par l'AFSSET. Ainsi, le développement de cette méthode de prélèvement permettrait d'élargir la gamme de nos connaissances dans le domaine de la surveillance des émissions des matériaux de construction. Ceci pouvant concerner aussi bien la qualification des matériaux à leur sortie de fabrication, que l'identification des sources de COV sur site et leur suivi.

Bibliographie

[1] AgBB, Health-related evaluation procedure for volatile organic compounds emissions (VOC and SVOC) from building products, 2008.
[2] ECA, dans O.O.P.E.C. (Ed.), Indoor Air Quality & Its Impact On Man, Luxembourg, 1997.
[3] AFSSET, dans Rapport du groupe de travail Afsset "COV et produits de construction", 2006.
[4] AFNOR, dans ISO 16000-9, 2006.
[5] AFNOR, dans ISO 16000-10, 2006.
[6] J.Pawlizyn, dans Wiley (Ed.), solid phase micro extraction: theory and practice, New York, 1997.
[7] V. Larroque, V. Desauziers, P. Mocho, J. Environ. Monit., 8 (2006) 106.
[8] L. Tuduri, V. Desauziers, J.L. Fanlo, J. Microcol. Sep., 12 (2000) 550.
[9] J.Nicolle, V. Desauziers, P. Mocho, J. Chrom. A, (sous presse) (2008)

Résumé : Développement d'une méthodologie d'analyse de composés organiques volatils en traces pour la qualification de matériaux de construction

La qualité de l'air intérieur est maintenant reconnue comme une question de santé publique, notamment avec la proposition de valeurs guides de concentrations pour des polluants tels que les composés organiques volatils (COV). Ainsi, suite aux consignes émises par l'Agence Française pour la Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (AFSSET), des stratégies d'échantillonnage et de mesure des COV émis par les matériaux de construction ont été définies dans un contexte normatif. Ces méthodes, dédiées au contrôle en laboratoire, sont peu adaptées aux mesures sur site. L'identification des sources de COV, indispensable au diagnostic de la qualité de l'air intérieur, nécessite donc des outils de prélèvement simples et rapides. Une alternative, basée sur le couplage d'une cellule d'émission (FLEC®) avec un prélèvement passif par SPME (micro-extraction sur phase solide) a donc été envisagée. Le développement de cette méthodologie a été effectué sur des atmosphères étalons de COV modèles (hydrocarbures, terpènes, composés oxygénés, …), permettant ainsi de déterminer des limites de détection de l'ordre du $\mu g.m^{-3}$ (GC-MS) et des concentrations quantifiables (GC-FID) au-delà de 10 $mg.m^{-3}$. Les performances de cette méthode ont permis son application à différents matériaux (moquette, panneau de bois et PVC), montrant ainsi la possibilité d'effectuer un rapide screening des COV émis, mais aussi de déterminer 96 % des composés d'intérêt définis par le protocole AFSSET. Enfin, l'étude d'un immeuble de bureaux a montré la faisabilité de l'utilisation sur site du couplage FLEC®-SPME pour caractériser les principales sources de COV provenant des matériaux de construction présents.

Mots clés : SPME, COV, émission, matériaux de construction

Abstract : Development of a methodology for the analysis of VOCs emitted at trace levels by building materials.

Nowadays, indoor air quality is considered as a public health concern, as demonstrated by the legislation proposal of concentrations guidelines for pollutants such as volatile organic compounds (VOC). Thus, according to the French Agency for Environmental and Occupational Health Safety (AFSSET) recommendations, measurements of VOCs emitted by building materials and sampling strategies were standardized. However, these laboratory-based methods are less suitable to on-site measurements. The VOCs sources identification, necessary to indoor air quality diagnosis, needs rapid and simple sampling tools. An alternative, based on the coupling of an emission cell (FLEC®) with a passive sampling strategy using SPME (solid phase micro-extraction) was considered. This methodology was developed using standard gas of model VOCs (hydrocarbons, terpenese, oxygenated compounds, …) and reached detection limits in the order of $\mu g.m^{-3}$ (GC-MS) and quantification limits (GC-FID) around 10 $mg.m^{-3}$. The analytical performances of this method allowed its application to different building materials (carpet, wood panel and PVC), demonstrating its ability to perform rapid screenings of the emitted VOCs and to determine 96 % of the compounds listed in the AFSSET protocol. Finally, as an example, a whole building was studied, illustrating the feasibility to use the FLEC®-SPME system on-site to characterize the major sources of VOCs from building materials.

Key words : SPME, VOC, emission, building materials