

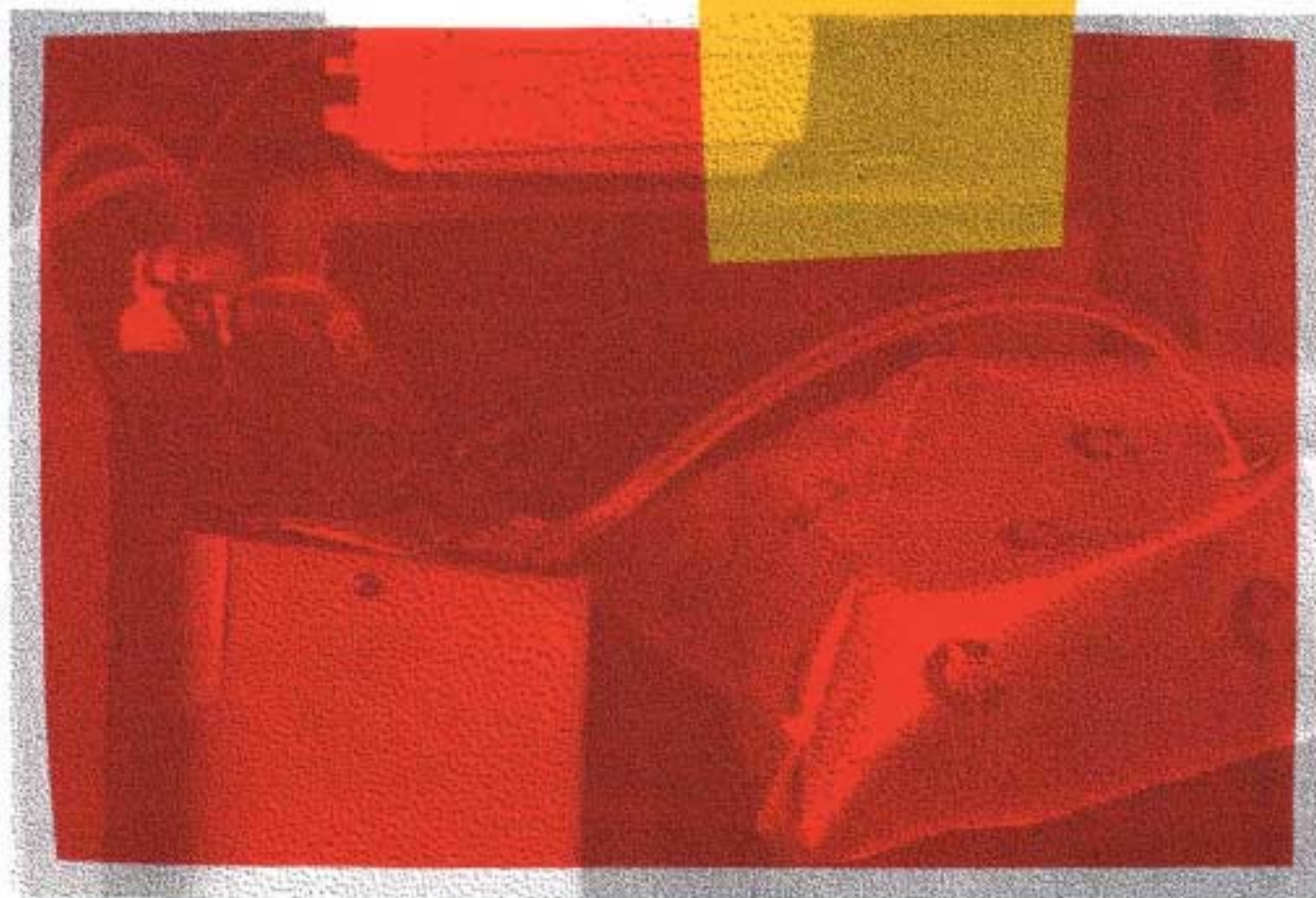
**Stabilité de mélanges de gaz  
dans des sacs d'échantillonnage**

Pierre Larivière  
Louis Gendreau  
Rlain Lajoie

# BILANS DE CONNAISSANCES

Septembre 1985 E-013

**RAPPORT**



**IRSST**  
Institut de recherche  
en santé et en sécurité  
du travail du Québec

## La recherche, pour mieux comprendre

L'Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (IRSST) est un organisme de recherche scientifique voué à l'identification et à l'élimination à la source des dangers professionnels, et à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes. Financé par la CSST, l'Institut réalise et finance, par subvention ou contrats, des recherches qui visent à réduire les coûts humains et financiers occasionnés par les accidents de travail et les maladies professionnelles.

Pour tout connaître de l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine *Prévention au travail*, publié conjointement par la CSST et l'Institut.

Les résultats des travaux de l'Institut sont présentés dans une série de publications, disponibles sur demande à la Direction des communications.

Il est possible de se procurer le catalogue des publications de l'Institut et de s'abonner à *Prévention au travail* en écrivant à l'adresse au bas de cette page.

### ATTENTION

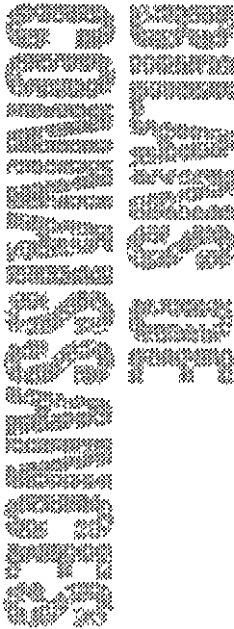
Cette version numérique vous est offerte à titre d'information seulement. Bien que tout ait été mis en œuvre pour préserver la qualité des documents lors du transfert numérique, il se peut que certains caractères aient été omis, altérés ou effacés. Les données contenues dans les tableaux et graphiques doivent être vérifiées à l'aide de la version papier avant utilisation.

Dépôt légal  
Bibliothèque nationale du Québec

IRSST - Direction des communications  
505, boul. de Maisonneuve Ouest  
Montréal (Québec)  
H3A 3C2  
Téléphone : (514) 288-1 551  
Télécopieur: (514) 288-7636  
Site internet : [www.irsst.qc.ca](http://www.irsst.qc.ca)  
© Institut de recherche en santé  
et en sécurité du travail du Québec,

# Stabilité de mélanges de gaz dans des sacs d'échantillonnage

Pierre Larivière, Louis Gendreau  
et Alain Lajoie, IRSST



**RAPPORT**

Responsable du projet: Pierre Larivière

Collaborateurs: Louis Gendreau  
Alain Lajoie

Les auteurs désirent remercier Ginette Gaudreau, Jocelyne Marion et Brigitte Roberge pour leur assistance technique dans cette étude, de même que Nicole Goyer et Jacques Allard pour la recherche bibliographique.

- I. Les notes et rapports scientifiques et techniques font état d'expériences et de travaux menés par les équipes ou les services de l'IRSST.
  
- II. Les "méthodes analytiques" et "techniques" sont celles mises au point ou retenues par l'IRSST pour l'exécution de ses différents mandats.

L'utilisation des données incluses dans ces notes et rapports ainsi que l'application de ces méthodes et techniques se feront aux seuls risques de l'utilisateur: l'IRSST se dégage de toute responsabilité relative aux erreurs ou aux dommages qui découleraient de telle utilisation ou telle application.

<u>Table des matières</u>	Page
Sommaire .....	5
Introduction .....	7
1. Revue de la littérature .....	9
2. Partie expérimentale .....	10
2.1 Protocole .....	10
2.1.1 Stabilité des mélanges de gaz .....	10
2.1.2 Effet de la température .....	11
2.1.3 Contamination des sacs d'échantillonnage .....	12
2.2 Préparation des échantillons gazeux et des sacs .....	12
2.3 Analyse des échantillons gazeux .....	13
3. Résultats et discussion .....	16
3.1 Stabilité des mélanges de gaz .....	16
3.2 Effet de la température .....	26
3.3 Contamination des sacs d'échantillonnage .....	27
4. Conclusion .....	29
5. Références .....	30
6. Bibliographie .....	32

Liste des tableaux et des figures

	<u>Page</u>
Tableau 1 Caractéristiques des sacs utilisés .....	11
Tableau 2 Mélanges de gaz .....	13
Tableau 3 Conditions d'analyse pour la chromatographie en phase gazeuse .....	14
Tableau 4 Conditions d'analyse pour la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.....	15
Tableau 5 Stabilité des mélanges de gaz dans le sac aluminé .....	18
Tableau 6 Stabilité des mélanges de gaz dans le sac Saran <sup>md</sup> .....	19
Tableau 7 Stabilité des mélanges de gaz dans le sac Tedlar <sup>md</sup> (0,05mm) .....	20
Tableau 8 Stabilité des mélanges de gaz dans le sac Tedlar <sup>md</sup> (0,10mm) .....	21
Tableau 9 Stabilité des mélanges de gaz dans le sac Teflon <sup>md</sup> .....	22
Tableau 10 Stabilité des mélanges de gaz dans les sacs témoins .....	23
Tableau 11 Effet de la température sur la stabilité des gaz .....	26
Tableau 12 Hydrocarbures totaux dans différents sacs d'échantillonnage .....	28
Page	
Figure 1 Stabilité de l'oxygène et de l'anhydride carbonique en fonction du temps .....	24
Figure 2 Stabilité de l'oxyde de carbone, du méthane et du butane en fonction du temps .....	25

Sommaire

La stabilité de divers mélanges de gaz dans des sacs conçus pour l'échantillonnage a été vérifiée pour une période allant jusqu'à 29 jours. Le sac aluminé de la compagnie Calibrated Instruments Inc. s'est avéré très efficace à conserver l'anhydride carbonique, l'oxygène et l'oxyde de carbone. Le sac Tedlar dans ses deux formats d'épaisseur a lui aussi été très efficace pour la conservation de l'oxyde de carbone et presque autant pour l'anhydride carbonique. Ils ont permis de retrouver la concentration de départ du gaz analysé. De plus, les sacs munis de valve de type Roberts se sont révélés les plus pratiques au point de vue de la manipulation pour l'échantillonnage et l'analyse. La contamination des sacs par des hydrocarbures provenant de la matrice du sac remet en question la détermination des hydrocarbures totaux dans l'air par chromatographie en phase gazeuse exprimée en équivalent de méthane. Les échantillons de gaz entreposés dans des sacs à basse température entre le prélèvement et l'analyse n'ont pas été affectés par la variation de température.

### Introduction

Cette étude de stabilité des mélanges de gaz dans différents sacs d'échantillonnage fait partie d'un programme de contrôle de qualité visant à vérifier certains paramètres et outils utilisés en hygiène industrielle lors d'un programme de surveillance de l'environnement des travailleurs.

Selon la stratégie d'intervention, divers outils sont mis à la disposition des responsables de la surveillance environnementale. L'utilisation de tubes indicateurs pour la détermination des mélanges gazeux permet d'obtenir facilement et rapidement des données et d'identifier certaines zones de contamination. Cependant, cette technique est sensible à certaines interférences gazeuses et conditions du milieu telles la température et l'humidité.

Des instruments à lecture directe sont également utilisés pour effectuer un "monitoring" en continu de la concentration de différents gaz dans le milieu. Différents instruments utilisant divers principes de détection tels la spectroscopie infrarouge non dispersive (1), les piles électrochimiques (2) et la combustion catalytique (3) sont commercialisés actuellement. Cependant, ces instruments quoique fort utiles, sont coûteux et nécessitent un entretien et des étalonnages constants en plus d'être sensibles à certaines interférences gazeuses et conditions du milieu.

Dans les cas à implication légale, tant pour le refus de travail et l'inspection de conformité que pour la technique de référence utilisée lors de la détermination des constituants gazeux, l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse avec détecteurs appropriés est répandue(4). Les échantillons d'air à analyser doivent être prélevés dans des contenants facilement utilisables qui permettent la conservation des échantillons entre le moment du prélèvement et celui de l'analyse.

Il est donc essentiel pour les raisons énumérées auparavant de vérifier, dans le cadre de la validation de la technique analytique, la conservation de différents gaz dans les principaux types de sacs d'échantillonnage disponibles à l'heure actuelle.

## 1. Revue de la littérature

Les sacs d'échantillonnage sont utilisés depuis plusieurs années et on retrouve plusieurs articles dans la littérature traitant de l'échantillonnage et de l'analyse des gaz. Cette revue de la littérature a servi à identifier les facteurs importants à considérer lors de la validation d'une méthode d'échantillonnage d'un gaz avec un sac donné.

Déjà en 1959, Baker et Doerr (5) avaient mené une étude sur les possibilités d'utilisation de sacs d'échantillonnage en plastique pour l'échantillonnage de certains gaz. Altshuller (6) a utilisé des sacs de plastique de marque "Scotchpak" et "Mylar" pour déterminer la stabilité de mélanges de substances comme l'acroléine, le formaldéhyde, l'ozone pour une période de 24 heures. Conner et Nader (7) en 1964, ont proposé l'utilisation de sacs pour l'échantillonnage du bioxyde de soufre et du bioxyde d'azote. Tous les contaminants ne peuvent être échantillonnés et remisés dans des sacs de plastique. Wilson et Buchberg (8) ont constaté que le bioxyde d'azote à une concentration de 1 ppm demeurait stable dans un sac de "Kel-F" pendant 120 heures, alors que l'on observait des pertes importantes dans un sac de polyéthylène après 5 heures.

Les sacs sont fabriqués de différents matériaux polymérisés et sont disponibles en différents volumes. Les matériaux les plus utilisés sont les polyesters saturés (ex. Mylar) et les polymères fluorés (ex. Teflon) (9). Le matériel de fabrication des sacs varie généralement de 0,05 mm à 0,13 mm d'épaisseur (10). Le polymère peut également être laminé avec un autre matériel comme l'aluminium. Selon Lodge (11), cette couche supplémentaire vient sceller les pores et rend les parois du sac moins perméables aux gaz. Les pertes ou diminutions de volume dans les sacs d'échantillonnage peuvent être reliées aux types de sac (matériel de fabrication), à la nature du contaminant (12), au volume d'échantillonnage (7), à l'humidité relative (5) et aux phénomènes de diffusion à travers les parois et d'adsorption sur les parois (4). Les sacs d'échantillonnage peuvent même faire l'objet d'une contamination de par leur composition chimique (13). Il est possible de diminuer dans certains cas, les effets d'adsorption en conditionnant le sac (14). Pour qu'une substance puisse être échantillonnée et/ou conservée dans un sac, des essais de validation doivent être entre-

pris. Si certains doutes persistent, les mélanges doivent être conservés pour une période de temps déterminée et analysés pour déterminer les pertes. La généralisation est dangereuse et les données sont nécessaires pour chaque échantillon, dans chaque sorte de sac et pour chaque matrice constituante puisqu'il n'y a aucun contenant qui peut prévoir ou éliminer les réactions entre substances.

## 2. Partie expérimentale

### 2.1 Protocole

#### 2.1.1 Stabilité des mélanges de gaz

La stabilité des mélanges de gaz dans des sacs d'échantillonnage a été vérifiée en fonction du temps d'entreposage et de la composition du sac. Chaque sac a été rempli d'un mélange gazeux de concentration connue, puis analysé à intervalles réguliers pour une période allant jusqu'à 29 jours. Pour chaque concentration étudiée en fonction du temps, la méthode des moindres carrés a été utilisée pour calculer la pente de la droite et le coefficient de corrélation. Les gaz choisis font l'objet de demandes régulières de la part des intervenants de la CSST.

Les quatre types de sacs utilisés pour l'étude et décrits au tableau 1 sont le sac aluminé, le sac Saran, le sac Tedlar (disponible en deux formats d'épaisseur) et le sac Teflon, qui représentent les principaux matériaux actuellement.

Tableau 1: Caractéristiques des sacs utilisés

Sacs	Fabricant	Composition chimique	Épaisseur (mm)	Volume (litres)	Dimensions (cm)	Valve (type)
Sac aluminé	Calibrated Instruments Inc.	5 couches (de l'intérieur vers l'extérieur): polyéthylène/polyamide/aluminium/polychlorure de vinylidène/polytéréphtalate de glycol	0,05	5	20 x 66	Nickel/laiton (Roberts)
Tedlar*	Du Pont de Nemours Comp.	Polyfluorure de vinylidène (PVF)	0,05	10	30 x 56	Nickel/laiton (Roberts)
Tedlar*	Du Pont de Nemours Comp.	Polyfluorure de vinylidène (PVF)	0,10	10	30 x 56	Nickel/laiton (Roberts)
Teflon*	Du Pont de Nemours Comp.	Tétrafluoroéthène-perfluoroprène (FEP)	0,13	10	18 x 18	Teflon avec septum**
Saran*	Dow Chemical Company	Polychlorure de vinylidène	0,05	12,9	30 x 61	Tube rigide avec septum**

\* Appellations commerciales (marque déposée)

\*\* Ces valves ont été modifiées afin de s'adapter à la valve d'injection sur le chromatographe.

Un groupe témoin de sacs a été intégré à l'étude afin de vérifier si la manipulation fréquente des sacs lors des analyses périodiques affectait la concentration initiale des mélanges de gaz. L'analyse des mélanges dans ces sacs a été effectuée au début et à la fin de l'étude.

### 2.1.2 Effet de la température

Au Québec, pour plus de quatre mois par année la température extérieure moyenne est égale ou inférieure à 0°C, ce qui signifie que les sacs de gaz qui

sont prélevés et acheminés au laboratoire après l'échantillonnage sont soumis à de basses températures d'entreposage pour des périodes pouvant aller jusqu'à 48 heures.

L'effet de la température sur la stabilité des mélanges de gaz a été vérifié sur 2 types de sacs: le sac aluminé et le sac de marque Tedlar. Les sacs ont été entreposés dans une chambre froide à une température de  $-20^{\circ}\text{C}$  pendant une période de 48 heures. Les mélanges de gaz ont été analysés après leur remplissage et après l'entreposage suite à une stabilisation de deux heures à la température de la pièce. Les gaz qui ont servi à l'étude sont l'anhydride carbonique, l'oxygène et l'oxyde de carbone.

### 2.1.3 Contamination des sacs

La contamination des sacs par des hydrocarbures aliphatiques provenant de la paroi des sacs a été vérifiée pour le sac aluminé et le sac de marque Tedlar.

Trois sacs de chaque fabricant ont été remplis avec de l'air zéro puis analysés par chromatographie en phase gazeuse (colonne vide). L'analyse s'est ensuite répétée après 29 jours pour un des échantillons de chaque fabricant de sac afin de suivre l'évolution de la contamination en fonction du temps.

Les hydrocarbures présents dans les sacs ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

## 2.2 Préparation des échantillons gazeux et des sacs

Les différents mélanges gazeux utilisés pour l'étude ont été préparés par une méthode manométrique (15,16) à partir d'un mélangeur automatique de marque Bi-M (Digital Static Gas Blender, modèle DSGB) et de cylindres de gaz purs. Les mélanges d'oxyde de carbone provenaient de cylindres de manufacturiers spécialisés. Les concentrations ont été choisies en fonction des normes en vigueur et/ou en fonction des résultats les plus rencontrés en industrie. On retrouve au tableau 2 les mélanges de gaz qui ont servi à l'étude de même que les concentrations utilisées.

Tous les sacs ont été rincés trois fois avec de l'azote puis une fois avec le mélange de gaz correspondant. Les sacs ont été remplis aux trois quarts de leur capacité et l'analyse du mélange a été effectuée le jour même afin d'en connaître la concentration initiale. Par la suite, les sacs ont été entreposés à température et pression ambiantes jusqu'à la prochaine analyse.

Tableau 2: Mélanges de gaz

Mélanges de gaz	Matrice	Concentration approximative
CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> : 0,05 0,50 et 2.00% O <sub>2</sub> : 0,10 et 21%
CO	Air	2,5 et 60 ppm
CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Air	55 ppm pour chaque constituant

### 2.3 Analyse des échantillons gazeux

L'analyse de la majorité des échantillons gazeux a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse (CPG). L'introduction de l'échantillon dans le chromatographe (Varian, Vista 6000) se faisait via une valve d'injection munie d'une boucle d'échantillonnage d'un (1) millilitre. Un détecteur à conductivité thermique (TCD) a été utilisé pour l'analyse de l'anhydride carbonique, de l'oxygène (17) et un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour l'analyse des hydrocarbures (18).

L'analyse de l'oxyde de carbone a été réalisée par un analyseur à spectrophotométrie infrarouge non dispersif de marque Dasibi (modèle 3003). La caractérisation des hydrocarbures aliphatiques provenant de la paroi des sacs a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Finnigan, série 4500). On retrouve aux tableaux 3 et 4 les conditions d'analyse pour les deux formes de chromatographies.

**Tableau 3: Conditions d'analyse pour la chromatographie en phase gazeuse**

<b>A) Conditions chromatographiques pour l'analyse de l'anhydride carbonique et de l'oxygène</b>	
Type de colonne:	Arrangement de 3 colonnes
	1° Colonne en acier inoxydable (0,9m x 2mm D.I.) contenant comme phase stationnaire du chromosorb 102,80/100 mesh
	2° Colonne en acier inoxydable (0,6m x 2mm D.I.) vide
	3° Colonne en acier inoxydable (1,8m x 2mm D.I.) contenant comme phase stationnaire du tamis moléculaire 13X, 30/60 mesh
Température de la colonne :	30°C
Débit de l'hélium :	18 mL/min
Température de l'injecteur:	50°C
Température du détecteur :	120°C
<b>B) Conditions chromatographiques pour l'analyse des hydrocarbures</b>	
Type de colonne:	Colonne en acier inoxydable (1,5m x 2mm D.I.) contenant comme phase stationnaire du chromosorb 102
Température de la colonne :	100°C
Débit de l'air zéro :	15 mL/min
Température de l'injecteur:	150°C
Température du détecteur :	175°C
<b>C) Conditions chromatographiques pour l'analyse des hydrocarbures volatils totaux (exprimés en ppm de méthane)</b>	
Type de colonne:	Colonne en acier inoxydable (0,3m x 2mm D.I.) vide
Température de la colonne :	150°C
Débit de l'air zéro :	30 mL/min
Température de l'injecteur:	125°C
Température du détecteur :	120°C

**Tableau 4: Conditions d'analyse pour la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse**

<b>Conditions chromatographiques</b>	
Type de colonne:	Silice fondue/SE-54 (30m x 0,25 mm D.I.)
Température initiale de la colonne:	60°C pendant 2 min
Taux de programmation	: 20°C/min
Température finale de la colonne	: 225°C pendant 10 min
Débit d'hélium	: 1 mL/min
Température de l'injecteur	: 210°C
<b>Conditions spectrométriques</b>	
Type d'ionisation	: Impact électronique
Energie des électrons	: 70eV
Température de la source	: 150°C
Température de l'analyseur:	60°C

La linéarité et la sensibilité des détecteurs utilisés en chromatographie et en spectrophotométrie ayant déjà été établies et vérifiées périodiquement, il n'est pas nécessaire de répéter quotidiennement les courbes d'étalonnage. Toutefois, puisque la réponse du détecteur peut varier sensiblement d'une journée à l'autre, il est nécessaire d'effectuer quotidiennement un étalonnage externe de l'instrument. Les mélanges de gaz utilisés pour l'étalonnage du chromatographe et de l'analyseur à spectrophotométrie infrarouge ont été comparés à des étalons primaires provenant du National Bureau of Standards (Washington, D.C.). L'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse pour l'identification des hydrocarbures n'a nécessité qu'un étalonnage externe de l'instrument. Pour chaque série de dix analyses, un étalon a été analysé afin de vérifier la réponse du détecteur.

Les coefficients de variation des résultats pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse et par spectrophotométrie infrarouge sont respectivement 0,07 et 0,01. Les valeurs tiennent compte de la variation du détecteur en fonction du temps et de la précision des mélanges étalons.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1 Stabilité des mélanges de gaz

La première partie de l'étude a été de vérifier la stabilité de mélanges de gaz dans différents sacs d'échantillonnage (Tableaux 5 à 10). Pour évaluer l'efficacité du sac à conserver la concentration initiale du gaz en fonction du temps, la pente de la droite et le coefficient de corrélation ont été utilisés.

La régression linéaire permet de trouver la droite la mieux ajustée à un ensemble de points et ainsi déterminer la meilleure relation ( $Y = Ax + B$ ) entre les deux variables. Ainsi pour une variation de la concentration du gaz dans le temps on observera une pente (A) différente de zéro (pente nulle pour aucune variation de concentration). Plus la concentration du mélange de gaz va varier, plus la pente en sera affectée.

Le coefficient de corrélation (r) a de plus été calculé afin de déterminer le degré d'ajustement des points de la droite calculée. Si la concentration du gaz augmente en fonction du temps, la pente et le coefficient de corrélation seront positifs. Ils seront négatifs si la concentration du gaz diminue.

Une des premières observations a été de constater que le sac Teflon<sup>md</sup> n'affichait pas des résultats très concluants (Tableau 9). Aucune des concentrations initiales de gaz n'a été retrouvée et ce autant dans le groupe témoin que dans le groupe expérimental. Une diminution ou augmentation si rapide de la concentration des gaz étudiés ne peut être causée par la diffusion des gazs au travers la paroi du sac. Cette perte très significative ne peut s'expliquer que par la modification apportée à la valve de ce sac afin de l'adapter à la valve d'injection du chromatographe et de l'analyseur à infrarouge. Cette modification a rendu la valve beaucoup moins étanche.

La valve du sac Saran<sup>md</sup> a due elle aussi être modifiée afin de l'adapter aux instruments utilisés pour l'étude. On observe, comme dans le cas précédent, quelques résultats qui ne peuvent être attribués qu'à la mo-

dification apportée à la valve, car on retrouve dans le groupe témoin et expérimental des résultats valables (Tableau 6). Il devient donc très difficile de tirer des conclusions sur ces résultats car on ne sait pas si la diminution est naturelle ou causée par la modification de la valve. On peut cependant observer que le sac Saran<sup>md</sup> semble assez efficace pour la conservation de l'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone.

Étant donné l'incertitude des résultats obtenus et l'impossibilité d'améliorer ou changer la valve dans un court laps de temps, l'étude de ces deux types de sacs (Teflon<sup>md</sup> et Saran<sup>md</sup>) a été suspendue à cette étape.

Le sac aluminé et le sac Tedlar (dans ses 2 formats d'épaisseur) n'ont pas été très efficaces pour la conservation des hydrocarbures (C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>). En effet, on observe dans le groupe témoin et expérimental une diminution assez significative de la concentration d'hydrocarbures en fonction du temps (Tableaux 5, 7, 8 et 10). Cette diminution en concentration semble inversement proportionnelle au poids moléculaire du gaz. Il est possible de relier ces pertes ou diminutions de concentrations à des phénomènes de diffusion à travers la paroi et/ou d'adsorption sur les parois (4).

L'analyse des résultats des tableaux 5, 7 et 8 nous indiquent que le sac aluminé s'avère le plus efficace à conserver l'anhydride carbonique, l'oxygène et l'oxyde de carbone. On observe très peu de variations des concentrations de gaz étudiés dans le temps, à l'exception de l'oxyde de carbone lorsque sa concentration se situe aux environs de 60 ppm. On remarque le même phénomène pour le sac Tedlar<sup>md</sup> dans ses deux formats d'épaisseur. Ce phénomène n'a pourtant pas été observé dans le groupe témoin à une concentration d'environ 40 ppm et pour les plus basses concentrations. L'adsorption de l'oxyde de carbone sur les parois du sac et/ou encore la réaction entre substances pourraient expliquer ce phénomène.

Les sacs Tedlar<sup>md</sup> se sont avérés inaptes à empêcher la diffusion de l'oxygène à l'intérieur du sac. Ils ont cependant été aussi efficaces que le sac aluminé pour conserver l'oxyde de carbone et presque autant pour l'anhydride carbonique. Quelques graphiques des résultats obtenus sont présentés aux figures 1 et 2.

Tableau 5: Stabilité de mélanges de gaz dans le sac aluminé

GAZ	Temps (jours)										Régression linéaire	
	0	5	8	12	16	18	20	22	26	29	Pente de la droite (A)	Coefficient de corrélation (r)
CO <sub>2</sub> (%)	0,05	0,05		0,05	0,05			0,05		0,06	0,000	0,690
	0,54	0,54		0,54	0,54			0,56		0,55	0,000	0,691
	2,16	2,14		2,15	2,15			2,19		2,18	0,001	0,693
O <sub>2</sub> (%)	0,0	0,0		0,0	0,0			0,0		0,0	0,000	1,000
	10,3	10,2		10,4	10,4			10,5		10,4	0,007	0,722
	21,0	21,0		21,1	21,1			21,0		21,2	0,007	0,837
CO (ppm)	2,4	2,4		2,4				2,5			0,005	0,893
	5,0	5,1		5,1				5,1		5,2	0,006	0,865
	62,5	61,5		60,5				60,0		59,1	-0,122	-0,985
CH <sub>4</sub> (ppm)	55,3		52,4							47,5	-0,263	-0,994
	69,6		65,1							62,2	-0,289	-0,931
	53,9		52,3							48,2	-0,199	-0,998
	51,4		50,8							49,5	-0,066	-0,997



Tableau 7: Stabilité de mélanges de gaz dans le sac Tedlar<sup>MD</sup> (0,05mm)

GAZ	Temps (jours)										Régression linéaire	
	0	5	8	12	16	18	20	22	26	29	Pente de la droite (A)	Coefficient de corrélation (r)
CO <sub>2</sub> (%)	0,05	0,05		0,05	0,05			0,05		0,06	0,000	0,685
	0,55	0,53		0,51	0,47			0,45		0,43	-0,004	-0,986
O <sub>2</sub> (%)	2,15	2,08		1,99	1,92			1,85		1,73	-0,014	-0,998
	0,0	0,0		0,5	0,7			0,9		1,3	0,047	0,987
CO (ppm)	10,3	10,3		10,5	10,6			10,8		10,9	0,023	0,984
	20,9	21,0		21,1	21,0			21,3		21,2	0,011	0,837
CH <sub>4</sub> (ppm)	2,3	2,3		2,3				2,3			0,003	0,705
	5,2	5,4		5,4				5,0			-0,013	-0,682
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm)	62,1	61,5		60,1				60,0			-0,102	-0,957
	54,4		51,8							46,6	-0,267	-0,998
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm)	68,3		66,6							62,0	-0,220	-0,998
	53,2		51,3							48,7	-0,158	-0,959
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (ppm)	51,7		51,3							50,8	-0,029	-0,983

Tableau 8: Stabilité de mélanges de gaz dans le sac Tedlar<sup>md</sup> (0,1mm)

GAZ	Temps (jours)										Régression Linéaire	
	0	5	8	12	16	18	20	22	26	29	Pente de la droite (A)	Coefficient de corrélation (r)
CO <sub>2</sub> (%)	0,05 0,54 2,14	0,05 0,53 2,08		0,05 0,53 1,98	0,05 0,51 1,92			0,05 0,49 1,82			0,06 0,44 1,71	0,685 -0,927 -0,998
O <sub>2</sub> (%)	0,0 10,3 21,0	0,0 10,4 21,0		0,5 11,0 21,1	0,6 11,2 21,1			0,8 11,7 21,3			1,3 12,1 21,2	0,980 0,993 0,863
CO (ppm)	2,2 5,1 61,8	2,4 5,3 61,5		2,4 5,3 60,1			2,3 5,3 60,0		2,4 5,3 59,5			0,468 0,663 -0,954
CH <sub>4</sub> (ppm)	54,1		52,7								48,1	-0,997
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm)	67,9		65,7			64,8					63,3	-0,975
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm)	52,9		51,1			50,6					49,5	-0,960
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (ppm)	52,0		51,4			51,2					50,8	-0,969

Tableau 9: Stabilité de mélanges de gaz dans le sac Teflon<sup>md</sup>

GAZ	Temps (jours)										Régression linéaire	
	0	5	8	12	16	18	20	22	26	29	Pente de la droite (A)	Coefficient de corrélation (r)
CO <sub>2</sub> (%)	0,05	0,05		0,04	0,04			0,04		0,03	-0,001	-0,942
	0,54	0,25		0,09	0,06			0,05		0,04	-0,015	-0,843
	2,14	0,93		0,08	0,05			0,04		0,04	-0,065	-0,817
O <sub>2</sub> (%)	0,0	9,6		17,0	19,6			20,1		21,0	0,687	0,893
	10,3	15,0		20,9	21,0			21,1		21,3	0,365	0,849
	21,0	21,2		21,4	21,6			21,5		21,6	0,020	0,902
CH <sub>4</sub> (ppm)	54,8		44,3			29,6				17,0	-1,318	-0,999
	69,2		58,5			47,3				36,4	-1,125	-0,998
	54,6		48,1			41,9				35,6	-0,648	-0,997
	53,3		49,0			43,8				39,1	-0,491	-0,998

Tableau 10: Stabilité des mélanges de gaz dans les sacs témoins

Sacs	Mélanges de gaz	Temps (jours)		Régression linéaire
		0	29	Pente (A)
Aluminé	CO <sub>2</sub> (%)	0,52	0,49	-0,001
	O <sub>2</sub> (%)	0,0	0,0	0,000
	CO (ppm)	39,0	38,9	-0,003
	CH <sub>4</sub> (ppm)	55,8	47,9	-0,272
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm)	69,1	62,9	-0,214
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm)	54,2	48,8	-0,186
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (ppm)	52,1	49,8	-0,079
Saran	CO <sub>2</sub> (%)	0,52	0,51	0,000
	O <sub>2</sub> (%)	0,0	0,6	0,020
	CO (ppm)	38,7	5,9	-1,131
	CH <sub>4</sub> (ppm)	54,7	44,8	-0,341
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm)	69,1	60,8	-0,286
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm)	54,4	48,4	-0,207
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (ppm)	52,0	49,4	-0,090
Tedlar (0,05mm)	CO <sub>2</sub> (%)	0,52	0,48	-0,001
	O <sub>2</sub> (%)	0,0	1,2	0,041
	CO (ppm)	39,0	38,8	-0,007
	CH <sub>4</sub> (ppm)	54,7	48,9	-0,200
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm)	68,3	64,2	-0,141
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm)	53,2	50,0	-0,110
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (ppm)	51,6	50,7	-0,031
Tedlar (0,1mm)	CO <sub>2</sub> (%)	0,52	0,41	-0,004
	O <sub>2</sub> (%)	0,0	1,2	0,041
	CO (ppm)	39,0	38,9	-0,003
	CH <sub>4</sub> (ppm)	54,1	46,9	-0,269
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm)	69,2	63,1	-0,210
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm)	52,9	48,5	-0,152
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (ppm)	51,9	51,1	-0,028
Teflon	CO <sub>2</sub> (%)	0,48	0,4	-0,016
	O <sub>2</sub> (%)	0,0	18,1	0,624
	CO (ppm)	38,9	6,2	-1,128
	CH <sub>4</sub> (ppm)	53,6	16,6	-1,276
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm)	68,7	36,4	-1,195
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm)	52,7	34,3	-0,634
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (ppm)	53,9	39,3	-0,503

FIGURE 1. Stabilité de O<sub>2</sub> et du CO<sub>2</sub>

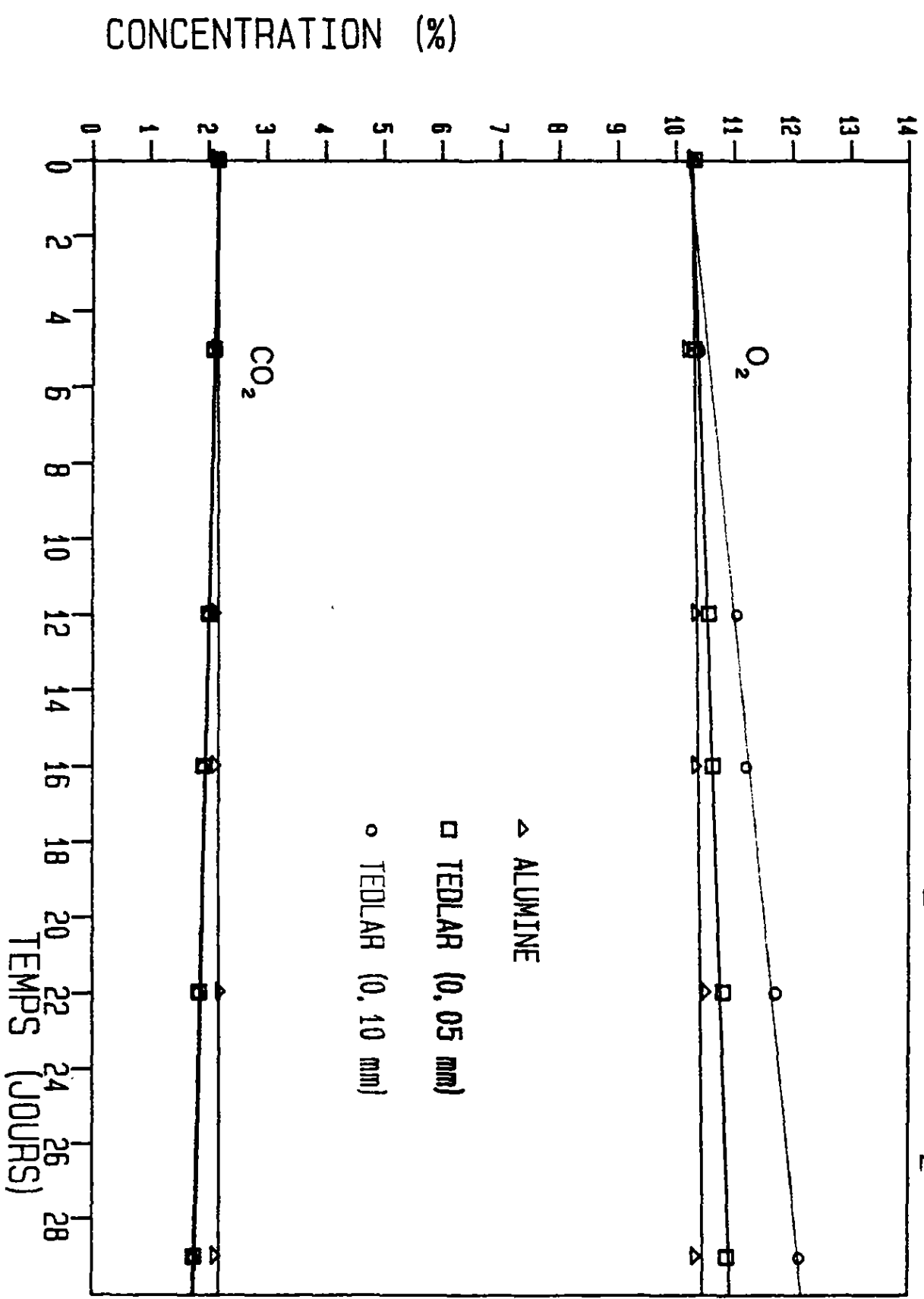
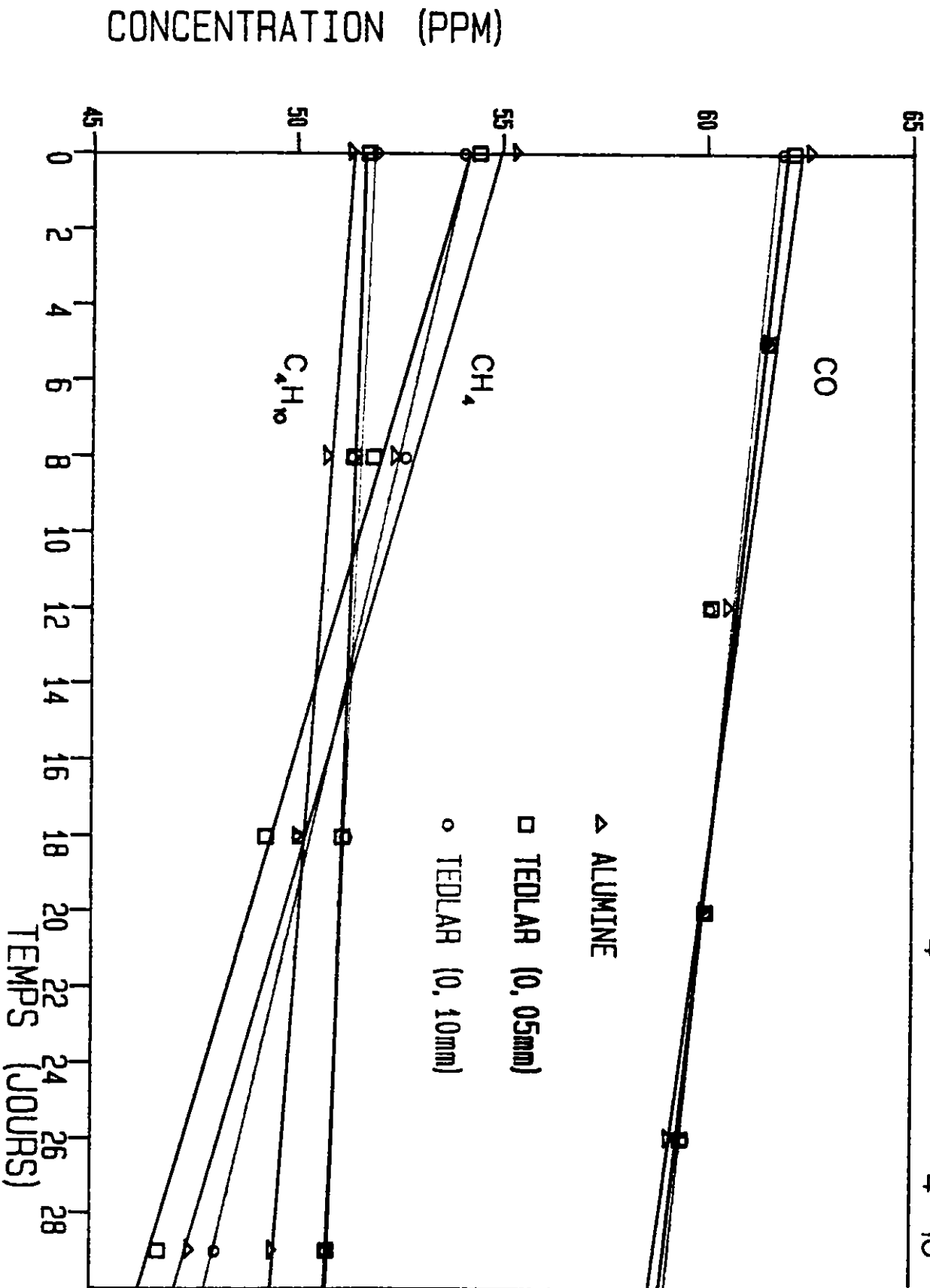


FIGURE 2. Stabilité du CO, CH<sub>4</sub> et du C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>



### 3.2 Effet de la température

L'effet de la température sur la stabilité de quelques gaz entreposés dans des sacs a été vérifié pour le sac de marque Tedlar et le sac aluminé. Les sacs de marque Saran et Teflon ont été retranchés de l'étude pour des raisons d'étanchéité des valves et/ou des joints. On retrouve au tableau 11 les résultats de l'étude.

Comme on peut le constater, l'entreposage du sac aluminé et du sac Tedlar à une température très froide ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) n'a pas eu d'effet sur la concentration initiale des gaz étudiés. Ces sacs peuvent donc être soumis à des basses températures d'entreposage, après l'échantillonnage, et ce pour des périodes allant jusqu'à 48 heures.

Tableau 11: Effet de la température sur la stabilité des gaz

Sacs	Gaz	Temps (heures)	
		0	48
Aluminé*	CO <sub>2</sub> (%)	0,51	0,53
	O <sub>2</sub> (%)	20,8	20,8
	CO (ppm)	57,5	57,4
Tedlar <sup>md</sup> (0,05mm)	CO <sub>2</sub> (%)	0,54	0,54
	O <sub>2</sub> (%)	20,8	20,7
	CO (ppm)	57,5	57,6
Tedlar <sup>md</sup> (0,1mm)	CO <sub>2</sub> (%)	0,50	0,53
	O <sub>2</sub> (%)	20,7	20,7
	CO (ppm)	57,3	57,3

\*Calibrated Instruments Inc.

#### Conditions expérimentales

Température ambiante:  $22^{\circ}\text{C}$

Humidité relative ambiante: 24%

Température de la chambre froide:  $-20^{\circ}\text{C}$

Humidité relative de la chambre froide:  $\approx 0\%$

### 3.3 Contamination des sacs d'échantillonnage

Tel que décrit dans la littérature (13), la présence d'hydrocarbures a été observée dans des sacs contenant de l'air zéro (Tableau 12). La présence d'hydrocarbures dans les sacs aluminés est très marquée comparative-ment aux concentrations retrouvées dans les sacs de marque Tedlar. Cette grande variation de concentration d'hydrocarbures entre les deux sortes de sacs ne peut s'expliquer que par leurs compositions différentes.

On remarque de plus que la concentration en hydrocarbures dans le sac aluminé varie d'un essai à l'autre, mais demeure du même ordre de grandeur. Comme il a été observé dans la première partie de l'étude, la concentration en hydrocarbures a diminuée en fonction du temps.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse a permis d'identifier les hydrocarbures retrouvés dans ces sacs comme étant des hydrocarbures aliphatiques de  $C_{10}$  à  $C_{20}$ . La présence d'hydrocarbures dans les sacs d'échantillonnage peut donc engendrer une mauvaise interprétation des résultats lorsqu'on effectue l'analyse des hydrocarbures totaux (exprimés en méthane) par chromatographie en phase gazeuse avec une colonne vide dans l'air d'alimentation (19) et dans l'air ambiant.

De ce fait, l'analyse des hydrocarbures totaux par chromatographie en phase gazeuse avec une colonne vide a été mise de côté au profit de la chromatographie en phase gazeuse avec séparation sur colonne des hydrocarbures de  $C_1$  à  $C_4$ .

Tableau 12: Hydrocarbures totaux dans différents sacs d'échantillonnage\*

Sac	Temps (jours)			
	0			29
	sac # 1	sac # 2	sac # 3	sac # 1
Aluminé (Calibrated Inst. Inc.)	94 ppm	63 ppm	68 ppm	68 ppm
Tedlar <sup>md</sup> (0,05mm)	< 2 ppm	2 ppm	2 ppm	< 2 ppm
Tedlar <sup>md</sup> (0,1mm)	2 ppm	3 ppm	3 ppm	< 2 ppm

\*Tous les résultats sont exprimés en équivalent de méthane et ne tiennent pas compte des hydrocarbures retrouvés dans l'air zéro (6 ppm).

#### 4. Conclusion

Suite aux essais de conservation de mélanges de gaz dans différents sacs d'échantillonnage, le sac aluminé de la compagnie Calibrated Instruments Inc. s'est avéré le plus efficace à conserver sur une période de 29 jours l'anhydride carbonique, l'oxygène et l'oxyde de carbone. Le sac Tedlar dans ses deux formats d'épaisseur a lui aussi été efficace à conserver l'oxyde de carbone et presque autant pour l'anhydride carbonique.

Pour la conservation des hydrocarbures, il appert qu'aucun des deux sacs ne soit vraiment très étanche, car on a pu observer dans les deux cas des baisses de concentrations assez significatives. Ces pertes ont été très importantes pour le méthane puis diminuaient en fonction des hydrocarbures de poids moléculaire plus élevé.

Cependant si on compare ces deux types de sacs en fonction d'un entreposage de 48 heures (Guide d'échantillonnage, IRSS T) pour les différents mélanges gazeux étudiés, les deux sacs s'avèrent aussi valable l'un que l'autre.

Même si on ne peut tirer de conclusions sur les performances du sac Saran<sup>md</sup> et Teflon<sup>md</sup>, on peut mentionner que le type de valve qu'on retrouve sur ces sacs est inadéquat lors de manipulations sur le terrain et d'analyses en laboratoire. La valve de type Roberts s'est avérée la plus pratique et la plus étanche.

Les variations de température entre le prélèvement et l'analyse des échantillons de gaz dans le sac aluminé et le sac Tedlar<sup>md</sup> (pour ses 2 formats d'épaisseur) n'ont eu aucun effet notable sur la concentration initiale des gaz.

La contamination possible du sac aluminé et Tedlar<sup>md</sup> par des hydrocarbures aliphatiques provenant de la matrice des sacs a résulté à l'abandon de l'analyse des hydrocarbures totaux (exprimés en méthane) par chromatographie en phase gazeuse sur colonne vide. Une séparation des hydrocarbures de C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> par chromatographie en phase gazeuse sur colonne avec support fut adoptée.

Références

1. KATZ, M., éd. Methods of Air Sampling and Analysis. Method n°128, 2<sup>e</sup> éd. Washington, D.C., American Public Health Association, 1977.
2. STETT, J.R.; RUTT, D.R. et BLURTON, K.F. Analytical Chemistry, vol. 48, n° 6, (May 1976).
3. CANADIAN STANDARDS ASSOCIATION. 1976. Combustible Gas Detection Instruments. Norme C22.2 no. 152-1976. Rexdale, Ontario, CSA 1976, 57 p.
4. WALKER, J.Q., éd. CHROMATOGRAPHIC SYSTEMS, GC, LC, TLC, GC/MS. Preston Publications, Inc. 1979.
5. BAKER, R.A. et DOERR, R.C. "Methods of sampling and storage of air containing vapors and gases" Intern. J. Air Poll. vol. 2., (1959), pp. 142-158.
6. ALTSHULLER, A.P.; WARTBURG, A. F.; COHEN, I. R. et SLEVA, S.F. "Storage of vapors and gases in plastic bags", Intern. J. Air and Water Poll. vol. 6, (1962), pp. 75-81.
7. CONNER, W.D. et NADER J.S. "Air sampling with plastic bags", Am. Ind. Hyg. Assoc. J. vol. 25, (May-June 1964), pp. 291-297.
8. WILSON, K.W. et BUCHBERG, H. "Evaluation of materials for controlled air reaction chambers." Ind. Eng. Chem. vol. 50, (1958), pp.1705.
9. WILLIAMS, H.P.; Overfield, C.V. et Winefordner, J.D. "J. Gas chromatog." vol. 5, (1967), p. 511.
10. NELSON, G.O. Controlled Test Atmospheres. Ann Arbor Science Publications, Ann Arbor, Michigan, 1971. pp. 76-81.
11. LODGE, J.P. "Production of controlled test atmospheres". dans Air Pollution A.C. STERN, ed. New York, Academic Press, 1962.

12. CLEMENS, C.A. et ALTSHULLER, A.P. "Plastic containers for sampling and storage of atmospheric hydrocarbons prior to gas chromatographic analysis ", JAPCA, vol. 14, (1964), pp. 407-408.
13. KELLY, N.A. "The contamination of fluorocarbon - film bags by Hydrocarbons and nitrogen Oxides", JAPCA, vol. 33 n°2, (February 1983) pp. 120-125.
14. PATE, J.B.; LODGE, J.P. et NEATY, M.P. Use of impregnated filters to collect traces of gases in the atmosphere Part II, Collection of sulfur dioxide on membrane filters "Anal. Chem. Acta. vol. 28, (1963), p. 341.
15. ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION. Analyse des gaz - Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage - méthode par voie manométrique. Norme Internationale ISO n°6146-1979 (F). ISO, 1979.
16. ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION. Analyse des gaz - Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage - méthode volumétrique statique. Norme internationale ISO n°6144-1981 (F). ISO, 1981.
17. KATZ, M., éd. Methods of Air Sampling and Analysis - Method for Gas Chromatographic Analysis of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub>. n°133, Washington, D.C., American Public Health Association, 1977.
18. KATZ, M. éd. Methods of Air Sampling and Analysis - Method for Continuous Analysis of Total Hydrocarbons (Flame Ionization Method), n°108, Washington, D.C., American Public Health Association, 1977.
19. ASSOCIATION CANADIENNE DE NORMALISATION. Air comprimé respirable, N° Z180.1-M1978. CSA, 1982.

Bibliographie

APOL, A.G.; COOK, W.A. et LAWRENCE, E.F. "Plastic bags for calibration of air sampling devices - Determination of precision method", Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., (March-April 1966), pp. 149-153.

AUSTIN, J.C.; SHAW, R.; CRICHTON, R.; CLEATON-JONES, P.E. et MOYES, D. "Comparison of sampling techniques for studies of nitrous oxide pollution", British Journal of Anaesthesia, vol. 50, no.11, (1978), pp. 1109-1112.

CONNER, W.D., "Routine and Episode Air Sampling with Plastic Bags", Am. Ind. Hyg. Assoc. Meeting, Cincinnati, Ohio (May 7-10, 1963).

HIGGINS, F.B., "Sampling for Gas and Vapors", in "Source Sampling of Atmospheric Contaminants, Symp. Proc.", H.G. McAdie, Ed., Chem. Inst. Canada, Ottawa, Canada, 1971.

INSTITUT DE RECHERCHE EN SANTÉ ET EN SÉCURITÉ DU TRAVAIL DU QUÉBEC, direction des services de laboratoire. Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air en milieu de travail, document de travail. Montréal, IRSST, 1984.

KNOLL, J.E.; PENNY, W.H. et MIDGETT, R. "The use of Tedlar Bags to Contain Gaseous Benzene Samples at Source-Level Concentrations", U.S. Environmental Protection Agency, EPA-600/4-78-057, Research Triangle Park, NC, 1978.

LACY, J. et WOOLMINGTON, K.G. "Analyst", vol. 86, (1961), p. 547.

LEONARDOS, G. et al., "A comparison of polymer adsorbent and bag sampling techniques for paint bake oven odorous emissions." paper # 78-68.4, presented at the Air Poll. Control Assoc. Conference, June, 1978.

LONNEMAN, W.A.; BUFALINI, J.J.; KUNTZ, R.L. et MEEKS, S.A. "Contamination from fluorocarbon films", Environ. Sci. Technol., vol. 15, (1980), p. 99.

MANCHEN, K, "Monitoring air pollutants from municipal wastewater plants", Pollution Engineering, vol. 11, n°4, (April 1979), pp. 40-42.

MAYKOSKI, R.T. et JACKS, C., "Review of Various Air Sampling Methods for Solvent Vapors", NTIS AD-752-525, 1970.

POLASEK, J.C. et BULLIN, J.A. "Evaluation of bag sequential sampling technique for ambient air analysis", Environ. Sci. Technol., vol.12, (1978), pp. 708-712.

QUÉBEC, Éditeur officiel. Règlement sur la qualité du milieu de travail, 5-2.1, r. 15. Québec, 1982.

ROTHWELL, R. et MITCHELL, A.D., "Plastic bags for sampling of C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> hydrocarbons", Clean Air, vol. 11,#2, (May 1977), pp.35-36.

SCHUETTE, F. J. "Plastic Bags for the collection of air samples", Atmos. Environ., vol. 1, (1967), p. 515.

E.I. DUPONT DE NEMOURS AND CO., "Teflon FEP Film: Chemical Properties", DuPont Technical Information Bulletin T-3E, E.I. DuPont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, DE.

THRUM, R.E.; HARRIS, J.C. et BELTIS, K. "Gas Sample Storage", U.S. Environmental Protection Agency, EPA- 600/7-79-095, Research Triangle Park, NC, 1979.

URONE, P.; LUTSEP, H.; NOYES, C.M. et PARCHER, J.F. "Environ. Sci. Technol." vol. 2, (1968), p. 611.

VANDER KOLK, A.L. et VAV FAROWE D.E. "Use of plastic bags for air sampling" Am. Ind. Hyg. Assoc. J., vol. 26, (1965), p. 321.

WELCH, A.F. et TERRY, J.P. "Am. Ind. Hyg. Assoc. J", vol. 21, (1960), p.316.