



HAL
open science

Polluants émergents : 1,3-Butadiène

Sabine Crunaire, Thomas Fagniez, Isabelle Zdanevitch, Jessica Queron

► **To cite this version:**

Sabine Crunaire, Thomas Fagniez, Isabelle Zdanevitch, Jessica Queron. Polluants émergents : 1,3-Butadiène. LCSQA. 2021. hal-04251864

HAL Id: hal-04251864

<https://imt-nord-europe.hal.science/hal-04251864v1>

Submitted on 20 Oct 2023

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.

Note technique

Travaux financés par le ministère chargé de l'environnement

POLLUANTS EMERGENTS : 1,3-BUTADIENE

Méthodes disponibles pour la détermination des concentrations et niveaux rencontrés dans l'air ambiant

Sabine Crunaire, Thomas Fagniez (LCSQA-IMT Lille Douai)

Isabelle Zdanevitch, Jessica Queron (LCSQA-Ineris)

Vérifié par Hugues Biaudet (LCSQA-Ineris), le 21 avril 2021

Vérifié par Nadine Locoge (LCSQA-IMT Lille Douai), le 21 avril 2021

Approuvé par Céline Boudet (LCSQA-Ineris), le 22 avril 2021

SYNTHÈSE

Les travaux du LCSQA présentés dans cette note technique permettent de faire un état des lieux exhaustif des méthodologies de mesure applicables au 1,3-butadiène pour la surveillance de la qualité de l'air ambiant. Les méthodes identifiées comprennent des mesures en différé (phase de prélèvement suivie d'une phase d'analyse en différée au laboratoire) ou en temps réel avec des limites de quantification allant de quelques ng.m^{-3} à une centaine de ng.m^{-3} .

Ces dix dernières années, les niveaux mesurés dans l'air ambiant hors influence industrielle couvrent des gammes allant de quelques dizaines de ng.m^{-3} dans les zones rurales (Sauvage et al., 2009) jusqu'à quelques centaines de ng.m^{-3} dans les zones urbaines (entre 0,12 à 0,19 $\mu\text{g.m}^{-3}$). Les teneurs sont beaucoup plus variables dans les zones sous influence industrielle et peuvent aller de plusieurs $\mu\text{g.m}^{-3}$ jusqu'à une centaine de $\mu\text{g.m}^{-3}$ (Detournay, 2011, Gallego et al., 2018), mais ces concentrations connaissent une nette tendance à la baisse depuis quelques années dans plusieurs pays (Grande-Bretagne, Etats-Unis/Texas, Suède, Espagne/Catalogne).

La valeur toxicologique de référence (VTR) chronique à seuil pour l'inhalation qui a été proposée par l'Anses dans son rapport de janvier 2021¹ est de 2 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Ce qui compte-tenu des niveaux mesurés en France, positionne l'enjeu de la surveillance en proximité de sites industriels. Il est à noter en complément qu'aucune VTR cancérogène pour la voie inhalation n'a été retenue par l'Anses qui recommande de construire une nouvelle VTR sans seuil sur la base de la dernière mise à jour d'une étude portant sur une cohorte qui devrait être publiée prochainement.

ABSTRACT

This document presents a review of methodologies adapted to the measurement of 1,3-butadiene in ambient air. The methods identified include offline measurements (sampling phase followed by an analytical phase in laboratory) or in real time. The quantification limits are between a few ng.m^{-3} to around one hundred ng.m^{-3} .

Over the past ten years, the levels measured in the ambient air excluding industrial sites cover ranges ranging from a few tens of ng.m^{-3} in rural areas (Sauvage et al., 2009) to a few hundred ng.m^{-3} in urban areas (between 0.12 to 0.19 $\mu\text{g.m}^{-3}$). The levels are more variable in areas under industrial influence and can range from several $\mu\text{g.m}^{-3}$ up to a hundred $\mu\text{g.m}^{-3}$ (Detournay, 2011, Gallego et al., 2018). Nevertheless, overall concentrations decrease during the last years in several countries (Great Britain, United States/Texas, Sweden, Spain/Catalonia).

A chronic threshold toxicity reference value (TRV) by the respiratory route for 1,3-butadiene of 2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ was decided in January 2021 by The French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety (ANSES). This places the monitoring issue in France in the surrounding of industrial plants. No carcinogenic TRV by the respiratory route was decided and ANSES recommends to build a new non-threshold TRV based on the most recent update of the cohort study that should be soon published.

¹ <https://www.anses.fr/fr/system/files/VSR2019SA0073Ra.pdf>

1. CONTEXTE

Le 1,3-butadiène a été classé cancérigène certain (groupe 1) par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) en 2012. L'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) l'a également classé, selon les critères de CLP du 21 décembre 2018, comme « mutagène de catégorie 1B » c'est-à-dire comme une substance à considérer comme induisant des mutations héréditaires dans les cellules germinales des êtres humains (Classification et étiquetage harmonisés européen des substances chimiques cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction, tableau 3 de l'annexe VI de CLP, 13^{ème} ATP, 21/12/2018). Extrêmement inflammable, le 1,3-butadiène peut entraîner des irritations des yeux et des voies respiratoires supérieures en cas d'exposition aiguë par inhalation.

Le 1,3-butadiène est concerné par la réglementation dans plusieurs domaines : la sécurité et la santé au travail, la mise sur le marché et l'emploi, le stockage et le transport, la protection de la population, et la protection de l'environnement. En France, ce polluant n'est pas réglementé dans l'air ambiant.

A la demande des ministères en charge de l'environnement et de la santé, l'Anses a proposé dans un avis de juillet 2017, rendu public en juin 2018, une liste 13 polluants prioritaires dont plusieurs composés organiques volatils (COV) et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) pour lesquels différentes actions sont recommandées. Selon l'Anses, le 1,3-butadiène, polluant émis notamment par des activités industrielles traitant du plastique et du caoutchouc mais aussi par l'échappement des moteurs automobiles et la fumée de cigarette, a présenté lors des campagnes de mesures nationales de fréquents dépassements de la valeur toxicologique de référence (VTR) retenue², quelle que soit la typologie du site. A ce titre, l'Anses préconise qu'il fasse l'objet d'une surveillance nationale.

En 2019, lors de la mise à jour de la fiche de données toxicologiques et environnementales de cette substance³, l'Ineris a proposé un choix de VTR sans seuil ($3 \cdot 10^{-5} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ (US EPA, 2002)), ce qui correspond à une concentration moyenne annuelle inhalée vie entière de $0,33 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ pour un excès de risque individuel de 10^{-5} (pour une fréquence d'exposition annuelle de 100 % et une durée d'exposition de 70 ans). **La valeur toxicologique de référence (VTR) chronique à seuil pour l'inhalation qui a été proposée par l'Anses dans son rapport de janvier 2021 est de $2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.** Il est à noter en complément qu'aucune VTR cancérigène pour la voie inhalation n'a été retenue par l'Anses qui recommande de construire une nouvelle VTR sans seuil sur la base de la dernière mise à jour d'une étude portant sur une cohorte qui devrait être publiée prochainement.

Les mesures de 1,3-butadiène dans l'air sont réalisées soit par des **méthodes par prélèvement et analyse en différé au laboratoire**, donnant ainsi des mesures de concentrations intégrées sur la durée du prélèvement, soit par des **méthodes automatiques** donnant des mesures de concentrations en temps réel ou en quasi-temps réel.

² Dans le cadre de l'avis de l'Anses relatif à « l'identification, la catégorisation et la hiérarchisation de polluants actuellement non réglementés pour la surveillance de la qualité de l'air » paru en 2018, la VTR sans seuil retenue ($1,7 \cdot 10^{-4} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ (OEHA, 2011)) correspond à une concentration moyenne annuelle inhalée vie entière de $0,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour un excès de risque individuel de 10^{-5}

³ INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. 1,3-BUTADIÈNE, juin 2019

2. MÉTHODES INTÉGRÉES

Dans le cas de la mise en application d'une méthode dite « intégrée », le 1,3-butadiène présent dans l'air est piégé sur un adsorbant solide ou un échantillon de l'air à analyser est prélevé dans un conteneur (appelé « canister »).

2.1 Méthodes par prélèvement actif ou passif sur un adsorbant

Suite aux travaux de Dettmer et al. (2000) et de Martin et al. (2005), l'adsorbant qui semble le mieux adapté au prélèvement du 1,3-butadiène est le **Carbopack X**, de granulométrie 40-60 ou 60-80 mesh⁴. A ce jour, c'est l'adsorbant qui reste le plus utilisé, seul ou en association avec d'autres adsorbants, pour cette application (INRS, fiche MetroPol M-424). Il s'agit d'un noir de carbone graphité qui est utilisé aussi bien pour le prélèvement actif que le prélèvement passif. La récupération du 1,3-butadiène se fait par thermodésorption, donc par chauffage rapide et à haute température (>300°C) de l'adsorbant, sous un courant de gaz vecteur qui assure le transfert des composés piégés vers le système d'analyse.

Les caractéristiques physico-chimiques du Carbopack X^{5, 6} sont les suivantes :

Granulométrie :	40-60 mesh (existe aussi en 60-80 mesh)
Surface spécifique (m ² /g) :	240
Volume poreux (ml/g) :	0,62 (mésopores)
Diamètre moyen des pores (Å) :	100
Température maximale :	≈ 400 °C

Cet adsorbant est hydrophobe, ce qui facilite son utilisation pour le prélèvement en air ambiant et permet de diminuer notamment les effets de l'humidité relative lors de la thermodésorption ou de la séparation chromatographique.

2.1.1 Méthodes par prélèvement actif

Le prélèvement actif est réalisé par pompage de l'air à échantillonner à travers un tube contenant un ou plusieurs adsorbants, séparés par des grilles.

Les tubes à thermodésorption sont généralement constitués en acier inoxydable ou en verre, de diamètre externe ¼ de pouce (6,35 mm) et de longueur 9 cm (voir Figure 1).



Figure 1 : Exemple d'un tube actif ¼'' muni de ses bouchons d'étanchéité

⁴ Correspondances : 40-60 mesh = 250-425 µm, 60-80 mesh = 180-250 µm. Pour limiter la perte de charge lors du pompage, la granulométrie 40-60 mesh est souvent privilégiée.

⁵ <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/10436?lang=fr®ion=FR>

⁶ <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/analytical/environmental/air-sampling-method-325.html>

Le Carbo-pack X utilisé pour le 1,3-butadiène peut être utilisé seul. Il est d'ailleurs utilisé en France, dans des tubes contenant 450 mg de Carbo-pack X, pour les prélèvements actifs de benzène (LCSQA - Guide benzène, 2014). Le Carbo-pack X peut également être utilisé en combinaison avec d'autres adsorbants pour élargir la gamme de composés piégés. Ainsi, dans la littérature il est souvent associé à un adsorbant moins capacitif tel que le Carbotrap (B ou C) et à un tamis moléculaire très capacitif, comme le Carboxen 569 ou le Carbosieve SIII (voir Figure 2).

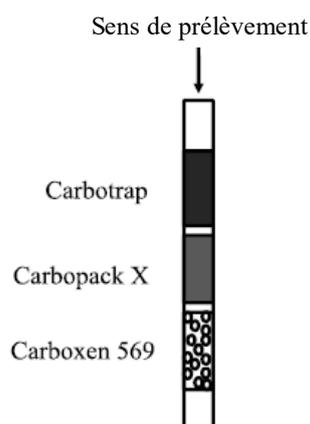


Figure 2 : Exemple de tube actif à 3 zones d'adsorbant (d'après Gallego et al., 2018)

Le débit optimal de prélèvement pour des tubes d'adsorbant de diamètre externe ¼" est compris entre 10 à 200 ml.min⁻¹ (US EPA TO-17). Les débits de prélèvement, reportés dans la littérature dans le cas de tubes remplis de Carbo-pack X vont typiquement de 5 (Martin et al., 2005) à 70 ml.min⁻¹ (Gallego et al., 2018).

En fonction du débit opéré, de la masse d'adsorbant, des modalités de prélèvement retenues et des caractéristiques environnementales (température et humidité relative notamment), **la durée de prélèvement peut varier de quelques minutes à 24 heures et même atteindre plus rarement 7, voire 14 jours**, si le pompage est par exemple effectué alternativement sur deux tubes distincts (Martin et al., 2005).

Le volume de claquage a été étudié par Martin et al. (2005) sur des tubes remplis de 300 mg de Carbo-pack X. Pour de l'air à 20±1°C et 50±5% d'humidité relative, une concentration en 1,3-butadiène de 1,35 µg.m⁻³, un débit de prélèvement de 5 ml.min⁻¹, le volume de claquage obtenu se situe entre 35 et 39 litres. Martin et al. estiment donc que **dans ces conditions, le volume de prélèvement sécurisé** (« Safe Sampling Volume », 70 % du volume de claquage) **est inférieur ou égal à 82 litres par gramme d'adsorbant.**

Influence de l'ozone

Les effets de la présence d'ozone sur le 1,3-butadiène fixé sur le ou les adsorbants ne présentent pas de consensus dans la littérature.

En effet, des essais menés par Martin et al. montrent des résultats similaires pour des mesures de concentration effectuées à partir de prélèvement actif d'air ambiant dont la concentration d'ozone était de $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et réalisés sur des cartouches contenant du CarboPack X et avec et sans scrubber d'ozone placés en amont. Les auteurs ont attribué ce comportement au fait que l'ozone pourrait être dégradé à l'entrée du tube du fait d'une réaction avec les parties en acier inoxydable (ressort, grille de maintien). Les essais menés par Gallego et al. (2018) et Kim et al. (1999) montrent que les prélèvements réalisés respectivement sur des cartouches triple-lits ou des tubes remplis d'un mélange CarboPack B/CarboSieve SIII, en utilisant un scrubber ozone aboutissent à des niveaux de concentrations en 1,3-butadiène plus faibles que les prélèvements réalisés sans scrubber.

A l'inverse, l'étude de Sakurai et al. (2013) a montré que l'ozone pouvait réagir avec le 1,3-butadiène prélevé sur du Carboxen 1000 à un débit de $250 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ et mener à des pertes variables comprises entre un facteur 2 et un facteur 30 entre des prélèvements réalisés sans et avec un scrubber d'ozone (scrubber KI).

Influence de l'humidité

Valecillos et al. (2018) ont étudié l'influence de l'humidité sur des tubes 3 zones (Carbotrap B, CarboPack X : 40/60 mesh et Carboxen 569 : 20/45 mesh). La quantité de 1,3-butadiène récupérée diminue de près de 80 % lorsque l'humidité relative passe de 40 à 90 %. L'ajout d'un agent desséchant composé d'un tube contenant 0,5 g de CaCl_2 et de 0,1 g de terre de diatomées en amont du tube 3 zones permet de limiter ce phénomène en améliorant le rapport signal sur bruit lors de l'analyse par chromatographie.

2.1.2 Méthodes par prélèvement passif

Le prélèvement passif est réalisé à l'aide de préleveurs à diffusion et est basé sur la diffusion moléculaire sur un milieu adsorbant adapté au piégeage. La diffusion est induite par le gradient de concentration qui s'établit entre l'extérieur du préleveur et la proximité de la cartouche où le processus d'adsorption maintient une concentration proche de zéro. Elle est régie par la première loi de Fick. La concentration du composé dans l'air, C ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) est calculée en appliquant l'équation suivante : $C = (m - m_b) \times 10^6 / (Q \times t)$ où Q ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) est le débit d'échantillonnage, t (min) la durée d'exposition et m et m_b (μg) les masses du composé, mesurées respectivement par l'analyse de préleveur exposé et d'un blanc. Ce type de prélèvement est réalisé sur des périodes pouvant atteindre plusieurs jours voire 1 à 2 semaines. La durée d'exposition est prise en compte pour la détermination de la concentration en composé recherché. Il existe deux types de préleveurs à diffusion : les préleveurs à diffusion radiale et les préleveurs à diffusion axiale. Les adsorbants utilisés pour le piégeage du 1,3-butadiène sont les mêmes que ceux présentés précédemment dans le cas des tubes actifs. Pratiquement toutes les références récentes de la littérature mettent en œuvre le CarboPack X et quelques références plus anciennes mettent en œuvre le CarboSieve SIII (tamis moléculaire de carbone) ou le Carbograph 5 (Strandberg, 2005).

Les **préleveurs radiaux** dont l'exemple le plus usité est le tube « Radiello® », voir Figure 3, ont été développés par la Fondazione Salvatore Maugeri (FSM) et sont commercialisés notamment par Sigma-Aldrich. La cartouche contenant l'adsorbant est introduite dans un corps diffusif cylindrique et la diffusion se fait sur toute la surface du cylindre. Leur débit de prélèvement est plus élevé que celui des tubes axiaux car la surface de diffusion est plus importante (voir Tableau 1). Pour le 1,3-butadiène, la durée de prélèvement peut varier typiquement de 8 heures pour les mesures d'exposition professionnelle à 7 jours pour les mesures réalisées en air ambiant mais le manuel Radiello indique des durées de prélèvements jusqu'à 30 jours possibles. Ce manuel indique que le **débit de prélèvement est égal à $30,5 \pm 0,3 \text{ ml.min}^{-1}$ pour une exposition de 8 h à une concentration comprise entre 114 et $226 \mu\text{g.m}^{-3}$** (hygiène professionnelle) et égal à $4,7 \text{ ml.min}^{-1}$ pour une exposition de 7 jours à des concentrations inférieures à $2,26 \mu\text{g.m}^{-3}$ (d'après les travaux de Strandberg, 2005). Ces valeurs ont été établies en chambre d'exposition à 20°C et 1013 hPa.

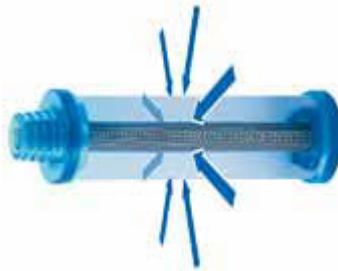


Figure 3 : Préleveur passif radial (Radiello®)

La **limite de détection pour le 1,3-butadiène et un prélèvement de 7 jours d'air ambiant est de $0,03 \mu\text{g.m}^{-3}$** (Strandberg 2005, cité par le manuel Radiello). Cependant, des travaux récents semblent indiquer que **cette méthode n'est pas adaptée pour des mesures dans des milieux sous influence industrielle** et que la quantité de 1,3-butadiène piégée est fortement minorée en comparaison à celle obtenue par des prélèvements actifs réalisés pour couvrir la même période (Gallego et al., 2018). Une explication avancée par les auteurs est la rétrodiffusion du 1,3-butadiène depuis le Carbo-pack X des supports de prélèvement passif (voir Tableau 2). Dans ce cas, si la concentration en 1,3-butadiène devient nulle ou faible durant le prélèvement, un gradient de concentration se crée entre le support et le milieu ambiant. D'après la première loi de Fick, il s'établit donc un flux de matière de la zone de concentration élevée (ici le préleveur) vers la zone de concentration faible (l'air ambiant), ce qui a pour conséquence une « altération » du débit de prélèvement.

Les **préleveurs passifs axiaux** sont principalement commercialisés sous la forme de tubes en acier inoxydable remplis en général de 300 à 400 mg d'adsorbant, typiquement de longueur 9 cm pour un diamètre externe d'un quart de pouce (Figure 4). Ils présentent des débits d'échantillonnage notablement plus faibles que ceux observés pour les mêmes durées de prélèvement pour des préleveurs radiaux (Radiello®) : voir en Tableau 1.

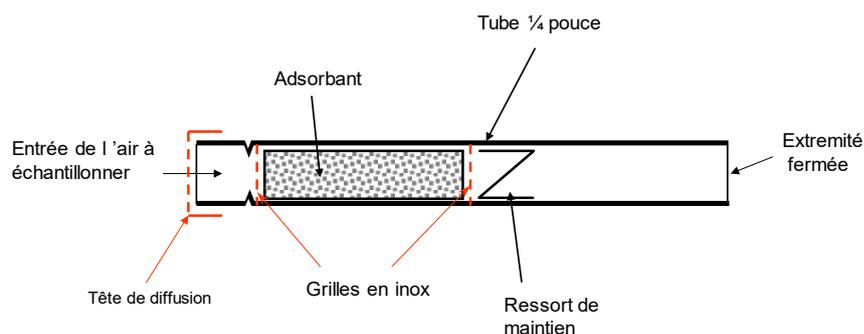


Figure 4 : Exemple de préleveur passif axial (schéma I. Zdanevitch, 2000)

Le Tableau 1 reporte les débits d'échantillonnage des préleveurs radiaux (type Radiello) et axiaux (tubes ¼ de pouce) contenant du Carbo-pack X, pour différentes durées de prélèvement et concentrations.

Tableau 1 : Débits d'échantillonnage en 1,3-butadiène de différents préleveurs passifs radiaux et axiaux contenant du Carbo-pack X

Type de préleveur passif	Durée de prélèvement	Gamme de concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Débit théorique ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)	Débit mesuré ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)	Référence
Radial	4 – 8 heures	10 – 100		41,7	Strandberg et al., 2014
	4 h	1000		41,7	
	8 h	1000		20,6	
Radial	8 heures	114 - 226		30,5	Manuel Radiello ⁷
Radial	24 heures	< 0,23		21,4	Strandberg et al., 2005
		< 2,26		22,6	
Radial	7 jours	< 0,23		4,7	Strandberg et al., 2005
		< 2,26		5,1	
Axial	4 – 8 heures	1 000		0,83	Strandberg et al., 2014
Axial	7 j	$\approx 1 - 100$	0,61	0,53 - 0,55	Martin et al., 2005 Modig et al., 2004 Strandberg et al., 2014 Valecillos et al., 2019
				0,56	
				0,59	
				0,51	
Axial	14 j	≈ 1		0,39 - 0,49	Martin et al., 2005 Modig et al., 2004
				0,48	

⁷ « Radiello, user manual 2019 »: <https://www.restek.com/globalassets/pim-media/instruction-sheets/radiello-manual.pdf>

Le choix du type de préleveur passif se fera en fonction de la durée de prélèvement souhaitée et de la concentration moyenne attendue. Les préleveurs axiaux ont des débits d'échantillonnage plus faibles, ils sont donc intéressants pour échantillonner le 1,3-butadiène en concentrations élevées sur des durées égales ou supérieures à 24 heures. Les préleveurs radiaux sont plus efficaces pour des concentrations faibles sur des durées longues (la semaine ou plus) et pour des concentrations élevées sur des temps courts.

Influence de la rétrodiffusion :

La diminution au cours du temps du débit d'échantillonnage du 1,3-butadiène sur le Carbopack X peut être attribuée à un phénomène de rétro-diffusion, lié à une adsorption faible pour le 1,3-butadiène sur ce support solide. Ce phénomène a été étudié par Strandberg en 2005. Il a été mis en évidence dans les études de Modig et al., 2004 (le débit d'échantillonnage sur 14 jours est inférieur de 15% au débit sur 7 jours), et de Gallego et al., 2018, mais les auteurs n'attribuent pas cette diminution à la rétrodiffusion (voir Tableau 2 ci-dessous).

Tableau 2 : Etudes de rétrodiffusion menées sur différents préleveurs passifs

Conditions de l'essai	Perte	Référence
Exposition de préleveurs Radiello durant 8 h au 1,3-butadiène puis 12 h à l'air propre. 2 niveaux de concentration étudiés. HR = 80 %	Avec préleveur radial « Radiello » : diminution de 56% de la masse de 1,3-butadiène piégé sur Carbopack X, et de 75 % sur Carbograph 5	Strandberg et al., 2006
Exposition de tubes axiaux au 1,3-butadiène, durées d'exposition de 1 et 2 semaines	Débit d'échantillonnage à 2 semaines = 85 % de celui pour une semaine d'exposition	Modig et al., 2004

Influence de l'humidité

Strandberg et al. (2005) ont noté, une diminution du débit de prélèvement sur les préleveurs passifs Radiello contenant du Carbopack X, de l'ordre de 30 % pour un taux d'humidité passant de 65 à 80 % d'humidité relative (le débit étant stable entre 30 et 65 % HR).

2.1.3 Conservation des tubes après prélèvement et avant analyse

Une fois le prélèvement actif ou passif réalisé, le tube contenant l'adsorbant peut se conserver bouché hermétiquement dans une atmosphère peu polluée.

Pour les tubes remplis de Carbopack X et dans le cas du 1,3-butadiène, la conservation peut aller jusqu'à plusieurs jours à température ambiante et jusqu'à plusieurs semaines s'il est conservé à froid (< 4 °C).

Plusieurs durées de conservation ont été relevées dans la littérature :

- Dettmer et al. (2000) n'ont observé aucune perte en 1,3-butadiène sur une durée de 7 jours pour des tubes contenant du Carbopack X et dopés à 5 et 50 ng, stockés dans un dessiccateur à température ambiante, alors que pour d'autres adsorbants (Carboxen

569 ou 1003, Carbosieve SIII) la perte pouvait atteindre entre 60 et 80 % pour la même durée ;

- Martin et al. (2005) ont relevé une bonne conservation de tubes contenant du Carbopack X et dopés avec du 1,3-butadiène à 50 et 150 ng, pour un stockage à température ambiante, au réfrigérateur ou au congélateur. La récupération était la même au bout de 37 jours pour les tubes stockés au réfrigérateur ou au congélateur mais une perte de 10% a été relevée pour les tubes stockés à température ambiante ;
- Strandberg et al. (2005) ont analysé des tubes dopés en benzène et 1,3-butadiène, stockés à température ambiante durant 2 mois. Pour le Carbopack X, les concentrations en 1,3-butadiène chutent jusqu'à 10 % au bout de 2 mois ;
- Oliver et al. (2017) ont entrepris une étude de la stabilité d'un ensemble de COV, dont le 1,3-butadiène, prélevés par diffusion sur du Carbopack X à une concentration de $4,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Le stockage à 6 °C des tubes dopés et de tubes prélevés sur le terrain a duré plusieurs mois, les tubes étant analysés entre 11 jours et plus de 200 jours. Tous les COV ont montré une bonne stabilité sur cette durée sauf le 1,3-butadiène qui a montré une décroissance, de -0,106 % par jour. Cela correspond à une diminution du taux de récupération de l'ordre de 6 % pour deux mois.

Sur le Carbopack X, les échantillons conservés bien fermés au réfrigérateur se conservent au moins un mois. Le taux de récupération chute de 6 à 10% au bout de 2 mois, que l'échantillon soit stocké à froid ou à température ambiante. Plusieurs auteurs recommandent cependant de conserver les échantillons à froid (4 – 6 °C) et de les analyser dans le mois qui suit le prélèvement.

2.1.4 Récupération du 1,3-butadiène prélevé sur tubes

Le recouvrement des composés adsorbés sur tube se fait majoritairement par thermodésorption. L'étape de thermodésorption consiste à chauffer le tube sous courant d'hélium ultrapur, à une température légèrement inférieure à la température maximale de régénération des tubes (selon les adsorbants considérés), pendant une dizaine de minutes. Les composés libérés sont ensuite reconcentrés sur le piège froid d'une chaîne analytique telle que décrite dans le chapitre suivant (§ 3.2).

2.1.5 Limites de quantification des prélèvements sur tube

Le tableau 3 ci-après présente les limites de détection et de quantification associées à la mise en œuvre de différents types de préleveurs actifs et passifs.

Tableau 3 : Limites de détection et de quantification du 1,3-butadiène obtenues pour différents préleveurs passifs et actifs

Type de préleveur		Type d'analyse	LD ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	LQ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Référence
Actif, 2h 50ml/min	3 zones dont Carbopack X	TD/CG/SM	0,001	0,003	Valecillos et al., 2018
Actif, 24h- 70ml/min	3 zones dont Carbopack X	TD/CG/SM	0,002		Gallego et al., 2018
Passif, 1 semaine	Axial, Carbopack X	TD/CG/SM	0,01		Modig et al., 2004 ; Yazar et al., 2011
Passif 24h 7 jours	Radial, Carbopack X	TD/CG/FID	0,01 0,006		Strandberg et al., 2005

D'après ces données, les préleveurs passifs risquent de ne pas être assez sensibles pour mesurer correctement les bas niveaux de concentration en 1,3-butadiène (i.e. $< 0,006 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

2.2 Méthode par prélèvement actif sur canisters

Le prélèvement peut également être réalisé par **canisters**, sur plusieurs heures (de 4 à 24 heures par exemple). Les canisters sont des bonbonnes en acier inoxydable d'un volume de 1 à 15 litres ; le volume de 6 litres est l'un des plus courants. Ces enceintes permettent le prélèvement simultané d'une large gamme d'hydrocarbures. Ils sont équipés d'un système de régulation de débit par orifice critique pour des prélèvements réalisés typiquement entre 4 et 50 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, la gamme allant de 0,5 à 340 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ (guide technique Restek⁸). La Figure 5 représente des canisters de 1 et 6 litres, et le système de prélèvement automatisé sur 24 heures mis en œuvre au Texas.



Figure 5 : (à gauche) : Canisters de différents volumes – (à droite) : système de prélèvement automatique (Bunch, 2012)

⁸ <https://www.restek.com/pdfs/EVTG1073A.pdf>

Précautions d'emploi et facteurs d'influence :

Contrairement au prélèvement sur tubes, l'humidité est nécessaire à la conservation des COV prélevés en canisters : humidité ambiante (autour de 40-50 % HR) pour les canisters électro-polis. Ce phénomène est moins critique dans les canisters revêtus de silice amorphe : un taux d'humidité de 10 % peut suffire (Entech, note d'application 902⁹).

Les prélèvements d'air ambiant sont a priori plus stables dans les canisters recouverts d'une couche de silice amorphe. Lors d'une intercomparaison de COV en canisters menée par l'Ecole des Mines de Douai dans le cadre du LCSQA en 2003 (LCSQA, 2003), la variation des concentrations en 1,3-butadiène était inférieure à 5 % sur un mois (autour d'une concentration de 12 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à 50% d'humidité relative).

En ce qui concerne l'ozone, il est préconisé d'utiliser un tube en acier inoxydable de 2 m de longueur et de diamètre 3 mm en amont de la bonbonne pour détruire l'ozone (Koppmann et al., 1995). Un piège en iodure de potassium peut être utilisé mais ce composé peut réagir avec les composés de l'air prélevé (Helmig et Greenberg, 1995). Alternativement, l'utilisation d'un fritté en acier, destiné à empêcher l'intrusion de particules dans le canister, peut permettre d'éliminer l'ozone de l'air.

Récupération du 1,3-butadiène prélevé en canister

En ce qui concerne le prélèvement en canisters, la récupération se fait par un système de type on-line qui prélève, par pompage, un aliquote d'air à partir du canister. Ce volume est ensuite cryofocalisé (T° subambiante) sur un piège « froid » rempli d'adsorbant ou de billes de verre puis suit la ligne d'analyse.

2.3 Conclusions

Le choix du type de préleveur (actif ou passif) se fera en fonction de la durée de prélèvement et de la concentration attendue, ainsi que des possibilités d'installation sur site (encombrement, alimentation électrique éventuelle pour les pompes...). Le Tableau 9 de la partie 4 synthétise les différentes méthodes et le Tableau 10 donne leurs avantages et leurs inconvénients.

⁹ <https://www.expotechusa.com/Catalogs/Entech/Products/FORMAL2.PDF>

3. MÉTHODES AUTOMATIQUES

3.1. Analyseurs automatiques transportables

Pour les mesures avec une grande résolution temporelle (< 1 heure) des principaux COV dont notamment les BTEX, les analyseurs automatiques par chromatographie en phase gazeuse sont souvent utilisés sur le terrain. Les appareils commerciaux comprennent au minimum un dispositif d'aspiration et de pré-concentration des COV, suivi d'au moins une colonne chromatographique et d'un ou deux systèmes de détection, par ionisation de flamme (FID) ou photo-ionisation (PID), plus rarement par spectrométrie de masse.

Ce type d'appareils peut être adapté pour inclure la détermination des concentrations en 1,3-butadiène. Cela peut impliquer la modification de la composition du piège de préconcentration et/ou de la colonne pour éviter les co-élutions sur ce composé dont la température d'ébullition est plus faible que celles des composés aromatiques généralement mesurés avec ce type d'appareil.

Le Tableau 4 ci-après présente une synthèse des caractéristiques et performances métrologiques atteintes pour plusieurs analyseurs automatiques commerciaux.

Tableau 4 : Caractéristiques et performances métrologiques d'analyseurs automatiques de COV disponibles commercialement

Constructeur / Distributeur	Modèle d'appareil	Détecteur	Résolution temporelle	Limite de détection	Références
Synspec Nereides	GC955-series (modèle 811 C2-C5 + modèle 611 C6-C12) 2 Rack 19" 5U	Modèle 811 : FID Modèle 611 : PID	Cycle de 30 min	1,3-butadiène = 45 ng.m ⁻³ * Benzène = 32 ng.m ⁻³ *	Rapport EPA 2017* www.synspec.nl www.nereides.fr
Baseline / E.P.A. (Environnement Process & Analyse)	Baseline Automated PAMS (CDS 9350 BL) + Series 9100 online 2 Rack 19" 3U	C2-C5 : FID COV « lourds » : PID	Cycle de 30 min	1,3-butadiène = 67 ng.m ⁻³ * Benzène = 287 ng.m ⁻³ *	Rapport EPA 2017* www.baseline-mocon.com www.epanalyse.com
Chromatotec	AirmOzone : AirmoVOC C2-C6 + AirmoVOC C6-C12 2 Rack 19" 4U	FID	Cycle de 20 ou 30 min	1,3-butadiène = 135 ng.m ⁻³ * Benzène = 160 ng.m ⁻³ *	Rapport EPA 2017* www.chromatotec.com
Environnement SA	VOC 72M (existe en version upgradé 1,3-butadiène) ^a 1 Rack 19" 3U	PID	Cycle de 10 à 30 min	Benzène < 48 ng.m ⁻³	www.envea.global
AMA Instruments / Ecomesure	GC 5000 B BTX 1 Rack 19" 6U	FID/PID	Cycle de 30 min	Benzène < 100 ng.m ⁻³ (FID) Benzène < 35 ng.m ⁻³ (PID)	www.ama-instruments.com www.ecomesure.com

(a) Données issues d'échange avec le constructeur – (*) Données issues de EPA, 2017

3.2. Analyseurs automatiques « de laboratoire »

Le 1,3-butadiène peut également être mesuré par une chaîne analytique couplant une unité de préconcentration, un chromatographe en phase gazeuse et un détecteur à ionisation de flamme (FID) et/ou un spectromètre de masse (voir Figure 6). Ce type de chaîne analytique est identique à celles mises en œuvre au niveau européen pour la surveillance en continu des COV précurseurs d'ozone (espèces spécifiées en Annexe 10 de la Directive 2008/50/CE).



Figure 6 : Exemple de chaîne d'analyse de COV on-line Perkin-Elmer (IMT Lille Douai, CERI EE) incluant un module de préconcentration par effet Peltier sur adsorbant solide (à gauche), une ligne de transfert chauffée et un chromatographe en phase gazeuse (à droite)

Cette méthode de mesure se déroule selon 3 étapes qui sont décrites plus en détails dans les 3 paragraphes suivants.

- 1. Echantillonnage sur le piège de l'unité de préconcentration

L'objectif de cette étape est de concentrer les COV à mesurer sur un piège contenant une masse faible (quelques dizaines de mg) d'un adsorbant adapté. Pour la mesure du 1,3-butadiène, le piégeage se fait généralement sur un adsorbant maintenu à une température sub-ambiante, entre -35°C et -20°C par un élément Peltier. Le débit d'échantillonnage est contrôlé soit directement par l'unité de préconcentration ou par l'intermédiaire d'une pompe et d'un système de régulation externe. Le volume prélevé peut varier typiquement de 600 mL à 1 L.

L'air prélevé contenant naturellement de l'eau, il est important de placer un dispositif desséchant comme par exemple une membrane Nafion ou un piège froid avant le piège de préconcentration et ce afin d'éviter la formation de cristaux de glace susceptibles de venir gêner la désorption des COV piégés, d'endommager le piège de préconcentration et de gêner la séparation chromatographique.

Le piège est ensuite chauffé très rapidement pour atteindre une température supérieure à 300°C (température à optimiser selon le type d'adsorbants utilisé) afin de désorber les espèces piégées avant de les envoyer vers le chromatographe selon un mode d'injection flash pour permettre une bonne qualité de la séparation chromatographique. Pour améliorer la séparation chromatographique et ne pas saturer le détecteur, il peut être fait recours au mode « split » au moment de la thermodésorption.

Le Tableau 5 présente une synthèse des différentes unités et modalités d'échantillonnage et de préconcentration utilisées par des laboratoires européens impliqués dans la surveillance de COV, dont le 1,3-butadiène, pour les réseaux EMEP/Actris.

Tableau 5 : Modalités de préconcentration utilisées pour la mesure du 1,3-butadiène par différents organismes impliqués dans les réseaux EMEP/Actris

Site de mesure	Système de préconcentration	Volume air	Pré-concentrateur (type et températures de piégeage / désorption)	Moyen de séchage de l'échantillon
Paris (Airparif) et Strasbourg (Atmo Grand-Est) (France) ¹⁰	Perkin Elmer	0,6 L	Piège double lits : Carbopack B/Carbosieve SIII - T=-30°C T _{désorption} = 300°C	Membrane Nafion
MTC Monte Cimone (Italy) ¹¹	Unity 2, Markes International	1 L	Piège triple lits : Carbograph/Carosieve SIII/Carboxen 1003 - T = -30°C T _{désorption} = 310°C	Membrane Nafion
CVAO Cape Verde (2018) ¹⁰	Unité de thermodesorption, Markes International	0,7 L	Piège commercial « ozone precursor trap » (Markes international) - T = -30°C T _{désorption} = 300°C	Selon 2 étapes : 1. Avant échantillonnage par piège froid en verre (-30°C) 2. Après échantillonnage par effet Sterling (-40 °C)
CVAO Cape Verde (2017) ¹⁰	OPTIC, Ai Qualitek	1 L	Piège double lits : Carboxen 1000/Carbotrap B - T=-20°C T _{désorption} = 350°C	Piège froid en verre (-30°C)
Hohenpeißenberg (Allemagne) ¹⁰	Système « fait-maison »	0,75 L	Billes de verre dans tube 1/8'' en acier inoxydable + refroidissement à -185°C (N ₂ liquide) T _{désorption} = 300°C	Piège froid constitué par un serpentin 1/8'' en Silcosteel® (-40°C)
Rigi (Suisse) ¹⁰	Piège triple adsorbants maintenu à -44°C	1 L	Piège triple lits : Carbograph/Carosieve SIII/Carboxen 1003 - T=-44°C T _{désorption} = 235°C	Membrane Nafion
Auchencorth (RU) ¹⁰	Système TurboMatrix, PerkinElmer	0,6 L	Piège double lits : Carbosorb B Carbosieve SIII - T=-30°C T _{désorption} = 320°C	Membrane Nafion
Harwell (UK) ¹⁰	Système TurboMatrix, PerkinElmer	0,6 L	Piège double lits : Carbosorb B Carbosieve SIII - T=-30°C T _{désorption} = 320°C	Membrane Nafion

¹⁰ Données issues des AASQA Airparif et Atmo Grand-Est (Waked et al., 2016)

¹¹ Données issues des réseaux EMEP/Actris (EBAS, <http://ebas.nilu.no/>)

- 2. Séparation par chromatographie en phase gazeuse

Pour les mesures réalisées en air ambiant, la séparation chromatographique est le plus souvent assurée par un système bidimensionnel de colonnes capillaires équipé d'un dispositif de commutation (vanne 3 voies). La première colonne, de type apolaire (ex. : CP Sil 5CB, 50 m x 0,25 mm x 1 µm), est utilisée pour la séparation des COV comprenant de 6 à 10 atomes de carbone. La seconde colonne, de type polaire (ex. : PLOT Al₂O₃ /Na₂SO₄, 50 m x 0,32 mm x 5 µm), est destinée à la séparation des COV légers comportant de 2 à 5 atomes de carbone. Chaque colonne dispose de son propre détecteur.

Dans un premier temps, l'échantillon est élué à travers la première colonne. Les composés légers, y sont très peu retenus et sont dirigés vers la seconde colonne relié à un détecteur. Dans un second temps, il y a commutation de la vanne 3 voies qui permet aux composés élués par la première colonne d'être dirigés vers le second détecteur.

Les systèmes chromatographiques avec une seule colonne sont utilisés plus généralement pour les analyses en laboratoire de prélèvements réalisés sur cartouches d'adsorbant (voir § 2). Dans ce cas, pour s'affranchir des interférences, c'est majoritairement un détecteur par spectrométrie de masse, en mode ion spécifique qui est utilisé (Gallego et al., 2018 ; Vallecillos et al., 2019).

- 3. Détection

a. par ionisation de flamme (FID)

Les composés élués pénètrent dans une flamme, constituée d'air et d'hydrogène, afin d'être ionisés puis récoltés par deux électrodes formant ainsi un courant électrique qui sera proportionnel à la masse du composé analysé.

Cette méthode d'analyse permet d'effectuer une mesure par heure de manière générale. Cela correspond à un prélèvement de 30 min suivi d'une phase d'analyse de 45 min au cours de laquelle démarre le prélèvement suivant.

b. par spectromètre de masse (SM)

Les composés élués sont ionisés par impact avec des électrons émis par un filament chauffé. Les ions moléculaires produits dans la source sont ensuite accélérés et focalisés vers le quadripôle où la séparation des ions va s'opérer. Seuls les ions de rapport masse sur charge (m/z) choisis traversent le filtre quadripolaire avant d'atteindre un multiplicateur d'électrons où ils seront détectés.

Deux modes d'utilisation sont possibles. Le premier consiste à réaliser un balayage sur une gamme de masse prédéterminée. Cette technique permet de recueillir des informations sur la structure des espèces présentes et la comparaison des spectres de masse obtenus avec ceux d'une base de données permet d'identification des composés. Néanmoins, il est à noter que plus on réalise un balayage de masse sur une gamme large, plus la sensibilité est réduite. Le second, appelé mode SIM (Single Ion Monitoring) permet d'analyser uniquement quelques masses ciblées comme par exemple la masse 54 dans le cas du 1,3-butadiène pour améliorer significativement le rapport signal sur bruit du chromatogramme et donc les limites de détection/quantification d'une espèce.

Afin de déterminer une méthode analytique optimale pour l'analyse d'un composé particulier dans l'air ambiant et qui permette de s'affranchir au mieux des interférences, il est nécessaire au préalable au déploiement de procéder à l'optimisation et à l'ajustement d'un ensemble de paramètres de la chaîne analytique dans son ensemble. L'Annexe 1 présente un exemple du synoptique d'une chaîne analytique TD-GC (2 colonnes) - 2 FID utilisée pour la séparation de 70 COV comprenant de 2 à 16 atomes de carbones, dont le 1,3-butadiène. Avec cette configuration, la limite de détection atteinte pour le 1,3-butadiène est de 40 ppt avec une incertitude élargie de 24,4% (Salameh, 2014).

Le Tableau 6 présente une synthèse des différentes unités et modalités de détection on-line utilisées par des laboratoires européens impliqués dans la surveillance de COV, dont le 1,3-butadiène, pour les réseaux EMEP/Actris.

Tableau 6 : Modalités de séparation chromatographique et de détection utilisées pour la mesure du 1,3-butadiène par différents organismes impliqués dans les réseaux EMEP/Actris

Site de Mesure	Système d'analyse (fournisseur)	Type d'injection	Colonne	Programmation du four	Type d'analyse	LD 1,3-butadiène et/ou benzène
Paris (Airparif) et Strasbourg (Atmo Grand-Est) (France) ¹²	Perkin Elmer		2 colonnes : CPSil-5CB (50m, C6-C9) + PLOT AL ₂ O ₃ /NaSO ₄ PLOT (50m, C2-C6)	45°C (10min) ; 7,5°C/min à 170°C ; 15°C/min à 200°C	FID/FID	Benzène = 0,17 µg/m ³ 1,3-butadiène = 0,24 µg/m ³
MTC Monte Cimone (Italy) ¹³	Agilent 6850-5975	Pas de split	1 colonne : J&W GASPRO 30 m *0,35 mm	49°C (6min) ; 9,5°C/min à 145°C pendant 2 min ; 10°C/min à 250°C pendant 20 min	MS mode SIM	Benzène = 0,05 ppt (2016)
CVAO Cape Verde (2017) ¹²	Agilent 6890N	-	2 colonnes : AL ₂ O ₃ PLOT + LOWOX	-	FID/FID	1,3-butadiène = 2,5 ppt
Hohenpeißenberg (Allemagne) ¹²	Varian 3800	Pas de split	1 colonne : Varian AL ₂ O ₃ /KCl PLOT (50m * 0,53 mm)	40°C pendant 2 min ; 4°C/min jusqu'à 72°C ; 6°C/min jusqu'à 200°C pendant 33,67 min	FID	1,3-butadiène = 5 ppt
Rigi (Suisse) ¹²	Agilent	Pas de split	1 colonne : Varian AL ₂ O ₃ /KCl PLOT (50m * 0,53 mm)	37°C pendant 11 min ; 6,5°C/min jusqu'à 180 °C ; 10°C/min jusqu'à 200°C pendant 9,5 min ; 50°C/min jusqu'à 210°C pendant 20 min	FID	-
Auchencorth (RU) ¹²	Perkin Elmer TurboMarix	Outlet Split (2mL/min) quand le piège est chauffé, Split ratio 1:1	2 colonnes : SGE BP-1 (50m*0,22 mm *1 µm), AL ₂ O ₃ /NaSO ₄ PLOT (50m * 0,32 mm)	2 colonnes : SGE BP-1 (50m*0,22 mm *1 µm), AL ₂ O ₃ /NaSO ₄ PLOT (50m * 0,32 mm)	FID/FID	-
Harwell (UK) ¹²	Perkin Elmer	Outlet Split (2mL/min) quand le piège est chauffé, Split ratio 1:1	2 colonnes : SGE BP-1 (50m*0,22 mm *1 µm), AL ₂ O ₃ /NaSO ₄ PLOT (50m * 0,32 mm)	2 colonnes : SGE BP-1 (50m*0,22 mm *1 µm), AL ₂ O ₃ /NaSO ₄ PLOT (50m * 0,32 mm)	FID/FID	-

¹² Données issues des AASQA Airparif et Atmo Grand-Est (Waked et al., 2016)

¹³ Données issues des réseaux EMEP/Actris (EBAS, <http://ebas.nilu.no/>)

3.3. Méthodes en développement

Dans ce paragraphe, sont décrites des techniques émergentes basées sur plusieurs principes de détection différents qui ont déjà été mises en œuvre pour la mesure de 1,3-butadiène.

3.3.1 Spectromètres de masse à ionisation chimique

Le PTR-MS (« Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry ») et le SIFT-MS (« Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry ») sont des techniques spectrométriques pouvant être utilisées pour l'analyse du 1,3-butadiène. Dans une dernière partie une comparaison des performances de ces deux systèmes ainsi que des exemples de leur utilisation pour la mesure du 1,3-butadiène dans l'air sont présentées.

3.3.1.1 PTR-MS

Le PTR-MS (voir Figure 7) est constitué d'une cellule électrochimique divisée en deux parties : une cathode creuse où un flux de vapeur d'eau subit une forte décharge électrique permettant de fractionner les molécules puis une chambre où ces fragments sont recombinaés pour former des ions H_3O^+ . Ces derniers sont ensuite envoyés en même temps que l'échantillon gazeux à analyser dans une chambre de réaction à l'intérieur de laquelle les molécules ayant une meilleure affinité avec H_3O^+ que l'eau, sont protonées. La détection et la caractérisation sont ensuite réalisées par spectrométrie de masse à temps de vol (PTR-ToF-MS) ou quadripolaire (PTR-QMS). Dans le cas du 1,3-butadiène, l'ionisation chimique par H_3O^+ produira l'ion moléculaire $C_4H_7^+$ de rapport $m/z = 55,054$ uma ($H_3O^+ + C_4H_6 \rightarrow C_4H_7^+ + H_2O$). Il s'agit de la même valeur que celle obtenue par un ion mineur généré au niveau de la chambre d'ionisation mais toujours présent lors de l'ionisation à savoir $H_3O^+(H_2O)_2$ ce qui constitue une interférence non négligeable sur la mesure.

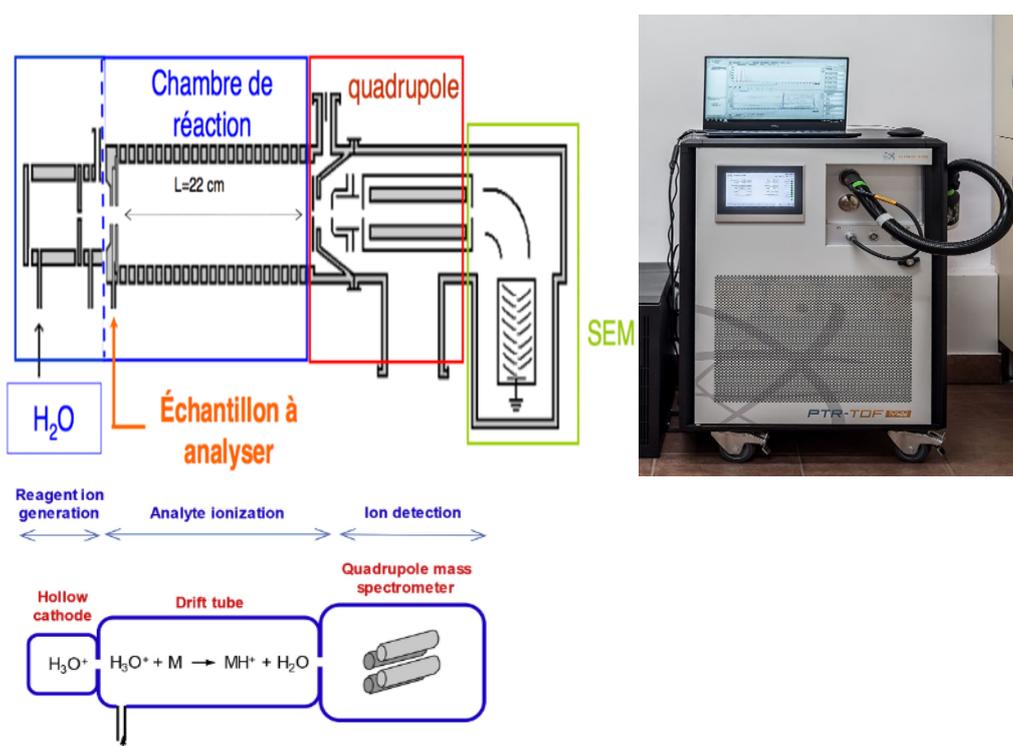


Figure 7 : PTR-MS. A gauche : Schéma de principe. A droite : Exemple de système, Ionicon

Aussi, des versions plus récentes du PTR-MS, disposant de l'option SRI (« Selective Reagent Ionization »), permettent de produire d'autres ions pour l'ionisation chimique : NO^+ , O_2^+ , NH_4^+ , Kr^+ et Xe^+ et ainsi de séparer plus facilement les composés de mêmes rapports m/z par ionisation H_3O^+ ou de détecter de nouvelles espèces. Un exemple d'application est donné sur la Figure 8 pour un mélange éthylène/acétone/propanal.

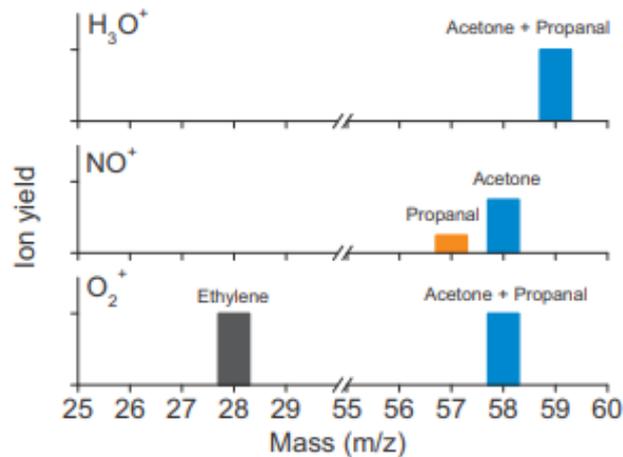


Figure 8 : Spectre de masse obtenu en PTR-MS pour un mélange éthylène, acétone, propanal selon 3 voies d'ionisation chimiques différentes : H_3O^+ , NO^+ , O_2^+ (Ionicon)

L'utilisation de l'ion NO^+ permet ainsi de détecter le 1,3-butadiène au rapport $m/z = 54,047$ uma ($\text{NO}^+ + \text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6^+ + \text{NO}$) et donc d'éliminer l'interférence principale précitée (Knighton *et al.*, 2009).

3.3.1.2 SIFT-MS

A la différence du PTR-MS, le SIFT-MS (voir Figure 9) dispose en simultanée de 3 ions différents pour l'ionisation chimique à savoir H_3O^+ , NO^+ et O_2^+ . Ces ions sont produits sous l'action d'un plasma micro-onde sur un mélange de vapeur d'eau et d'air ambiant. Un premier quadripôle permet de sélectionner l'ion ou les ions choisis selon le gaz à analyser avant d'être dirigés vers le tube d'échantillonnage où se produira la réaction avec l'analyte. Un second quadripôle est utilisé pour sélectionner les fragments à analyser par spectrométrie de masse. Pour le 1,3-butadiène, l'ionisation chimique est effectuée par les ions NO^+ et O_2^+ qui produira l'ion moléculaire de rapport $m/z = 54,047$ uma.

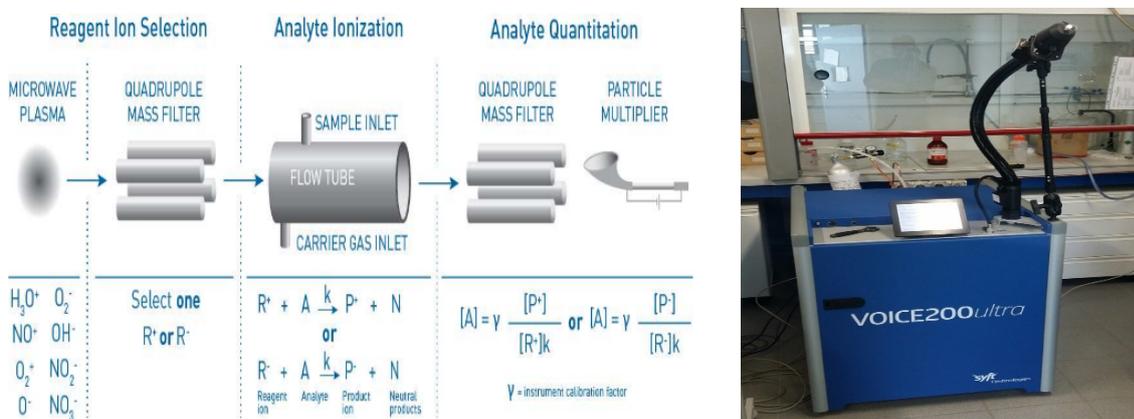


Figure 9 : SIFT-MS. A gauche : schéma de principe. A droite : Exemple de système (Syft)

3.3.1.3 Comparaison PTR-MS - SIFT-MS

Le Tableau 7 présente une comparaison des principales caractéristiques des systèmes PTR-MS et SIFT-MS et le Tableau 8 une synthèse des études réalisées avec ces technologies pour des mesures de 1,3-butadiène dans l'air.

Tableau 7 : Comparaison des caractéristiques principales du PTR-MS et du SIFT-MS (Données constructeurs)

	PTR-ToF-MS 1000*	SIFT-MS Voice200
Espèces chimiques visées	COV 1 – 10000 amu ¹	COV et gaz inorganiques 10 – 400 amu ¹
Gamme de linéarité	1 ppt - 1 ppm	0,5 ppt - 50 ppm
Limite de détection	< 10 ppt (60s pour m/z = 181) < 20 ppt (60s pour m/z = 79)	< ppt
Temps de réponse	< 100 ms	20 ms
Ions réactifs	H ₃ O ⁺ (NO ⁺ , O ₂ ⁺ , NH ₄ ⁺ , Kr ⁺ et Xe ⁺ en option)	H ₃ O ⁺ , NO ⁺ , O ₂ ⁺
Avantages	Echantillonnage direct, analyse instantanée (seconde), faible maintenance, robuste et mobile	
	Pas d'étalonnage	Distinction des composés aux masses moléculaires égales
Inconvénients	Coût élevé : de 150 k€ à 500k€, nécessite du personnel qualifié pour l'utilisation et le traitement des données	
	Distinction complexe des composés de même masse moléculaire (nécessite une grande résolution spectrale du détecteur de masse)	Etalonnage, perte de composés dans la chambre de réaction Pas de distinction des composés de même masse moléculaire (sauf si résolution spectrale meilleure que m/z=1 amu)

¹ Unified Atomic Mass Unit (unité de masse atomique)

*Le PTR-ToF-MS 1000 est l'appareil de base proposé par la société IONICON. Il existe d'autres modèles plus performants tels que le PTR-ToF-MS 1000 Ultra, 4000 et 6000 X2.

Tableau 8 : Exemples d'utilisation de spectromètre de masse à ionisation chimique pour la mesure du 1,3-butadiène dans l'air

Instrument utilisé	Environnement	Limite de détection	Référence Bibliographique
PTR-ToF-MS (Ionisation par NO ⁺)	Parking d'une zone industrielle (Billerica, USA)	45 pptv pour 1 s d'intégration	Knighton <i>et al.</i> , 2009
SIFT-MS Voice200 (Ionisation par NO ⁺)	Gaz étalon, Laboratoire	0,05 ppbv pour 10 s (LQ ¹ : 0,16 ppbv)	Langford <i>et al.</i> , 2013
SIFT-MS Voice 200 (Ionisation par NO ⁺ et O ₂ ⁺)	Zone Urbaine, Bâtiment SYFT Technologies (Christchurch, Nouvelle Zélande)	45 ppt pour 1 s	Prince <i>et al.</i> , 2010

¹ Limite de quantification

3.3.2 Spectroscopie laser

La spectroscopie d'absorption laser haute résolution fait partie des nouvelles techniques d'analyses d'espèces gazeuses qui commencent à émerger. En particulier, la spectroscopie d'absorption ro-vibrationnelle (rotationnelle-vibrationnelle) à haute résolution couplée à l'utilisation d'une source laser à cascade quantique (EC-QCL) et d'une cavité optique haute finesse (CRDS) permet la détection de molécules gazeuses dont le 1,3-butadiène (Figure 10).

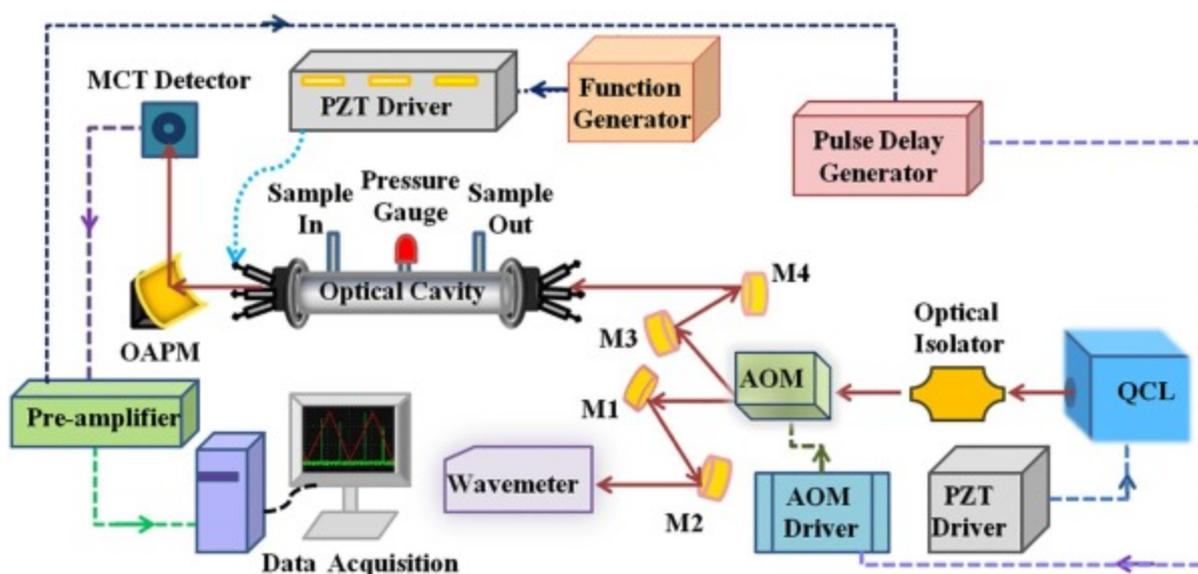


Figure 10 : Schéma d'illustration d'un dispositif expérimental adapté à la mesure d'absorption du 1,3-butadiène par CRDS dans le moyen infra-rouge (Maithani *et al.*, 2019) - QCL : Laser à cascade quantique, AOM : Modulateur acousto-optique, OAPM : Miroir parabolique hors d'axe, PZT : transducteur piézo-électrique, M1 à M4 : Miroirs de renvoi

Cette technique n'en est qu'au stade du développement en laboratoire mais une première étude sur le 1,3-butadiène menée dans l'infra-rouge moyen avec une longueur d'onde autour de 6,2 μm démontre le potentiel de cette technique d'analyse avec une limite de détection de 6,5 ppb sans interférence notable d'autres espèces atmosphériques telles que H_2O , CO_2 , CH_4 ou NO_2 (Figure 11 ; Maithani et al., 2019).

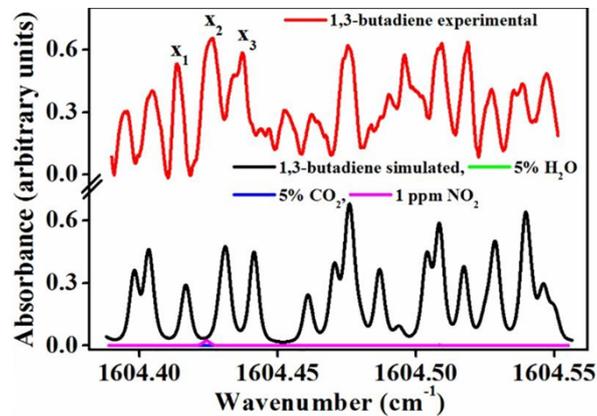


Figure 11 : Spectre haute résolution de la molécule de 1,3-butadiène (en rouge) et spectres simulés à partir d'une base de données pour différentes molécules (noir : 1,3-butadiène, rose : NO_2 , bleu : CO_2 , vert : H_2O) (Maithani et al., 2019)

4. COMPARAISON DES MÉTHODES DE MESURES DISPONIBLES

Les présents travaux du LCSQA ont permis de faire un état des lieux exhaustif des méthodologies de mesure applicables pour la surveillance de la qualité de l'air ambiant de ce polluant. Les méthodes identifiées permettent des mesures en différé (phase de prélèvement suivie d'une phase d'analyse en différée au laboratoire) ou en temps réels avec des limites de quantification de quelques $\mu\text{g.m}^{-3}$ à une centaine de $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Le Tableau 9 résume les principales caractéristiques techniques des principales méthodes disponibles pour la détermination des concentrations en 1,3-butadiène dans l'air ambiant.

Tableau 9 : Caractéristiques techniques des principales méthodes utilisées pour la détermination des concentrations en 1,3-butadiène dans l'air ambiant

	Méthodes	Résolution temporelle	Limite de détection / quantification
Mesures intégrées	Tube actif	Quelques heures à 7 jours (de 10 à 200 mL.min^{-1})	0,01 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (CG/SM)
	Canister	Jusqu'à 24h	0,1 à 1 $\mu\text{g.m}^{-3}$ par FID (aliquote de 500 mL) LQ \cong 0,01 $\mu\text{g.m}^{-3}$ par GC-MS (0,1-0,2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ par GC/FID)
	Tube passif radial	De 1 à 7 jours	LQ \cong 0,03 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour un prélèvement d'une semaine (Strandberg cité par manuel Radiello)
	Tube passif axial	Jusqu'à 7 jours voire 14 mais le débit de prélèvement est plus faible sur 14 jours que sur 7	LOD = 0,005 $\mu\text{g.m}^{-3}$ et LOQ = 0,01 $\mu\text{g.m}^{-3}$ avec une analyse par CG/SM pour des temps de prélèvement de 7 jours (Vallecillos et al., 2019)
Méthodes automatiques	Analyseur 19 "	Minimum quart horaire	< 0,1 $\mu\text{g.m}^{-3}$
	Chaîne d'analyse « online »	Semi-horaire ou horaire	< 0,01 $\mu\text{g.m}^{-3}$
	Méthodes spectrométriques : PTR-MS ou SIFT-MS	De quelques secondes à quelques minutes	< 0,1 $\mu\text{g.m}^{-3}$

Le Tableau 10 recense les principaux avantages et inconvénients des différentes méthodes et leur applicabilité aux différentes typologies et influences rencontrées.

Tableau 10 : Synthèse des avantages et inconvénients des différentes méthodes répertoriées pour la mesure du 1,3-butadiène dans l'air ambiant

	Méthode	Avantages	Inconvénients	Adapté au milieu
Méthodes intégrées par prélèvement avec analyse en différée	Tubes actifs (1 à 3 zones dont Carbopack X)	<ul style="list-style-type: none"> • Prélèvement simultané d'une large gamme de COV (si multi-adsorbants) • Possibilité de multiplier les points de prélèvement • Durée de prélèvement variable de quelques heures à plusieurs jours (débits variables entre 10 et 200 mL.min⁻¹) 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessité d'utiliser une pompe et un régulateur de débit • Besoin d'adapter le volume et les conditions de prélèvement au type de cartouche utilisé • Durée et conditions de conservation potentiellement contraignantes 	Toutes typologies et influences sauf rurale
	Canisters	<ul style="list-style-type: none"> • Possibilité de multiplier les points de prélèvement • Durée de prélèvement variable de 5 min à 24h par utilisation dispositif de contrôle du débit 	<ul style="list-style-type: none"> • Relativement encombrant et fragile • Durée de conservation ≈ 8 jours • Procédure de nettoyage/reconditionnement contraignante • LQ relativement élevée si analyse par CG/FID (0,1-0,2 µg.m⁻³) 	Site sous influence industrielle ou site urbain
	Tubes passifs (Carbopack X)	<ul style="list-style-type: none"> • Possibilité de multiplier les points de mesure • Dispositif léger et autonome (pas de pompe) • Bonne sensibilité, liée à la possibilité de prélèvement sur plusieurs jours 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessité de connaître le débit d'échantillonnage • Influence des conditions environnementales à évaluer (température, humidité) • Possible rétrodiffusion ou compétition d'adsorption (notamment pour les teneurs élevées ou lors de fluctuations brusques de concentration) 	Toutes typologies sauf rurale Exposition professionnelle
Méthodes automatiques on-line	On-line (analyseur rack 19")	<ul style="list-style-type: none"> • Analyse quart-horaire possible • Facilité de déploiement (transportable) • Compatibilité avec les postes centraux des stations de surveillance 	<ul style="list-style-type: none"> • Possibilité de coélution (colonne courte) • LQ peut être insuffisante en fonction du détecteur utilisé (< 100 ppt ou 0,2 µg/m³) • Nécessite alimentation en gaz vecteur • Installation en station climatisée 	Station fixe urbaine ou rurale
	On-line (chaîne TD/CG/MS ou FID)	<ul style="list-style-type: none"> • Analyse horaire • Mesure simultanée de plusieurs COV dont les précurseurs d'ozone (moyennant l'utilisation de 2 colonnes) • Sélectif • Faible limite de détection 	<ul style="list-style-type: none"> • Cher, encombrant et lourd • Nécessite alimentation en gaz vecteur et installation en station climatisée • Personnel compétent / chronophage • Installation fixe sur un site unique 	Station fixe urbaine ou rurale Suivi des précurseurs d'ozone

5. NIVEAUX DE CONCENTRATIONS MESURÉS EN 1,3-BUTADIÈNE DANS LA LITTÉRATURE

Les niveaux de concentrations en 1,3-butadiène dépendant de 3 paramètres principaux : les émissions, la dilution (transport vertical et horizontal) et la dégradation photochimique. Considérant ces 3 facteurs, les niveaux mesurés ces dix dernières années en fonction des typologies de sites (avec ou sans influence industrielle) dans l'air couvrent des gammes allant de quelques dizaines de ng.m^{-3} en zone rurale (Sauvage et al., 2009) jusqu'à plusieurs $\mu\text{g.m}^{-3}$ en zone industrielle (Detournay, 2011, Gallego et al., 2018).

La variation saisonnière est principalement gouvernée par la réactivité avec les principaux oxydants de l'atmosphère. Dans l'atmosphère, le 1,3-butadiène peut réagir avec les radicaux hydroxyles (OH), nitrates (NO_3), le chlore (Cl) ou l'ozone. En prenant en compte les concentrations moyennes de ces espèces et les constantes cinétiques de réaction respectives, c'est la réactivité avec les radicaux OH qui est la voie prépondérante. La durée de vie dans la troposphère est de 4 heures pour une concentration moyenne en radicaux OH de $10^6 \text{ molécules.cm}^{-3}$ (Atkinson, 1997).

5.1 En air ambiant

5.1.1 Revue à l'échelle internationale

L'agence américaine pour la prévention des expositions nocives (ATSDR) indique une concentration de $0,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ comme valeur moyenne annuelle dans l'air ambiant et en l'absence de source d'émissions avec des concentrations moyennes annuelles généralement comprises entre $0,1$ et $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en zones urbaines et périurbaines (<https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp28.pdf> ; sept. 2012). Le Tableau 11 présente un récapitulatif des études parues depuis 2010 et ayant relevées des concentrations de 1,3-butadiène dans l'air ambiant de plusieurs sites de mesures de différentes typologies et influences, situés en Europe et dans le monde.

Tableau 11 : Revue des études internationales sur les teneurs en 1,3-butadiène dans l'air ambiant (toutes typologies de stations de mesure)

Pays	Ville	Typologie et influence ¹	[1,3-butadiène] _{moy} (µg/m ³)	Méthode de mesure / échantillonnage	Durée d'échantillonnage	Période de mesure	Référence
US	85 villes	U / T ; PU / I	0,147 ± 0,103	Canister / GC-MS	24h	2013	USEPA, 2015
US	Houston	U / T ; PU / I	0,41 ± 0,53	Canister (1j/6) ou analyseur	24h	2008	Hendler et al., 2010
UK	3 villes	R ; U / T ; PU	0,03 ± 0,03	TD-GC-FID online	1h	2005-2007	Delgado-Saborit et al., 2011
Suède	Stockholm	U ; U / T	0,09 ± 0,04	GC-MS online	24h	2009	Yazar et al., 2011
Chine	Jinan	U / I	0,35 ± 1,196	Analyseur C ₂ -C ₁₂ (FID)	30 min	2010-2012	Liu et al., 2016
Chine	Tianjin	U	0,36 ± 0,63	TD-GC-MS	24h (5 jours)	2008	Zhou et al., 2011
Chine	Shanghai	U / T ; PU ; PU / I	0,35 ± 0,99	TD-GC-MS + canister	1h	2006-2010	Cai et al., 2010
Hong Kong	2 villes	U	0,065 ± 0,015	Canister (1j/14) / GC-MS	24h	2014	EPD, 2014
Inde	Delhi	U ; U / T ; U / I	118,25 ± 98,54	Sac Tedlar / GC-FID	3h	2014-2015	Kumar et al., 2017
Liban	Beyrouth	U	Été : 0,39±0,23 Hiver : 0,26±0,26	TD-GC-FID online	30 min	2011-2012	Salameh, 2014
Turquie	Istanbul	U	0,43±0,25	TD-GC-FID automatique	30 min	2014	Thera et al., 2019

¹U : site urbain, R : site rural, PU : site péri-urbain ; T : influence trafic, I : influence industrielle

Une importante variabilité spatiale des niveaux de 1,3-butadiène peut être observée. A une échelle mondiale, on observe une grande disparité entre les concentrations moyennes mesurées dans des pays différents, en fonction de la typologie des sources prépondérantes (niveaux d'industrialisation, réglementations en vigueur, taux et fréquence d'usage des véhicules à moteurs) ; mais aussi en fonction du climat ambiant, lequel influe directement sur les phénomènes de déplétion et de transport, ainsi que sur l'intensité de certaines émissions (par exemple, émissions liées au chauffage plus importantes en climat froid).

5.1.2 Cas particulier du Royaume-Uni

En Europe, le 1,3-butadiène a fait l'objet d'une surveillance réglementaire uniquement au Royaume-Uni. Ainsi, au début des années 2000, le réseau de surveillance du 1,3-butadiène comprenait 35 stations de mesure, dont 13 stations automatiques équipées d'analyseurs TD/GC on-line qui réalisaient des analyses horaires des COV précurseurs d'ozone, dont le 1,3-butadiène. Ce réseau de mesure était géré par le NPL pour le compte des autorités. Un panel d'experts indépendants sur les normes de qualité de l'air (EPAQS) avait émis une recommandation pour un objectif de qualité de l'air en 1,3-butadiène, en moyenne annuelle glissante, de 1 ppb soit $2,245 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Cette recommandation a été reprise dans la partie IV de l'Environment Act, 1995, à respecter en 2005, sous forme de National Air Quality Strategy (NAQS). Cet objectif a été atteint dans l'ensemble du Royaume-Uni à la date prévue.

Ensuite, les concentrations ont baissé sur l'ensemble des points de mesure à partir des années 2000, et aucun point n'a montré de dépassement de la valeur guide à partir de 2003. Le DEFRA a donc décidé de réduire le nombre de stations de surveillance du 1,3-butadiène, et plus largement, des hydrocarbures. Actuellement, le réseau automatique d'hydrocarbures ne comporte plus que 4 stations en Grande Bretagne. La moyenne annuelle la plus élevée en 1,3-butadiène relevée sur une de ces 4 stations en 2017 était de $0,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (DEFRA, 2018).

5.1.3 Revue à l'échelle française

Les niveaux mesurés ces dix dernières années en fonction des typologies de sites (avec ou sans influence industrielle) dans l'air couvrent des gammes allant de quelques dizaines de ng/m^3 en zone rurale (Sauvage et al., 2009) jusqu'à plusieurs $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans les zones urbaines et péri-urbaines sous influence industrielle (Detournay, 2011). En milieu urbain (hors influence industrielle), les teneurs moyennes sont comprises entre $0,12$ à $0,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Des données compilées par l'ANSES et issues de 44 campagnes de mesures réalisées sur des sites urbains et péri-urbains, par 6 AASQA et un laboratoire de recherche entre 2006 et 2016, ont abouti à une moyenne de $0,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Les données moyennes issues de l'observatoire MERA pour les deux stations rurales de Peyrusse Vieille et de La Tardière, pour l'année 2018, sont d'environ $0,04 \pm 0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ avec des valeurs maximales l'hiver de l'ordre de $0,04$ à $0,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Une comparaison des niveaux de concentration en 1,3-butadiène menée par Air Normand en 2015 (<http://www.atmonormandie.fr/Publications/Publications-telechargeables/Rapports-d-etudes/Suivi-du-1-3-butadiene-sous-les-vents-d-OMNOVA-Solutions>) a montré des concentrations moyennes annuelles en France comprises entre $0,11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Strasbourg en 2013) et $1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Feyzin en 2007) et des maxima horaires pouvant atteindre plusieurs dizaines de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ notamment à proximité de sites émetteurs (ex. : Feyzin en 2014).

De 2009 à 2011, Air PACA a évalué les concentrations annuelles en 1,3-butadiène dans deux secteurs de sa zone de surveillance : Berre l'Etang et Martigues Lavéra. Les concentrations annuelles observées sont, pour la plupart, comprises entre 0,5 et 0,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, à l'exception des sites de Berre Stade et Berre Port, qui présentent des concentrations de l'ordre de 2,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et témoignent de l'influence d'une source d'émission d'origine industrielle.

5.2 Autour de sites industriels

La revue de la littérature internationale sur les mesures de 1,3-butadiène sur et autour de sites industriels, de 1988 à 2018, donne les tendances suivantes :

- Le prélèvement sur tubes, actifs ou passifs, est souvent mis en œuvre en Europe, mais par une seule étude en Asie ; les études américaines, canadiennes et asiatiques sont basées uniquement sur la mise en œuvre de canisters et/ou d'analyseurs automatiques ;
- Le Texas, et en particulier la région de Houston, du fait de la présence de nombreuses raffineries et industries pétrochimiques, a fait l'objet d'une surveillance poussée depuis 1988. Compte-tenu de la baisse des niveaux de concentrations rencontrés de façon générale, le réseau a été allégé ces dernières années ;
- Les concentrations sont très variables. A proximité des sites (jusqu'en bordure), les niveaux ont pu atteindre voire dépasser les 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (voir en Tableau 12) ; de façon générale, les niveaux sont de plusieurs $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, ce qui justifie une surveillance de ces milieux en relation avec la VTR ;
- Aux USA, en Suède et en Catalogne, les niveaux de concentrations ont beaucoup baissé lorsque les études ont porté sur plusieurs années, comme cela avait été mis en évidence en Grande-Bretagne (DEFRA, 2018).

Tableau 12 : Etudes internationales sur le 1,3-butadiène à l'air ambiant sous influence industrielle

Pays	Région / site	Typologie	[1,3-butadiène] _{moy} (µg·m ⁻³)	Méthode de mesure / échantillonnage	Durée d'échantillonnage	Période de mesure	Référence
Espagne	Catalogne	Site pétrochimique	121 µg·m ⁻³ (2013) ; baisse depuis / < 1 - 125 selon proximité et sens du vent	Tubes actifs 3 zones, TD/GC/MS	24 h	2013-2016	Gallego et al., 2018
		Urbain/rural	n.d. (0,02) - 2,29 µg·m ⁻³		24 h		
		Site pétrochimique	Moyenne sur 9 jours : 6,6 µg·m ⁻³		24 h x 9		
		Site pétrochimique	Moyenne sur 9 jours : 0,9 +/- 0,2 µg·m ⁻³	Tubes passifs Radiello, TD/GC/MS	9 jours		
Suède	Stegnungsund 40 km N de Goteborg	Site pétrochimique	0,2 diminuant -> 0,07 et 0,1 -> 0,07 µg·m ⁻³ (2001 -> 2007) Fond : 0,06 µg·m ⁻³	On-line (GC/FID)	1 h	2001 - 2007	Axelsson et al., 2010
USA	Texas / Houston	24 stations de mesure en 2008 dans la région de Houston	0,06 à 2,4 µg·m ⁻³ en 2008 (baisse de 40 à 95 % depuis le démarrage des stations)	Canisters / on-line GC/FID -> GC/MS en 1998	24 h tous les 6 jours / 1 h	1988-2008	Hendler et al., 2010
USA	Texas / Houston	Industriel + urbain (région de Houston)	Evolution : 1988 : 10 µg·m ⁻³ / 1990 : 1,9 µg·m ⁻³ / 2016 : 0,18 µg·m ⁻³ / 2018 : 0,36 µg·m ⁻³	Canisters GC/MS	24 h tous les 6 jours / 1 h	1988-2018	HRM aecom, 2019
Canada	Nouvelle Ecosse	Papeterie Kraft	1,3-BD : 0 (ND) à 0,1 µg·m ⁻³ (moyenne env. 0,01 µg·m ⁻³)	Canisters, GC/MS	24 h tous les 6 jours	2006 - 2013	Hoffman et al., 2017
Canada	Alberta	Large zone industrielle (580 km ² , 40 sites)	ND à plus de 60 mg·m ⁻³ ; fond = 0,02 µg·m ⁻³	Canisters, 5 GC pour différents COV	Environ 1 min	Août 2010	Simpson et al., 2013
Thaïlande	Map Ta Put	Zone industrielle : raffineries, pétrochimie etc.	< LQ - 2,90 µg·m ⁻³	Canisters, préconcentration/GC/MS	24 h 1 fois par mois (12 sur l'année)	Sept 2007 - sept 2008	Thepanondh et al., 2011
Chine	Delta du Yang Tsé	Site pétrochimique + chimie de base + chimie du chlore	COV totaux : 33 à 3817 µg·m ⁻³ selon le site de prélèvement ; 1,3-BD pas détaillé	Canisters, GC/ FID + MS	10 à 15 min	Non précisé	Mo et al., 2015
Taiwan	Mailiao	Sites pétrochimiques	Moyenne sur 90 analyses = 14,3 µg·m ⁻³	Canisters, préconcentration/GC/MS	6 h 1 fois par mois	Mesures après un incendie survenu en mai 2011	Chang et al., 2016
			Moyenne sur 74 analyses : 18,2 µg·m ⁻³	Tubes actifs, TD/GC/FID	6 h 1 fois par mois		

6. RÉFÉRENCES

- ANSES (2018). "Polluants « émergents » dans l'air ambiant : Identification, catégorisation et hiérarchisation de polluants actuellement non réglementés pour la surveillance de la qualité de l'air", Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective, 278 p.
- Atkinson R. (1997). "Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 215-290.
- Axelsson G., Barregard L., Holmberg E., Sallsten G. (2010). "Cancer incidence in a petrochemical industry area in Sweden", *Sci. Total Environ.*, **408**, 4482-4487.
- Bunch A. (2012). "Long-term trends in ambient 1,3-butadiene in Houston, Tx". US National Air Quality Conference – ambient air monitoring (Denver, Colorado, 14-17 May) : <https://www.epa.gov/amtic/national-air-quality-conference-ambient-air-monitoring-2012-presentations>
- Cai C.-J., Geng F.-H., Tie X.-X., Yu Q., Peng L., Zhou G.-Q. (2010). "Characteristics of ambient volatile organic compounds (VOCs) measured in Shanghai, China", *Sensors*, **10**, 7843–7862.
- Chang C.P., Lin T.C., Lin Y.W., Hua Y.C., Chu W.M., Lin T.Y., Lin Y.W., Wu J.D. (2016). "Comparison between thermal desorption tubes and stainless steel canisters used for measuring volatile organic compounds in petrochemical factories", *Ann. Occup. Hyg.*, **60**, 348-60.
- DEFRA (2018). "Air pollution in the UK 2017", https://uk-air.defra.gov.uk/library/annualreport/viewonline?year=2017_issue_1#report_pdf
- Delgado-Saborit J.M., Aquilina N.J., Meddings C., Baker S., Harrison R.M. (2011). "Relationship of personal exposure to volatile organic compounds to home, work and fixed site outdoor concentrations", *Sci. Total Environ.*, **409**, 478-488.
- Detournay A. (2011). "Etude de COV oxygénés et biogéniques en milieu rural : du développement météorologique à l'évaluation de l'impact sur la chimie atmosphérique", thèse de doctorat, Université de Lille, 367 p.
- Dettmer K., Knobloch Th., Engewald W. (2000). "Stability of reactive low boiling hydrocarbons on carbon based adsorbents typically used for adsorptive enrichment and thermal desorption", *Fresenius J. Anal. Chem.*, **366**, 70-78.
- EPA (2017). "Gas Chromatograph (GC) evaluation study: Field deployment evaluation report", version du 28 février 2017, 84 p.
- EPD (2014). "A report on the results from the Air Quality Monitoring Network (AQMN)", 45 p.
- Gallego E., Roca F.J., Perales J.F., Gadea E. (2018). "Outdoor air 1,3-butadiene monitoring near a petrochemical industry (Tarragona region) and in several Catalan urban areas using active multi-sorbent bed tubes and analysis through TD-GC/MS", *Sci. Total Environ.*, **618**, 1440-1448.
- Helmig D., Greenberg J. (1995). "Artifact formation from the use of potassium iodide-based ozone traps during atmospheric sampling of trace organic gases", *J. High Resol. Chromatog.*, **18**, 15-18.
- Hendler A.H., Goodmanson Bunch A.T., Crow W.L. (2010). "Long-term trends in ambient air 1,3-butadiene levels in Houston, Texas", *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 7383-7390.
- Hoffman E., Guernsey J.R., Walker T.R., Kim J.S., Sherren K., Andreou P. (2017). "Pilot study investigating ambient air toxics emissions near a Canadian kraft pulp and paper facility in Pictou County, Nova Scotia", *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **24**, 20685-20698.

- HRM aecom (2019). "Houston air quality trends, 2018". <http://hrm.aecom.com/pdfs/Communications-brochure-20190405.pdf>.
- INERIS (2019). "Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : 1,3-butadiène", version du 28 juin 2019, 53 p.
- INRS (2018). "Fiche MetroPol M-424 : 1,3-butadiène", https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_424
- Kim Y.M., Harrad S., Harrison R.M. (1999). "An improved method for the determination of 1,3-butadiene in nonoccupational environments". *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 4342-4345.
- Knighton W.B., Fortner E.C., Herndon S.C., Wood E.C., Miake-Lye R.C. (2009). "Adaptation of a proton transfer reaction mass spectrometer instrument to employ NO⁺ as reagent ion for the detection of 1,3-butadiene in the ambient atmosphere", *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **23**, 3301-3308.
- Koppmann R., Johnen F.J., Khedim A., Rudolph J., Wedel A., Wiards B. (1995). "The influence of ozone on light non-methane hydrocarbons during cryogenic preconcentration", *J. Geophys. Res.*, **100**, 111138311391.
- Kumar R.P., Kumar Pandey A., Kumar R., Kashyap P., Kumar K. (2017). "Assessment of source profile of non methane hydrocarbon in the ambient air of metro city Delhi, India", *Curr. World Environ.*, **12**, 326-338.
- Langford V.S., Graves I., McEwan M.J. (2013). "Rapid monitoring of volatile organic compounds: a comparison between gas chromatography/mass spectrometry and selected ion flow tube mass spectrometry", *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **28**, 10-18.
- LCSQA (2003). "Assistance et formation du personnel des réseaux à la mesure des COV", <https://www.lcsqa.org/system/files/Etude3.pdf>.
- LCSQA (2014). "Guide méthodologique pour la surveillance du benzène dans l'air ambiant (version 2014)", https://www.lcsqa.org/system/files/lcsqa-guide_methodologique_benzene-2015_vf.pdf.
- Liu Z., Li N., Wang N. (2016). "Characterization and source identification of ambient VOCs in Jinan, China", *Air Qual. Atmos. Health*, **9**, 285-291.
- Maithani S., Maity A., Pradhan M. (2019). "High-resolution spectral analysis of hybrid A/B-type band of 1,3-butadiene at 6.2 μm using an EC-QCL coupled with cavity ring-down spectroscopy", *Chem. Phys.*, **522**, 123-128.
- Manuel Radiello (2017). <https://www.restek.com/pdfs/radiello-manual.pdf>.
- Martin N.A., Duckworth P., Henderson M.H., Swann N.R.W., Granshaw S.T., Lipscombe R.P., Goody B.A. (2005). "Measurements of environmental 1,3-butadiene with pumped and diffusive samplers using the sorbent Carbopack X", *Atmos. Env.*, **39**, 1069-1077.
- Mo Z., Shao M., Lu S., Qu H., Zhou M., Sun J., Gou B (2015). "Process-specific emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from petrochemical facilities in the Yangtze River Delta", China. *Sci Total Environ.*, **533**, 422-431.
- Modig L., Sunesson A.-L., Levin J.-O., Sundgren M., Hagenbjörk-Gustafsson A., Forsberg B. (2004). "Can NO₂ be used to indicate ambient and personal levels of benzene and 1,3-butadiene in air?", *J. Env. Monit.*, **6**, 957-962.
- OEHHA (2011). "Reference Exposure Levels for 1,3-Butadiene", <https://oehha.ca.gov/chemicals/13-butadiene>.

- Oliver K.D., Cousett T.A., Whitaker D.A., Smith L.A., Mukerjee S., Stallings C., Thoma E.D., Alston L., Colon M., Wu T., Henkle S. (2017). "Sample integrity evaluation and EPA method 325B interlaboratory comparison for select volatile organic compounds collected diffusively on Carbo-pack X sorbent tubes", *Atmos. Environ.*, **163**, 99-106.
- Prince B.J., Milligan D.B., McEwan M.J. (2010). "Application of selected ion flow tube mass spectrometry to real-time atmospheric monitoring", *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **24**, 1763-1769.
- Sakurai K., Miyake Y., Amagai T. (2013). "Reliable passive-sampling method for determining outdoor 1,3-butadiene concentrations in air", *Atmos. Environ.*, **80**, 198-203.
- Salameh T. (2014). "Sources d'émission du carbone organique gazeux à Beyrouth", Thèse de doctorat, Université de Lille, 235 p.
- Sauvage S., Plaisance H., Locoge N., Wroblewski A., Coddeville P., Galloo J.C. (2009). "Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas", *Atmos. Environ.*, **43**, 2430-2441.
- Simpson I.J., Marrero J.E., Batterman S., Meinardi S., Barletta B., Blake D.R. (2013). "Air quality in the Industrial Heartland of Alberta, Canada and potential impacts on human health", *Atmos. Environ.*, **81**, 702-709.
- Strandberg B., Sunesson A.-L., Olsson K., Levin J.-O., Ljungqvist G., Sundgren M., Sällsten G., Barregard L. (2005). "Evaluation of two types of diffusive samplers and adsorbents for measuring 1,3-butadiene and benzene in air", *Atmos. Environ.*, **39**, 4101-4110.
- Strandberg B., Sunesson A.L., Sundgren M., Levin J.-O., Sällsten G., Barregard L. (2006). "Field evaluation of two diffusive samplers and two adsorbent media to determine 1,3-butadiene and benzene levels in air", *Atmos. Environ.*, **40**, 7686-7695.
- Strandberg B., Bergemalm-Rynell K., Sällsten G. (2014). "Evaluation of three types of passive samplers for measuring 1,3-butadiene and benzene at workplaces", *Environ. Sci. Process. Impacts*, **16**, 1008-1014.
- Thepanondh S., Varoonphan J., Sarutichart P., Makkasap T. (2011). "Airborne Volatile Organic Compounds and their potential health impact on the vicinity of petrochemical industrial complex", *Water Air Soil Pollut.*, **214**, 83-92.
- Thera B.T.P., Dominutti P., Özturk F., Salameh T., Sauvage S., Afif C., Cetin B., Gaimoz C., Keles M., Evan S., Borbon A. (2019). "Composition and variability of gaseous organic pollution in the port megacity of Istanbul: Source attribution, emission ratios, and inventory evaluation", *Atmos. Chem. and Phys.*, **19**, 15131-15156.
- Vallecillos L., Maceira A., Marcé R.M., Borrull F. (2018). "Evaluation of active sampling strategies for the determination of 1,3-butadiene in air", *Atmos. Environ.*, **176**, 21-29.
- Valecillos L., Espallargas E., Allo R., Marcé R. M., Borrull F. (2019). "Passive sampling of volatile organic compounds in industrial atmospheres: uptake rate determinations and application", *Sci. Total Environ.*, **666**, 235-244.
- Waked A., Sauvage S., Borbon A., Gauduin, J., Pallares, C., Vagnot, M.-P., Léonardis, T., Locoge, N. (2016). "Multi-year levels and trends of non-methane hydrocarbon concentrations observed in ambient air in France", *Atmos. Environ.*, **141**, 263-275.
- Yazar M., Bellander T., Merrit A-S. (2011). "Personal exposure to carcinogenic and toxic air pollutants in Stockholm, Sweden: A comparison over time", *Atmos. Environ.*, **45**, 2999-3004.
- Zhou J., You Y., Bai Z., Hu Y., Zhang J., Zhang N. (2011). "Health risk assessment of personal inhalation exposure to volatile organic compounds in Tianjin, China", *Sci. Total Environ.*, **409**, 452-459.

Zdanevitch I., Gonzalez-Flesca N. (2000). "Mise au point d'une méthode de prélèvement passif pour le dosage du 1,3-butadiène à l'air ambiant", LCSQA, Rapport d'étape.

Sitographie :

<http://www.inrs.fr/dms/inrs/Publication/EL2012-003-P2017-015-01/ns351.pdf>

https://uk-air.defra.gov.uk/assets/documents/reports/cat13/1611011540_2015_HC_Net_Report_Issue_1.pdf

<https://oehha.ca.gov/media/downloads/crn/appendixa.pdf>

<http://substances.ineris.fr/fr/substance/getDocument/2699>

<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-17r.pdf>

<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/pams/FINAL-AutoGC-Field-Evaluation-Report.pdf>

<https://www.synspec.nl/how-we-measure/synspec-gc955-series>

<https://www.ametekmocon.com/products/gaschromatographs/9100-gas-chromatograph>

<http://www.chromatotec.com/Surveillance,precurseurs,ozone,PAMS,56,substances,toxiques,avec,Airmozone-Article-2561-airmoGCArray-Product-46.html>

<https://www.envea.global/fr/>

http://www.ama-instruments.com/ama_online_en.php

https://aida.ineris.fr/consultation_document/863

<http://ebas.nilu.no>

<https://www.ionicon.com/product/ptr-ms/ptr-tofms-series/ptr-tof-1000>

<https://www.syft.com/sift-ms/>

<https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp28.pdf>

<http://www.atmonormandie.fr/Publications/Publications-telechargeables/Rapports-d-etudes/Suivi-du-1-3-butadiene-sous-les-vents-d-OMNOVA-Solutions>

<https://www.restek.com/pdfs/radiello-manual.pdf>

ANNEXE 1 : EXEMPLE DE CONFIGURATION ET PARAMÉTRAGE D'UNE CHAÎNE D'ANALYSE TD-GC-FID/FID UTILISÉE POUR LA MESURE
 « ON-LINE » DU 1,3-BUTADIÈNE (SALAMEH, 2014)

