

2m 11.2866.1

Université de Montréal

Caractérisation des composantes volatiles de l'huile reliées aux odeurs
dans le bois traité au pentachlorophénol

Présenté par :

Myriam Fortin

Département de chimie
Faculté des arts et sciences

Mémoire présenté à la faculté des études supérieures en vue de
l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.) en chimie

Avril 2000

© Myriam Fortin, 2000



QD

3

154

2001

N. 022

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire est intitulé :

Caractérisation des composantes volatiles de l'huile reliées aux odeurs
dans le bois traité au pentachlorophénol

Présenté par :
Myriam Fortin

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Dr Michel Bertrand : président-rapporteur
Dr Guy Bélanger : membre du jury
Dr Joseph Hubert : directeur de recherche

Mémoire accepté le :

SOMMAIRE

Chez Hydro-Québec, 95 % des poteaux utilisés comme support de lignes sont imprégnés d'une solution de pentachlorophénol dans une huile de type diesel. Cette huile donne une odeur désagréable au poteau de bois fraîchement traité. L'été, l'odeur est parfois si forte que la population vivant près d'une usine de traitement ou d'une cours d'entreposage s'en plaint. Cependant, peu de choses sont connues sur la nature des composantes de l'huile à l'origine de ces odeurs et sur la façon dont les produits sont relâchés dans l'environnement.

Nous avons utilisé la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse pour l'identification des composantes de l'huile à l'origine des odeurs. Dans un premier temps une identification générale des composantes de l'huile a été effectuée. Ensuite, la plage du chromatogramme contenant les produits susceptibles d'être vaporisés d'un poteau a été déterminée en comparant de l'huile neuve à de l'huile extraite d'un échantillon de bois prélevé d'un poteau en service depuis plusieurs années. Les composantes volatiles de l'huile sont identifiées comme étant des alkylbenzènes et quelques molécules à deux cycles de types naphthalène et indène.

Dans un second temps, nous avons utilisé trois types de prélèvement de l'espace de tête gazeux de l'huile pour capter les composés volatils et valider de la sorte l'identification faite à partir des échantillons précédents. Ces méthodes sont le prélèvement direct, le prélèvement par microextraction en phase solide et le prélèvement par barbotage de l'espace gazeux dans un piège à solvant. Cette validation a été faite par comparaison

des chromatogrammes obtenus des fractions captées à partir de la phase gazeuse en équilibre avec un échantillon d'huile ou de bois imprégné.

Les résultats obtenus à partir des trois méthodes retenues pour capter les vapeurs d'huile ont révélé que lorsque la température augmente de 20 à 40 °C, il n'y a pas de nouveaux produits qui apparaissent sur les chromatogrammes mais on assiste simplement à une augmentation substantielle des composantes lourdes de la fraction volatile identifiée à la température de la pièce.

Les mesures nous permettent d'établir que l'injection directe d'une portion aliquote de l'espace de tête gazeux et un prélèvement par microextraction en phase solide sont les méthodes les plus simples à utiliser pour capter les vapeurs d'huile et ainsi caractériser la partie volatile à l'origine des odeurs.

Les méthodes d'extraction chimique de l'huile appliquées directement sur des carottes de bois révèlent une perte de rendement pour les composés volatils de l'ordre 3-5 % pour l'extraction par solvant et de 20 % pour l'extraction par fluide en phase supercritique. De plus, les pertes en composés volatils sont plus grandes si on passe par une étape de broyage préalablement à l'extraction.

TABLE DES MATIÈRES

Sommaire	i
Table des matières	iii
Liste des tableaux	vi
Liste des Figures	viii
Remerciements	x
1 INTRODUCTION	1
1.1 LE BOIS	1
1.1.1 LE TRAITEMENT DU BOIS	1
1.2 PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIF DU PROJET	3
2 PARTIE THÉORIQUE	5
2.1 L'HUILE DE TRAITEMENT	5
2.2 MÉTHODES D'EXTRACTION DES COMPOSÉS VOLATILS PAR ÉQUILIBRE DE PHASES	7
2.2.1 ÉCHANTILLONNAGE DE L'ESPACE DE TÊTE GAZEUX	7
2.2.2 LA MICROEXTRACTION EN PHASE SOLIDE	10
2.2.3 MÉTHODE NORMÉE XP ENV 1250-1 POUR LA MESURE DES PERTES DE MATIÈRES ACTIVES PAR ÉVAPORATION DANS L'AIR	15
2.3 MÉTHODES D'EXTRACTION CHIMIQUE DES COMPOSANTES DE L'HUILE	16
2.3.1 EXTRACTION PAR SOLVANT	16
2.3.2 EXTRACTION PAR FLUIDE EN PHASE SUPERCRITIQUE	17
2.4 MÉTHODE D'ANALYSE DE L'HUILE	20
2.4.1 CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	21
2.4.1.1 Colonne chromatographique	22
2.4.2 SPECTROMÉTRIE DE MASSE	22
2.4.2.1 Système d'introduction	23
2.4.2.2 La source d'ionisation	24
2.4.2.3 L'analyseur de masse	24
2.4.2.4 Le spectre de masse	25

3	MÉTHODOLOGIE ET INSTRUMENTATION	27
3.1	SYSTÈME DE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	27
3.2	MÉTHODES D'EXTRACTION DE L'HUILE	28
3.2.1	PROCÉDURE D'IMPRÉGNATION DU BOIS	28
3.2.2	EXTRACTION PAR SOLVANT	29
3.2.3	EXTRACTION PAR FLUIDE EN PHASE SUPERCRITIQUE	30
3.3	MÉTHODES D'EXTRACTION DANS L'AIR DES PRODUITS VOLATILS DE L'HUILE	33
3.3.1	ÉCHANTILLONNAGE D'ESPACE DE TÊTE GAZEUX	33
3.3.2	MICROEXTRACTION EN PHASE SOLIDE	34
3.3.3	LA MÉTHODE NORMÉE XP ENV 1250-1	36
3.4	PRODUITS CHIMIQUES ET PRÉPARATION DES SOLUTIONS	39
4	RÉSULTATS ET DISCUSSION	42
4.1	NATURE DES CONSTITUANTS DE L'HUILE DE TRAITEMENT DU BOIS	42
4.1.1	ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DE L'HUILE	42
4.1.2	IDENTIFICATION DES COMPOSÉS DE L'HUILE	44
4.2	CARACTÉRISATION DE LA FRACTION VOLATILE DE L'HUILE DE TRAITEMENT	52
4.3	VALIDATION DU PROFIL CHROMATOGRAPHIQUE DES COMPOSANTES VOLATILES DE L'HUILE PAR ANALYSE D'ESPACE DE TÊTE	56
4.3.1	ANALYSE DE L'ESPACE DE TÊTE DE L'HUILE PAR PRÉLÈVEMENT DIRECT D'UN ÉCHANTILLON DE GAZ	56
4.3.1.1	Effet de la température	58
4.3.2	ANALYSE DE L'ESPACE DE TÊTE DE L'HUILE PAR PRÉLÈVEMENT PAR MICROEXTRACTION EN PHASE SOLIDE	61
4.3.2.1	Effet du temps d'exposition de la fibre	64
4.3.2.2	Effet de la température	64
4.3.3	ANALYSE DE L'ESPACE DE TÊTE D'ÉCHANTILLONS DE BOIS IMPRÉGNÉS D'HUILE PAR PRÉLÈVEMENT À L'AIDE D'UN PIÈGE À SOLVANT	67
4.3.3.1	Effet de la température	69
4.3.4	COMPARAISON DES PROFILS CHROMATOGRAPHIQUES	75
4.4	ÉTUDE DES PERTES EN SUBSTANCES VOLATILES LORS DE L'APPLICATION DES MÉTHODES D'EXTRACTION CHIMIQUE	77

4.4.1	RENDEMENT D'EXTRACTION DE L'HUILE SUR PAPIER WHATMAN	78
4.4.1.1	Extraction par solvant	78
4.4.1.2	Extraction par fluide en phase supercritique	80
4.4.2	RENDEMENT D'EXTRACTION DE L'HUILE SUR CAROTTES DE BOIS	84
4.4.2.1	Extraction par solvant	85
4.4.2.2	Extraction par fluide en phase supercritique	85
4.4.2.3	Pertes des composantes de l'huile lors du broyage	88
4.5	ÉTUDE SUR ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS DE POTEAUX EN SERVICE	91
5	CONCLUSION	93
6	RÉFÉRENCES	98

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I	Comparaison des conditions expérimentales des méthodes d'échantillonnage d'espace de tête	41
Tableau II	Identification des composantes de l'huile en fonction des domaines chromatographiques	46
Tableau III	Quantification des produits volatilisés dans la phase gazeuse en équilibre avec des pièces de bois	75
Tableau IV	Rendement d'extraction de l'huile sur papier Whatman pour la méthode d'extraction par solvant - temps d'extraction : 20 min	80
Tableau V	Rendement d'extraction de l'huile sur papier Whatman pour la méthode d'extraction par fluide supercritique - temps d'extraction : 10 min	82
Tableau VI	Rendement d'extraction de l'huile dans la trappe à solvant pour la méthode d'extraction par fluide en phase supercritique - temps d'extraction : 10 min	83
Tableau VII	Rendement d'extraction de l'huile dans la trappe à solvant pour la méthode d'extraction par fluide en phase supercritique - temps d'extraction : 5 min	84
Tableau VIII	Rendement d'extraction de l'huile pour la méthode par solvant sur carottes de bois imprégnées au laboratoire	87
Tableau IX	Rendement d'extraction de l'huile pour la méthode par fluide en phase supercritique sur carottes de bois imprégnées au laboratoire - temps d'extraction : 10 min	88
Tableau X	Rendement d'extraction de l'huile pour la méthode d'extraction par solvant sur bois broyé	90

Tableau XI	Comparaison des résultats d'extraction par solvant sur carotte de bois et bois broyé	91
Tableau XII	Évolution du rapport des signaux des fractions volatile et non-volatile avec le temps d'exposition de poteaux en service	93

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Diagramme de phase d'un produit chimique	18
Figure 2	Exemple de spectres de masses	26
Figure 3	Schéma du montage d'extraction par fluide en phase supercritique	31
Figure 4	Procédure d'échantillonnage avec fibre SPME	35
Figure 5	Montage de la méthode XP ENV 1250-1	37
Figure 6	Chromatogramme type des composantes de l'huile	43
Figure 7	Identification des composantes de l'huile dans le domaine chromatographique de 4,5 à 7,5 min	49
Figure 8	Identification des composantes de l'huile dans le domaine chromatographique de 7,5 à 10,0 min	50
Figure 9	Identification des composantes de l'huile dans le domaine chromatographique de 10,0 à 14,5 min	51
Figure 10	Identification des alcanes dans le chromatogramme de l'huile	53
Figure 11	Comparaison des chromatogrammes d'une huile fraîche et d'une huile extraite de bois broyé et prélevé d'un poteau depuis plusieurs années	54
Figure 12	Chromatogramme des produits obtenus par prélèvement direct de l'espace de tête de l'huile	57
Figure 13	Effet de la température sur le signal chromatographique pour le prélèvement direct de l'espace de tête de l'huile	59

Figure 14	Évolution du rapport des signaux des composantes volatiles et non-volatiles de l'huile en fonction de la température pour le prélèvement direct de l'espace de tête de l'huile	60
Figure 15	Étude de l'effet des chambres d'injection sur la chromatographie des produits prélevés à l'aide de la fibre SPME	63
Figure 16	Effet du temps d'exposition de la fibre sur le signal chromatographique	65
Figure 17	Effet de la température sur le signal chromatographique pour le prélèvement SPME de l'espace de tête de l'huile	66
Figure 18	Évolution du rapport des signaux des composantes volatiles et non-volatiles de l'huile en fonction de la température pour le prélèvement SPME de l'espace de tête de l'huile	68
Figure 19	Chromatogramme des produits volatilisés dans l'espace de tête de pièces de bois	70
Figure 20	Effet de la température sur les produits volatilisés dans l'espace de tête de pièces de bois	71
Figure 21	Évolution du rapport des signaux des composantes volatiles et non-volatiles de l'huile en fonction de la température dans l'espace de tête de pièces de bois	73
Figure 22	Comparaison des chromatogrammes mesurés à l'aide des différentes techniques de prélèvement de l'espace de tête	76

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier les personnes suivantes pour leur aide, patience ainsi que pour les conseils et surtout les encouragements prodigués tout au long de ce travail.

À l'Université de Montréal : Dr Joseph Hubert, Khanh Chi Tran, Jean-françois Archambault, François Doucet et Benoît Lavielle.

À L'IREQ : Dr André Besner, Dr Roland Gilbert, Jocelyn Jalbert et Jean-François Labrecque.

Pour leur contribution financière, merci au Fonds pour la formation des chercheurs et l'aide à la recherche (FCAR). Je remercie également l'IREQ et plus particulièrement le Dr Guy Bélanger, pour avoir mis à ma disposition les locaux et l'équipement nécessaire.

1 Introduction

1.1 Le bois

La popularité du bois comme matériau de construction s'explique par sa grande disponibilité, sa durabilité et le fait que ce soit une ressource renouvelable. On l'utilise donc autant pour bâtir des maisons que pour les traverses de chemins de fer, les ponts ou encore pour le support de lignes téléphoniques et électriques. En fait, en Amérique, 90 % des câbles électriques sont supportés par des poteaux de bois. Pourquoi le bois ? Parce qu'il demande peu d'énergie pour sa transformation, l'analyse de son cycle de vie en fait le matériau le moins polluant comparé au béton et à l'acier. Il est facile d'entretien, peu coûteux, résistant mécaniquement en plus d'être un bon isolant électrique.

Le réseau de distribution d'électricité d'Hydro-Québec compte au-delà de 2 millions de poteaux. De ce nombre, 99,9 % sont en bois. De plus, on en intègre quelques 25 000 nouveaux à chaque année pour l'installation de nouvelles lignes, afin d'augmenter la capacité d'une ligne déjà existante ou pour remplacer les poteaux rendus vétustes.

1.1.1 Le traitement du bois

Le bois est cependant un matériau qui doit être protégé pour augmenter sa résistance aux micro-organismes et moisissures qui le détériorent et diminuent ainsi sa durée de vie. En ajoutant au bois des substances ayant des propriétés biocides et hydrofuges, il est modifié de façon à ce qu'il soit protégé des insectes et des micro-organismes. Par exemple, les poteaux traités ont une durée de vie de 40 ans, comparativement à environ

6 années si le poteau n'est pas traité. De plus, il faudrait abattre de 3 à 6 fois plus d'arbres si on ne traitait pas le bois et certaines des essences les plus populaires seraient déjà épuisées, sans compter les coûts supplémentaires engendrés aux industries de transport, de construction et aux services publics (Konasewich, 1988).

La créosote, un mélange d'hydrocarbures polyaromatiques extrait du goudron par distillation, fut le premier agent de préservation utilisé au Canada. À l'heure actuelle, 95 % des poteaux d'Hydro-Québec sont traités avec de l'huile lourde de type diesel à laquelle est ajouté de 3 à 7 % d'un biocide, le pentachlorophénol (PCP). Un certain nombre de poteaux sont également traités avec des oxydes inorganiques à base de cuivre, de chrome et d'arsenic (CCA). Ce dernier traitement comporte toutefois un désavantage : le chrome qu'il contient se fixe aux fibres du bois, ce qui entraîne un durcissement qui rend difficile le travail des monteurs de lignes (Brudermann, 1994 ; Gilbert, 1997 ; Besner 1999).

Le traitement des poteaux consiste simplement à imprégner le bois sous pression avec la solution de PCP dans l'huile. L'humidité du bois est réduite avec un procédé de conditionnement, soit par séchage à l'air, séchage au four ou dans le cylindre d'imprégnation par application de vapeur et mise sous vide subséquente. Pour faire un traitement valable, il faut abaisser le taux d'humidité du bois de 130 % à moins de 30 %. Ensuite, l'imprégnation du bois est faite sous pression avec la solution de préservation (Konasewich, 1988). Ce traitement permet une rétention plus longue des pesticides alors moins sensibles au lessivage par la pluie. Le PCP possède un spectre de toxicité relativement large, ce qui le rend très efficace contre plusieurs agents de

dégradation (Thompson, 1991 ; Rao, 1978 ; Nicholas, 1973). Quant à l'huile, elle confère au bois des propriétés hydrofuges en plus de faciliter le piquage des éperons utilisés par les monteurs pour accéder aux poteaux lors de l'installation d'une ligne (Carroll-Hatch, 1994).

Toutefois, certains facteurs naturels font que les produits chimiques peuvent s'échapper du poteau suite à leur installation sur un réseau électrique. Les principaux mécanismes de perte sont : la migration dans les fibres de bois sous l'effet gravitationnelle, le lessivage en surface par la pluie, le suintement en surface et la vaporisation (Lefebvre, 1991). Lorsque ces phénomènes se produisent, les propriétés de préservation du bois peuvent en être affectées. La perte de produits d'imprégnation potentiellement nocifs, via leur diffusion dans les sols en contact avec le poteau et, éventuellement dans la nappe phréatique, représente un risque environnemental qu'il faut considérer. De plus, les odeurs dans l'atmosphère des produits de vaporisation deviennent des irritants pour les populations à proximité des cours d'entreposage et des usines de traitement.

1.2 Problématique et objectif du projet

Un des désavantages majeurs au traitement du bois avec le PCP est que le solvant lui confère une odeur désagréable. La présente étude s'intéressera donc à la perte des agents de préservation par volatilisation. Les fractions volatiles de l'huile qui contribuent à l'odeur des poteaux ne sont pas bien connues. De plus, à l'heure actuelle on ignore le rôle que joue ces fractions dans la protection des poteaux. Il s'agira donc de caractériser la partie volatile de l'huile responsable de l'odeur. Les connaissances acquises au cours de cette recherche pourront permettre une modification de la

composition de l'huile de traitement ou du traitement lui-même afin de diminuer les nuisances qui lui sont associées, sachant que cette huile joue un rôle essentiel comme vecteur de pénétration du PCP dans le bois.

Il est nécessaire de mentionner que cette étude est liée en partie au travail de Yves Leblanc (Leblanc, 1998). En effet, les méthodes d'extraction par solvant et par fluides supercritique du PCP et de l'huile du bois traité sont directement basées sur ses travaux. La mise au point d'une deuxième trappe sur l'appareil d'extraction par fluide supercritique permettant de ne pas perdre les composantes volatiles de l'huile, directement reliées avec notre étude, a aussi été mise au point lors de ses travaux. De plus, la méthode d'analyse de l'huile par chromatographie gazeuse est, elle aussi, tirée de ses travaux.

2 Partie théorique

2.1 L'huile de traitement

L'huile de traitement de type diesel est dérivée du pétrole brut. Les types de pétrole brut varient beaucoup en couleur, en odeur et en viscosité. Pour arriver à les définir, on peut qualifier le pétrole de lourd ou léger en rapport avec sa densité relative. Le pétrole léger est riche en alcanes et présente un faible point d'ébullition. Le pétrole lourd est plus visqueux, a un point d'ébullition plus élevé, contient plus de molécules aromatiques et d'hétéroatomes. L'huile diesel est une fraction de ce pétrole brut appelée fraction milieu. Cette fraction est obtenue par distillation entre 210 et 345 °C. La fraction milieu est utilisée telle quelle comme huile diesel (Kirk-Othmer, 1996). Elle sera toutefois différente selon le type de pétrole brut utilisé et pourra être raffinée. Pour ce faire, plusieurs procédés existent : traitement à l'acide, traitement à l'hydrogène, extraction par solvant, extraction des cires par solvant ou sans solvant, etc. (Lipscomb, 1988). Ces traitements peuvent être combinés pour enlever ou modifier les molécules contenues dans l'huile utilisée comme solvant pour le PCP.

Les molécules aromatiques, incluant les composés qui ont jusqu'à trois cycles et les hétérocycles, forment la plus grande partie de la fraction milieu, bien que de nombreuses molécules saturées s'y retrouvent. Parmi celles-ci, des alcanes qui décroissent en quantité en allant de C₁₁ à C₂₀, beaucoup de chaînes substituées en 2-méthyl et une petite quantité d'isoalcanes. Aussi, parmi les molécules saturées, des cyclo- et bicycloalcanes à cinq ou six carbones par cycle.

Les composés aromatiques qui sont présents en plus grande quantité sont des mono-, di- et triméthyl naphthalènes. Les autres molécules aromatiques à un ou deux cycles, incluant les alkylbenzènes, sont présentes en plus faible quantité. En plus de ces composés, la fraction milieu contient des fluorènes, des phénantrènes et des traces de biphényles (Lee, 1990).

L'huile est un vecteur idéal pour le PCP parce qu'elle est un excellent solvant, qu'elle procure une vitesse d'évaporation lente et qu'elle possède une faible viscosité pour un traitement efficace. C'est une huile légèrement colorée qui a une odeur d'hydrocarbures. L'huile fournie par Shell Canada est composée de 53 % d'aromatiques, de 46 % d'aliphatiques et de 1 % d'oléfines (Shell, 1996).

Les produits volatils de l'huile font surtout référence aux dérivés du benzène, lesquels sont reliés aux odeurs. Par exemple, l'étude par échantillonnage de l'espace de tête des produits odorants de champignons frais révèle la présence entre autre d'éthylbenzène et de xylène (Rapior, 1998). On attribue dans l'article d'Hermia (Hermia^a, 1994) une partie des odeurs des peintures aux alkylbenzènes. Dans un autre article (Hermia^b, 1994) on relie la famille des alkylbenzènes aux odeurs en évaluant leur seuil de perception olfactif par rapport à leur masse moléculaire et on en vient à la conclusion que le seuil de perception augmente lorsque le poids moléculaire diminue. Cometto-Muniz en vient à la même conclusion (Cometto-Muniz, 1995) en mesurant le seuil d'odeur par rapport à la longueur des chaînes pour le toluène, l'éthylbenzène et le propylbenzène. Le xylène est relié aux odeurs du fumier de porcs dans un article Liao

(Liao, 1997) pour l'élaboration d'un modèle mathématique afin de déterminer des critères de nettoyages pour limiter ces odeurs.

2.2 Méthodes d'extraction des composés volatils par équilibre de phases

2.2.1 Échantillonnage de l'espace de tête gazeux

La technique d'extraction par échantillonnage de l'espace de tête gazeux est largement utilisée pour l'analyse des composés volatils. Sa popularité est notamment due au fait que la phase gazeuse, habituellement l'air ou l'azote, est compatible avec la chromatographie gazeuse et est applicable aux études sur le terrain (Zhang, 1994).

Le principe de cette technique est assez simple : l'échantillon est placé dans une enceinte hermétique en prenant soin de laisser un espace gazeux au-dessus de l'échantillon (espace de tête). Un équilibre s'établit entre les deux phases et une portion de l'analyte se retrouve en phase vapeur. Il s'agit alors de prélever une partie du gaz de confinement pour ensuite l'analyser. Ce type d'analyse est possible parce qu'il existe une relation entre la concentration d'un composé dans un liquide C_L et sa pression partielle p . La relation est exprimée par la loi d'Henry :

$$p = K_p C_L \quad (1)$$

où K_p est la constante de partage entre la phase liquide et la phase gazeuse.

Lorsqu'un équilibre s'établit entre un échantillon liquide de volume V_L et un gaz occupant un volume V_G , une portion du composé volatil dans le liquide sera déplacée vers la phase gazeuse. La concentration à l'équilibre du composé dans le liquide C_L est

plus faible que la concentration initiale C_L^o . La relation entre ces concentrations peut être déduite par équivalence de masse :

$$C_L^o V_L = C_L V_L + C_G V_G \quad (2)$$

Il existe une dépendance entre les concentrations de chaque composé dans les phases I et II à l'équilibre (I référant ici à la phase liquide et II à la phase gazeuse) :

$$C_i^I = f_i^{I,II} C_i^{II} \quad (3)$$

Cette équation est à la base d'une relation entre la composition d'une phase (C_i^I) et celle de l'autre phase (C_i^{II}). La valeur de $f_i^{I,II}$, qui est fonction de la nature des phases, dépend également de paramètres tels la température du système, la pression et le mode d'expression des concentrations.

Généralement, il n'est pas nécessaire de connaître l'expression analytique de la fonction f puisque l'appareil utilisé pour la mesure est calibré à l'aide d'étalons. Pour la majorité des applications de l'analyse d'espace de tête, les analytes sont à faibles concentrations et, dans ce cas, il y a une proportionnalité directe entre les concentrations d'un composé donné dans diverses phases à l'équilibre :

$$C^I = K C^{II} \quad (4)$$

Où K est le coefficient de proportionnalité ou constante de partage. En remplaçant cette dernière équation dans l'équation 2 on retrouve :

$$C_L^o V_L = K C_G V_L + C_G V_G \quad (5)$$

Il est alors possible de calculer la concentration initiale d'analyte dans la solution de départ en isolant C_L^o :

$$C_L^o = C_G \left(K + \frac{V_G}{V_L} \right) \quad (6)$$

Cette équation est à la base de toute méthode d'analyse par échantillonnage d'espace de tête.

L'extraction par espace de tête gazeux peut se faire de deux façons : statique ou dynamique. La méthode est dite statique lorsque les deux phases sont en contact dans une enceinte scellée. On peut chauffer ou agiter pour accélérer l'équilibre. Cette méthode est utilisée depuis plusieurs décennies pour analyser les composés organiques volatils dans les aliments, les parfums et autres échantillons (Charalambous, 1978 ; Bruunjenzen, 1996 ; Saito, 1998). D'autres ont utilisé la méthode pour l'analyse du xylène et de l'éthylbenzène dans les organes du rat (Kumarathasan, 1998).

La méthode dite dynamique implique une circulation de gaz dans l'échantillon. Dans ce mode, on retrouve le purge et trappe. Cette dernière technique consiste à passer un gaz porteur dans l'échantillon liquide pour enlever les composés volatils de la matrice. Ces composés sont ensuite dirigés vers une trappe constituée d'un matériau adsorbant ou d'un liquide où l'analyte sera piégé, concentré puis analysé (Grob, 1976). Cette méthode est habituellement plus sensible puisqu'en renouvelant constamment le gaz qui est en contact avec l'échantillon, il est possible d'extraire presque tout l'analyte de l'échantillon. Cette méthode est entre autre utilisée pour analyser les produits volatils

provenant de la nourriture, comme le jambon (Sabio, 1998) ou l'huile d'olive (Angerosa, 1997). La méthode est aussi utilisée en environnement pour déterminer les trihalométhanes dans l'eau potable (Lépine, 2000).

Il est possible d'augmenter la performance d'extraction d'un analyte en solution aqueuse, en ajoutant un sel, comme le chlorure de sodium. Cela aura pour effet d'augmenter la force ionique du milieu. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les composés organiques ont peu d'affinité pour un milieu très ionique et préféreront se retrouver en phase vapeur.

Il faut aussi mentionner que l'utilisation d'un échantillonneur d'espace de tête permet d'automatiser les analyses ce qui facilite beaucoup le travail.

Cette méthode comporte toutefois des limitations. En effet, l'extraction statique est basée sur l'hypothèse que le coefficient de partage va régir les quantités d'analytes dans les phases vapeur et liquide. Dans ce cas, la concentration d'analytes dans l'espace de tête gazeux est directement reliée à la concentration dans la solution. Le coefficient de partage pourrait cependant être influencé par la composition chimique de la matrice. Des erreurs sont donc à prévoir si les étalons et les échantillons n'ont pas la même matrice. Toutefois, ce problème peut être surmonté par des ajouts dosés.

2.2.2 La microextraction en phase solide

La microextraction en phase solide (SPME, *Solid phase microextraction*) présente l'avantage d'être une technique simple pour l'échantillonnage de composés organiques volatils, semi-volatils polaires ou non polaires (Potter, 1992 ; Arthur^a, 1992 ; Page,

1993 ; Sarna, 1994). Elle est notamment utilisée pour échantillonner des composés comme les nitroaromatiques (Hornig, 1994), le méthyle mercure (Bayona, 1995), la caféine (Hawthorne, 1992) et des composantes de saveur (Yang, 1994). Cette méthode est en voie de devenir une technique de choix pour les analyses de traces de composés organiques volatils dans des matrices complexes, et est plus rapide que l'extraction liquide-liquide ou le purge et trappe. De plus, la SPME est peu coûteuse, le montage est petit, portable et il peut être automatisé facilement (Arthur^b, 1992). L'absence de préparation des échantillons élimine la présence de solvant pouvant interférer avec la détection de l'analyte. La technique peut être appliquée à plusieurs types d'échantillons gazeux et liquides.

L'appareil est constitué d'une seringue contenant une fibre rétractable dans son aiguille. La silice recouverte d'un film de polymère a la propriété d'être inerte chimiquement et stable à haute température. On considérera que la fibre est un élément solide tout au long de ce travail même si en réalité, elle est constituée d'un liquide très visqueux. Comme on expose seulement 1 cm de cette fibre à la matrice de l'échantillon, elle doit être soit non-polaire ou très polaire. Contrairement à la chromatographie, un petit changement de polarité (5 % diphenylsiloxane/95 % diméthylsiloxane comparativement à 100 % diméthylsiloxane par exemple) ne sera d'aucune utilité et ne changera pas sa sélectivité. Par contre, l'ajout d'un matériel polymère adsorbant solide comme le divinylbenzène à un polymère très polaire de Carbowax augmente la surface de contact et améliore l'extraction de petites molécules comme les alcools et les amines (Supelco,1998). La diffusion de l'analyte dans la fibre

est proportionnelle à l'épaisseur du film. Des fibres recouvertes d'un film de 7 à 100 μm sont offertes dans les catalogues. Un film plus épais va retenir les composés volatils et les transférer dans le port d'injection du chromatographe sans perte. Cette même fibre peut extraire les composés avec des points d'ébullition élevés, mais la vitesse de désorption sera plus lente. Une fibre à film plus mince assure une adsorption et une désorption rapide des composés de points d'ébullition plus élevés.

L'aiguille du montage permet de percer le septum de l'enceinte d'échantillonnage, il s'agit alors d'exposer la fibre soit à l'espace de tête d'un échantillon (solide ou liquide) ou de la plonger directement dans un échantillon liquide. La fibre est ensuite rétractée dans l'aiguille. Les analytes peuvent alors être désorbés pour fin d'analyse. La désorption peut se faire thermiquement par insertion dans le port d'injection d'un chromatographe en phase gazeuse ou encore par solvant avec une interface sur un chromatographe en phase liquide.

Lorsque la fibre SPME est exposée à l'espace de tête gazeux d'un échantillon liquide ou solide, un équilibre s'établit entre les trois phases plutôt que deux comme dans le cas précédent (section 2.2.1). Pour les analytes volatils adsorbés par la fibre de polymère liquide comme le polydiméthylsiloxane, la loi d'Henry peut aussi être appliquée :

$$p = K_3 C_f \quad (7)$$

Où p est la pression partielle d'un analyte dans la phase gazeuse, K_3 est la constante d'Henry pour l'analyte dans la fibre de polymère et C_f est la concentration de l'analyte

dans la fibre. En assumant que la loi des gaz parfaits est suivie, le coefficient de partition fibre-espace gazeux, K_1 , peut être défini comme suit :

$$K_1 = \frac{RT}{K_3} \quad (8)$$

Où R est la constante des gaz ($8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) et T est la température en Kelvin. Pour les composés très volatils, K_3 est élevé, ce qui implique que K_1 est petit. Pour l'échantillonnage gazeux des échantillons liquides, le coefficient de partition espace gazeux-liquide, K_2 , d'un analyte est relié à sa constante d'Henry dans le liquide, K_4 :

$$K_2 = \frac{K_4}{RT} \quad (9)$$

Les composés très volatils ont les plus grandes valeurs de K_4 , donc les coefficients de partition gaz-liquide les plus élevés.

Si on utilise la microextraction en phase solide en exposant la fibre à un espace de tête gazeux au-dessus d'un échantillon liquide, la quantité d'analyte, n_f , extrait par la fibre est selon Zhang (Zhang, 1996) :

$$n_f = \frac{K_1 K_2 V_f C_0 V_l}{K_1 K_2 V_f + K_2 V_g + V_l} \quad (10)$$

où V_f , V_g et V_l sont respectivement les volumes de la fibre, de l'espace de tête et de l'échantillon liquide et C_0 est la concentration initiale de l'analyte dans l'échantillon liquide.

Pour la plupart des analytes, K_2 est relativement petit et un prélèvement dans l'espace de tête d'un échantillon liquide n'affectera pas la quantité adsorbée par la fibre si le volume de l'espace de tête gazeux est plus faible que le volume du liquide ($V_g \ll V_l$).

En définissant $K = K_1 K_2$, l'équation peut donc être simplifiée par :

$$n_f = \frac{KV_f C_0 V_l}{KV_f + V_l} \quad (11)$$

L'équation 11 indique clairement la relation linéaire entre la quantité d'analyte adsorbée par la fibre et la concentration initiale dans l'échantillon liquide.

Parce que les composés organiques ont une forte affinité pour la fibre, les valeurs de K sont habituellement élevées, ce qui implique que la méthode SPME a un grand pouvoir de préconcentration et une bonne sensibilité. Comme l'indique l'équation 11, si V_l est très grand, l'équation devient :

$$n = K_f V_f C_0 \quad (12)$$

L'équation n'est alors plus reliée au volume de l'échantillon. Cela rend la méthode idéale pour les extractions sur le terrain. La fibre du montage peut être plongée directement dans un lac ou une rivière combinant ainsi l'échantillonnage, l'extraction et la préconcentration dans une seule étape (Zhang, 1994).

2.2.3 Méthode normée XP ENV 1250-1 pour la mesure des pertes de matières actives par évaporation dans l'air

La norme française XP ENV 1250-1 (AFNOR, 1995) décrit une méthode d'extraction des matières actives par flux d'air traversant une enceinte contenant du bois traité et le principe d'échantillonnage de l'air sortant pour fin d'analyse. Cette méthode a été développée pour la quantification des substances dans l'air ambiant à partir du bois traité. La méthode est principalement utilisée pour évaluer les pertes de pesticides par le bois. Nous l'utiliserons directement sur des échantillons de bois imprégnés d'huile pour qualifier la fraction volatile de l'huile de traitement. La procédure retenue est différente de celle décrite dans la norme. La différence s'applique sur la préparation des échantillons mais pour l'échantillonnage d'air la procédure est suivie.

Le montage repose sur l'utilisation d'une chambre environnementale, à atmosphère contrôlée, dans laquelle est placée une enceinte cylindrique de petite dimension contenant des échantillons de bois traités avec des produits de préservation. Un des intérêts à placer une petite enceinte dans un environnement à température contrôlé est d'éviter des points froids sur la paroi qui pourraient faire condenser les analytes volatils. À l'extrémité de la sortie d'air, l'orifice rôdé est relié à un ensemble comprenant un piégeage liquide ou un adsorbant solide. Nous utiliserons le piège liquide qui a souvent été utilisé pour l'analyse de l'air (Wu, 1997) et des pesticides (Amin, 1999).

Il s'agit en quelque sorte d'un échantillonnage de l'espace de tête gazeux en contact avec une huile dans un support solide. La différence réside dans le fait que l'huile se

retrouve dans le bois. L'équilibre des composés volatils dans l'air est assujéti à la diffusion des composés dans le bois. Le bois constitue un support pour l'huile et doit donc être considéré comme un élément nouveau par rapport aux équilibres de phases décrites précédemment.

Un des buts de ce montage est d'étudier l'influence de certains paramètres physiques sur les émanations de substances volatiles reliées aux produits de préservation dans le bois. Ainsi, l'influence de la température, du taux de charge de l'enceinte cylindrique et de l'humidité peuvent par exemple être étudiés. Dans notre cas, seul l'effet de la température sera testé en laboratoire.

2.3 Méthodes d'extraction chimique des composantes de l'huile

La caractérisation de la rétention et du relâchement des agents de préservation dans le bois, nécessite l'utilisation de méthodes d'analyses appropriées capables d'extraire et d'analyser l'huile et le PCP dans des matrices comme le bois, le sol et l'eau. Les méthodes d'extraction seront testées pour s'assurer qu'elles extraient de façon quantitative les composés volatils de l'huile. On vérifiera entre autre si le broyage du bois cause une perte de produits volatils.

2.3.1 Extraction par solvant

La méthode d'extraction présentement utilisée dans les laboratoires d'Hydro-Québec est une variante de la méthode faisant appel à la chromatographie gazeuse et à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour la détection respective du PCP et de l'huile (Besner, 1995). Elle consiste à extraire le PCP et l'huile avec un

mélange de méthanol et de dichlorométhane et de les analyser simultanément en chromatographie gazeuse. Un détecteur à ionisation de flamme est utilisé pour la détection des composantes de l'huile et un détecteur à capture d'électron pour le PCP. L'analyse peut également se faire par détection simultanée des composantes de l'huile par spectrométrie de masse.

2.3.2 Extraction par fluide en phase supercritique

Parallèlement au développement de la technique utilisant des solvants, une méthode d'extraction par fluide en phase supercritique fut développée dans les mêmes laboratoires (Leblanc, 1999). Cette dernière méthode présente aussi l'avantage d'utiliser peu de solvant et l'analyse simultanée des composés peut être appliquée. Il n'est cependant pas possible de faire l'extraction d'un grand nombre d'échantillons à la fois. C'est là que réside la principale limitation de l'extraction par fluide en phase supercritique.

C'est l'étude de l'extraction par fluide supercritique qui a permis d'élaborer une méthode qui permet l'extraction par solvant des agents de préservation du bois directement sur des carottes de bois et non plus sur du bois broyé (Leblanc, 1997).

Un fluide supercritique est formé dans des conditions égales ou supérieures à son point critique défini par la température (T_c) et la pression (P_c) au-dessus desquelles le gaz ne deviendra pas un liquide peu importe la pression, et le liquide ne deviendra pas un gaz peu importe la température. Le diagramme de la Figure 1 montre la relation qui existe entre les états solide, liquide et gazeux d'un composé. Lorsque la température et la

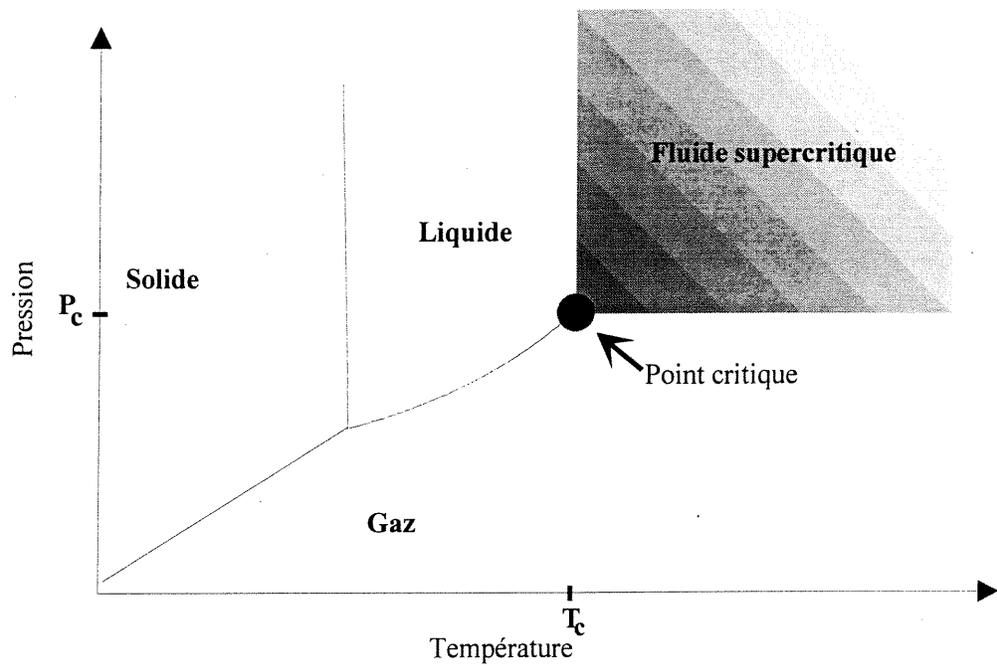


Figure 1 : Diagramme de phase d'un produit chimique

pression d'un système gaz-liquide sont augmentées pour se rapprocher du point critique, la pression comprime la phase gazeuse tandis que la température dilate la phase liquide. La densité de chacune des phases va alors changer jusqu'à ce qu'elles soient identiques. En fait, au-delà du point critique, aucune distinction entre les phases gazeuse et liquide ne peut être faite.

Le fluide supercritique a une densité qui est de 100 à 1000 fois plus élevée que celle du gaz correspondant. Les interactions moléculaires sont donc beaucoup plus présentes que dans le gaz (Riekkola, 1993), ce qui lui confère un pouvoir de solvation s'approchant de celui des liquides. Par contre, les valeurs de viscosité se rapprochent plus des gaz que des liquides. Quant au coefficient de diffusion, il est de un à deux ordres de grandeur plus élevé que dans les liquides correspondants. Ces dernières particularités permettent un transfert de masse plus efficace d'un soluté dans les fluides supercritiques que dans leurs liquides correspondants. En résumé, un fluide en phase supercritique possède un pouvoir de solvation se rapprochant de celui d'un liquide et un pouvoir de diffusion se rapprochant de celui d'un gaz, ce qui permet l'extraction d'analytes dans la matrice d'un échantillon ayant des pores de très faibles dimensions. Bien que les fluides supercritiques aient des propriétés permettant des extractions rapides et efficaces, la solubilité des composés y est habituellement inférieure à celle obtenue dans les solvants. Par contre, en changeant les conditions d'extraction (température et pression), le pouvoir de solvation des fluides en phase supercritique est modifié, ce qui permet d'extraire différentes classes de composés dans une matrice.

Le fluide le plus utilisé est le dioxyde de carbone (Hawthorne, 1990). Étant donné qu'il n'est pas réactif, il empêche les réactions d'oxydation en cours d'extraction. De plus, il est peu toxique et ne représente pas de danger sérieux dans un laboratoire. Sa pression et sa température critiques sont relativement basses, ce qui n'est pas contraignant du point de vue instrumental. Enfin, il est disponible commercialement à très haute pureté à un coût raisonnable.

Le CO₂ présente toutefois le désavantage d'être non-polaire, ce qui diminue son domaine d'application vis-à-vis des analytes polaires. Il est cependant possible d'ajouter un modificateur organique (1-10 % en volume). Le modificateur peut être ajouté directement dans la cellule d'extraction ou il est possible d'acheter des cylindres pré-mélangés. La première approche est bonne pour tester l'effet des modificateurs. Quant à la deuxième, elle est idéale lorsqu'un grand nombre d'échantillons doit être traité.

2.4 Méthode d'analyse de l'huile

Dans le passé, l'huile utilisée pour l'imprégnation du bois était analysée par FTIR. Cette méthode permet d'analyser l'huile grâce à la vibration du groupement chimique C-H, propre aux alcanes, à 2930 cm⁻¹ (Besner, 1995). Cette approche ne permet cependant pas l'identification spécifique des molécules contenues dans l'huile. L'huile a par la suite été analysée par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (Leblanc, 1999). La chromatographie permet de séparer quelques 150 molécules contenues dans l'huile. Par contre, comme l'identification des

composés se fait par correspondance des temps de rétention, elle est rendue difficile compte tenu du nombre élevé de molécules dans l'huile.

La méthode d'analyse qui nous permettra de séparer et d'identifier rapidement les composés de l'huile a été développé dans les laboratoire de l'IREQ (Besner, 1997). Wang et Fingas ont utilisé une méthode basée sur la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) pour quantifier les aliphatiques et les aromatique dans du pétrole brut (Wang, 1994).

2.4.1 Chromatographie en phase gazeuse

En bref, la chromatographie gazeuse permet la séparation des composés dans un mélange. L'échantillon est d'abord volatilisé dans le port d'injection s'il n'est pas déjà gazeux. Le mélange est ensuite entraîné par le gaz porteur sur une colonne sélectionnée qui va séparer les différents composés de l'échantillon. L'ordre d'élution dépend du point d'ébullition des composantes et de la nature de leurs interactions avec la phase stationnaire. Plus un composé aura une forte pression de vapeur, moins il sera retenu sur la colonne. Pour qu'une séparation soit réussie, il faut respecter certains critères : tous les constituants doivent être suffisamment retenus sur la colonne pour y être séparés et l'analyse doit être effectuée dans un temps raisonnable. Les composés sont ensuite détectés. La chromatographie gazeuse est limitée aux composés qui ne se décomposent pas en se vaporisant et qui sont volatils ou que l'on peut rendre volatils en les dérivant.

2.4.1.1 Colonne chromatographique

Une colonne chromatographique contient une couche d'un composé chimique non-volatil qui est déposée en film mince sur la paroi pour les colonnes capillaires ou déposée sur un solide inerte pour les colonnes garnies.

Les colonnes les plus utilisées sont les colonnes de diméthylsiloxane et de 5 % phényle/95 % diméthylsiloxane. Ces phases stationnaires relativement non-polaires sont moins portées à se décomposer (plus résistantes aux hautes températures) que les phases plus polaires (Kitson, 1996). L'épaisseur de la phase stationnaire est une variable importante à considérer. Une phase stationnaire épaisse (0,3 μm) retiendra les composés plus lourds tandis qu'une phase plus mince (0,1 μm) retiendra les composés plus légers. Une phase stationnaire mince séparera donc mieux les composés légers et inversement.

Les conditions chromatographiques (type de colonne, taux de chauffe, débit du gaz porteur) ont été choisies de façon à satisfaire l'objectif de l'étude soit, une identification générale des composés de l'huile, surtout de la partie volatile dans un temps raisonnable.

2.4.2 Spectrométrie de masse

Le spectromètre de masse est un appareil qui mesure le rapport masse sur charge d'ions (m/z) en phase gazeuse et permet de connaître l'abondance de chacune des espèces ioniques. L'instrument est étalonné avec des ions dont on connaît le rapport m/z . Un

spectromètre de masse comprend : un système d'introduction, un système à vide, une source d'ionisation, un analyseur de masse et un système de détection.

2.4.2.1 Système d'introduction

Le chromatographe en phase gazeuse et le spectromètre de masse sont deux appareils qui se complètent bien : le chromatographe peut séparer les produits d'un mélange, ce qu'on ne peut pas faire avec un spectromètre de masse ; le spectromètre de masse permet l'identification précise des molécules, ce qui est plus difficile avec un chromatographe couplé à un autre type de détecteur. De plus, ils ont en commun de fonctionner en phase gazeuse.

Cependant, ces deux appareils ne fonctionnent pas aux mêmes pressions. Alors que le chromatographe en phase gazeuse est à la pression atmosphérique, le spectromètre de masse demande des pressions de 10^{-4} torr pour éviter les interactions ion-molécule qui pourraient mener à des patrons de fragmentation non-reconnaissables. C'est pourquoi une interface est nécessaire pour coupler le chromatographe en phase gazeuse au spectromètre de masse.

L'interface entre les deux appareils doit être conçue de façon à ce que les analytes ne se décomposent ou ne condensent pas avant d'entrer dans le spectromètre de masse. Pour ne pas que les analytes condensent, l'interface doit être maintenue à une température supérieure à celle du composé qui a le plus haut point d'ébullition dans l'échantillon.

Pour les colonnes capillaires, une interface directe peut être utilisée puisque la capacité de pompage du spectromètre est généralement suffisante pour contrôler les débits de

gaz de 1-3 mL/min. Lorsqu'un autre type de colonne est utilisé, par exemple, mégabore avec 3-5 mL/min ou garnissage avec 15-40 mL/min, l'interface est plus complexe pour diminuer le flux de la colonne. Dans ce cas, on utilise souvent une interface appelée séparateur de jet.

2.4.2.2 La source d'ionisation

Il existe plusieurs techniques d'ionisation mais les plus courantes pour le GC/MS sont l'impact électronique et l'ionisation chimique (Kitson, 1996). L'ionisation par électrons est la méthode d'ionisation que nous utiliserons dans cette étude. Les électrons d'un filament sont accélérés par un potentiel de 70 V et leur énergie cinétique est donc de 70 eV. Lorsque ces électrons entrent en collisions avec des molécules neutres, ils peuvent enlever des électrons aux molécules, ce qui produit d'autres électrons libres et des ions positifs. L'énergie produite par ce type d'ionisation est élevée et normalement les ions moléculaires sont en partie ou totalement brisés en ions fragments et en atomes neutres.



2.4.2.3 L'analyseur de masse

L'analyseur de masse sépare les ions en les faisant interagir avec un champ électrique ou magnétique. L'analyseur de masse utilisé pour nos expériences est un quadropôle. Il est constitué de quatre électrodes reliées électriquement deux par deux. Une

combinaison de voltage dc et rf est appliquée sur les électrodes. Chacune des paires d'électrodes a un voltage de même intensité mais de signes opposés. Ces deux voltages créent un champ quadrupolaire sensible aux rapports m/z . Lorsque le quadrupôle fonctionne, il transmet les ions qui ont des trajectoires stables dans le champ quadrupolaire. En balayant le champ quadrupolaire, on balaye un certain domaine de masses. Les ions sont ensuite détectés par le détecteur, souvent un multiplicateur d'électrons.

2.4.2.4 Le spectre de masse

Le spectre de masse est une représentation graphique de la variation en intensité des ions observés sur un domaine de valeurs m/z . Un exemple est donné à la Figure 2. Sur un spectre de masse, il y a les ions moléculaires et les ions fragments. L'interprétation du spectre de masse permet d'identifier la nature des composés.

Lorsqu'un chromatographe est couplé à un spectromètre de masse, on peut mesurer la variation de l'intensité en fonction du temps pour un rapport m/z donné ou on peut mesurer la variation de l'intensité totale de tous les ions à un temps donné. Dans notre travail nous avons utilisé ce dernier mode de mesure. À un instant donné on peut identifier les produits chimiques présents en interprétant le patron de fragmentation qui est en général propre à une molécule. Pour l'interpréter, il est aussi important de regarder l'intensité du signal que le rapport m/z . Dans notre étude, l'interprétation des spectres de masses est faite à partir de recherche dans une bibliothèque informatisée. Le logiciel d'acquisition permet l'identification du pic d'un produit obtenu expérimentalement en comparant son spectre de masse aux spectres de masse de

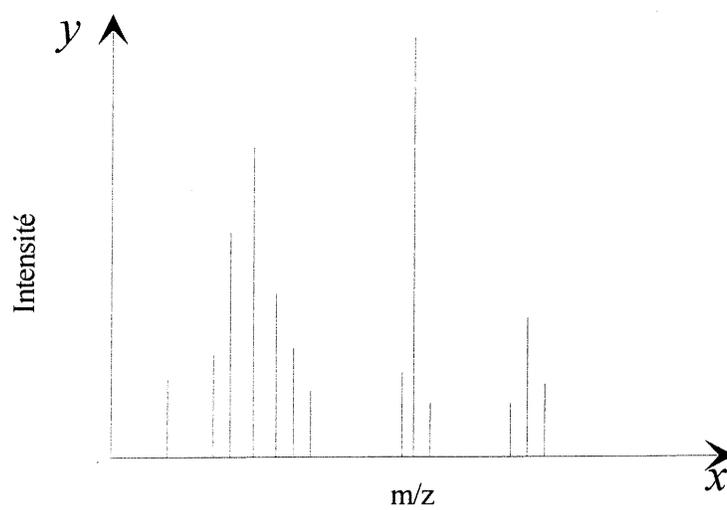


Figure 2 : Exemple d'un spectre de masses

produits purs contenus dans la bibliothèque. Le logiciel donne ensuite les molécules dont le spectre de masse correspond le mieux au spectre obtenu par l'expérimentateur.

3 Méthodologie et instrumentation

3.1 Système de chromatographie en phase gazeuse

Les analyses ont été effectuées sur deux chromatographes HP modèle 5890. L'un était équipé d'un injecteur automatique, modèle 7673 pour l'introduction des échantillons liquides directement en tête de colonne (Hewlett Packard, Palo Alto, Californie, États-Unis). Et l'autre était muni d'un port d'injection à flot divisible/non-divisible qui a été utilisé en mode non-divisible pour la désorption de la fibre SPME. Les injections d'échantillons gazeux ont été effectuées manuellement sur l'injecteur en tête de colonne. L'un des chromatographes était équipé d'un détecteur de masse HP de modèle 5971, et l'autre de modèle 5972. Les interfaces directes utilisées pour le couplage des chromatographes aux détecteurs étaient maintenues à une température de 280 °C. Une pompe à diffusion et une pompe mécanique permettent d'abaisser la pression dans le détecteur à moins de 10^{-1} torr. Les masses de 50 à 500 daltons sont balayées. Le pic de solvant est éliminé en utilisant un délai de 3 min après injection avant de mettre en fonction le multiplicateur d'électrons du détecteur.

Les séparations ont été effectuées sur une colonne HP-1MS de 30 m et de 0,25 mm de diamètre, avec une épaisseur de film de 0,17 μm (Brockville, Ontario, Canada). Des volumes de 0,5 μL d'échantillons liquides sont injectés en tête de colonne. Nous avons utilisé dans cet injecteur des chambres de verre désactivé de 0,75 mm et de 4 mm

(Sigma-Aldrich, Oakville, Ontario, Canada). Le débit d'hélium utilisé comme gaz porteur est de 1 mL/min. Un contrôle de débit en mode constant permet de compenser pour l'augmentation de la résistance avec la température en augmentant la pression en tête de colonne. Le four est initialement à une température de 55 °C pendant 3 min pour ensuite être augmenté jusqu'à 275 °C à un taux de chauffe de 20 °C/min. La température finale est gardée constante pendant 2 min. La température de l'injecteur en tête de colonne est toujours 3 degrés au-dessus de celle du four. Quant à l'injecteur à flot divisible, il a été maintenu à une température de 278 °C.

Le contrôle du chromatographe en phase gazeuse ainsi que l'acquisition et le traitement des données ont été faits à l'aide du logiciel HP3365 Chemstation (Hewlett Packard). Le logiciel d'acquisition du spectromètre de masse comprend une bibliothèque du National Bureau of Standard qui compte 75 000 spectres de masses (NBS75K) associés à leur molécule. Cette bibliothèque est utilisée pour l'identification des composantes de l'huile.

3.2 Méthodes d'extraction de l'huile

3.2.1 Procédure d'imprégnation du bois

Des carottes de bois sont prélevées d'un poteau non traité à l'aide d'une sonde Pressler d'un diamètre interne de 5,05 mm (Suunto, Finlande). Ces carottes sont pesées et mises dans des éprouvettes qui sont placées dans une enceinte fermée de 2 litres. Un vide de 375 torr est appliqué dans cette enceinte. Le vide est brisé en laissant s'écouler sur le contenu de chaque éprouvette environ 2 mL d'huile à l'aide d'un robinet. Puis le

vide est refait lors de la fermeture du robinet pour faire pénétrer l'huile dans les carottes. Après 5 min de pénétration, l'enceinte est ouverte et les carottes sont alors essuyées pour enlever l'excédant d'huile, et puis elles sont pesées à nouveau pour connaître la masse d'huile exacte absorbée. La masse d'huile adsorbée nous servira à déterminer les rendements des méthodes d'extraction chimique.

Un certain nombre de ces carottes a été broyé en particules de moins de 20 mailles avec un moulin Thomas-Wiley (VWR Scientific, Montréal, Québec, Canada) pour l'étude des rendements d'extraction sur poudre de bois. Il n'est pas possible de procéder par gravimétrie pour connaître la masse d'huile initiale dans la carotte puisqu'il y a une perte de particules de bois dans le moulin. La poudre résultant du broyage de plusieurs carottes sera regroupée pour produire un échantillon unique pour les essais d'extractions. Dans ce cas, les résultats d'extraction des méthodes seront présentés en pourcentage de masse d'huile par unité de masse de bois (% poids/poids).

3.2.2 Extraction par solvant

La carotte ou la poudre de bois est placée dans une éprouvette contenant un mélange 3 : 1 MeOH : CH₂Cl₂. Les éprouvettes sont ensuite mises dans un bain aux ultrasons (Ultrasonic, Fisher Scientific, Fairlawn, New-Jersey, États-Unis), pour une période de 20 min. Le liquide des éprouvettes est récupéré dans des bouteilles de 1,5 mL (Supelco, Mississauga, Ontario, Canada) qui sont ensuite placées dans le carrousel de l'injecteur automatique. Dans le cas de la poudre de bois, la solution d'extraction est filtrée à l'aide d'un papier Whatman No. 50 (Fisher Scientific) avant d'être transférée dans les bouteilles de 1,5 mL.

3.2.3 Extraction par fluide en phase supercritique

Les extractions par fluide en phase supercritique ont toutes été réalisées à l'aide d'un appareil de Hewlett Packard modèle 7680A dont un schéma du montage simplifié est présenté à la Figure 3. Ce montage comporte une pompe mécanique haute pression (A) de type réciproque à débit variable et refroidie à l'aide de CO₂ cryogénique. Cette pompe sert à alimenter en fluide supercritique la chambre (B) contenant l'échantillon aux conditions de pression et de débit prescrites. Le restricteur (C) est de type variable, permettant ainsi d'ajuster la pression (i.e. la densité) et le débit de façon indépendante. Sa température peut aussi être ajustée de façon à compenser pour la détente adiabatique du fluide en phase supercritique, évitant ainsi tout blocage de l'orifice pouvant résulter de l'accumulation de glace. La trappe (D) destinée à piéger les analytes est vissée de façon étanche directement à la sortie du restricteur. Elle peut être remplie de différents matériaux (billes d'acier, charbon activé ou tout adsorbant chimique à phase greffée sur substrat de silice) pouvant améliorer la quantitativité ou la sélectivité de la récupération des analytes extraits. Afin d'accroître le piégeage des composés les plus volatils, cette trappe peut aussi être refroidie jusqu'à -30 °C par jet de CO₂ liquide. Lorsque l'extraction est terminée, une deuxième pompe (E) à simple piston permet de faire circuler un ou deux solvants (F) successivement à travers la trappe d'acier en fermant la vanne V3. Habituellement, le solvant est récupéré dans des bouteilles étanches de 1,5 mL dont le bouchon vissable et troué comporte un septum de caoutchouc dont la surface interne est recouverte d'une membrane de polytétrafluoroéthylène (Supelco, Mississauga, Ontario, Canada).

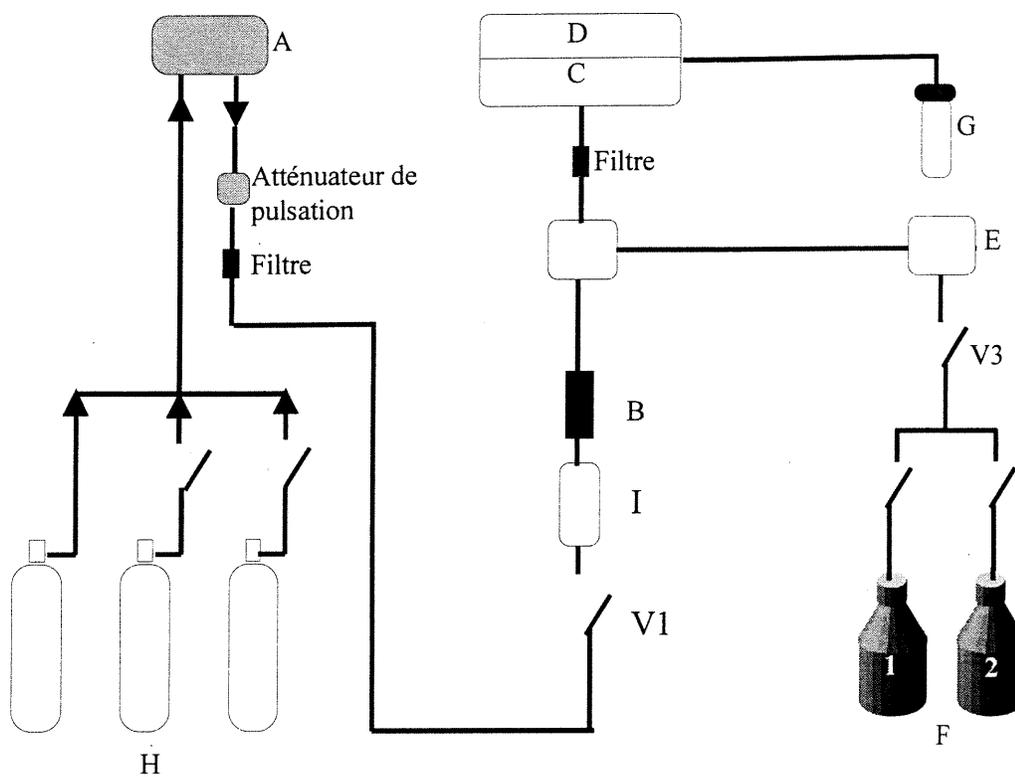


Figure 3 : Schéma du montage d'extraction par fluide en phase supercritique

Le solvant est transféré dans la bouteille à l'aide d'une tour d'injection faisant partie de l'appareil et comportant une aiguille creuse. Cependant, une étude précédente (Leblanc, 1999) a révélé des pertes de composantes de l'huile par la ligne de rebut (D à G). Même en abaissant la température de la trappe d'acier à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, elle ne retient pas tous les composés volatils. Nous avons donc utilisé lors de nos expériences une deuxième trappe (G) en aval de la première. Cette trappe est une bouteille de 10 mL (Supelco) contenant un mélange de solvant identique à celui utilisé pour le rinçage de la trappe d'acier (3 : 1 MeOH : CH_2Cl_2). Il est alors possible de garder le piège d'acier à la température de la pièce puisque les analytes seront piégés de toute façon par la seconde trappe.

La valve V1 située avant l'entrée de la chambre d'extraction permet d'effectuer l'extraction en mode dynamique (lorsque V1 est en position fermée). L'appareil permet également de choisir entre trois types de fluides (H). Dans le cadre de cette étude, un mélange de 10 % méthanol dans du CO_2 est utilisé pour toutes les extractions. La température d'extraction par fluide en phase supercritique est contrôlée par des éléments de préchauffage (I) situés en amont de la cartouche. Les paramètres d'extraction sont contrôlés à l'aide du logiciel HP-G1225 (Hewlett Packard).

Les cartouches ou chambre d'extraction en acier inoxydable provenant de chez Hewlett Packard ont un volume interne de 1,5 mL. Les extrémités sont fermées par des capsules vissables en PEEK comportant un orifice poreux permettant au fluide supercritique de circuler dans la chambre d'extraction tout en maintenant en place l'échantillon. Juste avant le début de l'extraction, la cartouche est automatiquement

positionnée dans une enceinte chauffée et couplée de façon étanche avec le reste du montage. Les éléments de préchauffage mentionnés plus tôt, servent à porter la température du fluide aux conditions supercritiques désirées et à s'assurer que la température (i.e. la densité) est homogène dans toute la chambre d'extraction.

Les conditions utilisées sont basées sur une étude faite par Leblanc (Leblanc, 1997). Ainsi, les extractions ont toutes été réalisées en mode dynamique, à une densité de fluide supercritique de 0,65 g/mL et à une température de 120 °C pendant 10 min. Le restricteur en aval de la trappe d'acier est maintenu à une température de 45 °C afin d'éviter toute condensation et blocage du système. La trappe d'acier est maintenue à une température de 22 °C. Après l'extraction, la trappe d'acier est rincée avec un volume de 2 mL d'un mélange 3 : 1 MeOH : CH₂Cl₂.

3.3 Méthodes d'extraction dans l'air des produits volatils de l'huile

3.3.1 Échantillonnage d'espace de tête gazeux

Pour les équilibres de phases huile/gaz, nous avons introduit 5 mL d'huile dans une bouteille de 20 mL (Supelco). Ces bouteilles ont été fermées hermétiquement avec un bouchon en aluminium perforé dans lequel est introduit un septum en caoutchouc. La face interne des septa est recouverte d'un film de polytétrafluoroéthylène. Les bouteilles sont ensuite portées à la température d'étude en les conditionnant dans une étuve pendant 2 h. Un volume de 100 µL est prélevé de l'espace gazeux avec une seringue à gaz de 500 µL (Supelco).

3.3.2 Microextraction en phase solide

Le montage pour la microextraction en phase solide provient de chez Supelco. La procédure d'échantillonnage est montrée à la Figure 4. Nous avons utilisé une fibre en polydiméthylsiloxane de 100 μm et de 1 cm de longueur. Le montage est muni d'une aiguille ajustable avec une jauge pour régler la profondeur d'introduction de la fibre dans l'échantillon ou dans le port d'injection. Un ressort rétracte la fibre dans l'aiguille de protection et un mécanisme de blocage permet de la maintenir dans une position d'exposition pour l'extraction ou la désorption.

Pour tous les essais, un volume de 25 μL d'huile a été mis dans les bouteilles de 20 mL décrites à la section 3.3.1. Les bouteilles sont portées à la température voulue dans un bain thermostaté (Haake F3 digital, Fisher Scientific) pendant 2 h. La fibre est ensuite exposée à l'espace gazeux au-dessus de l'huile. Pour chaque étude de température et de temps donnée, une seule bouteille est utilisée pour effectuer trois prélèvements successifs. La fibre est désorbée dans l'injecteur à flot divisible pendant 3 min à 278 $^{\circ}\text{C}$. Les conditions du GC/MS sont celles données à la section 3.1. Afin d'éviter que les pics chromatographiques ne plafonnent, un diviseur de flot en forme de T est installé à la sortie de la colonne. Une colonne désactivée de 0,05 mm de diamètre allant au détecteur est installée à l'une des sorties du T, tandis qu'une autre colonne désactivée de 0,25 mm allant dans l'air est branchée à l'autre sortie. À la suite d'une première désorption de 3 min, une seconde désorption a été effectuée pour vérifier que la fibre ne contient plus de composés appartenant à l'huile. Le chromatogramme obtenu ne montre aucun composé de l'huile dès la deuxième désorption.

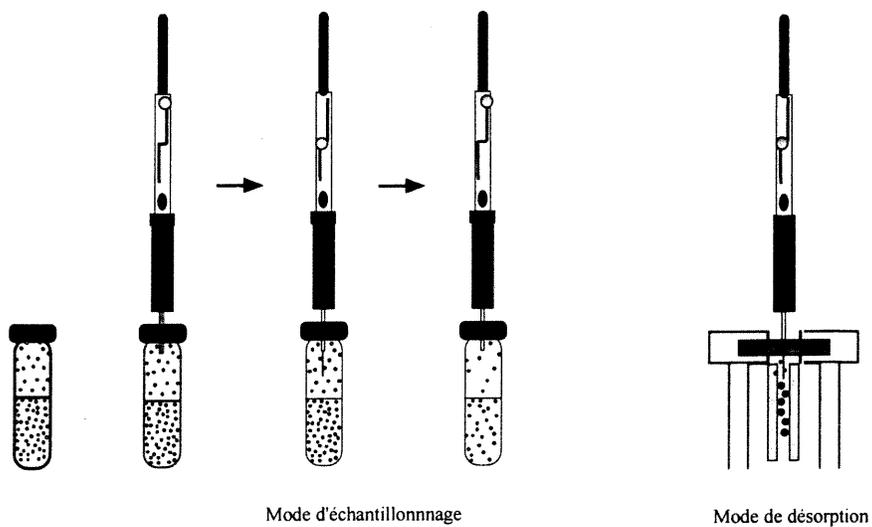


Figure 4 : Procédure d'échantillonnage avec fibre SPME

3.3.3 La méthode normée XP ENV 1250-1

Un montage d'essai dont une photographie apparaît à la Figure 5, a été construit à partir de la norme XP ENV 1250-1. Une photographie de cette enceinte est reproduite à la Figure 5. Son volume a été estimé à environ 6 L selon les dimensions des pièces qui la composent. L'enceinte comporte un cylindre (A) fermé par deux couvercles (C, D) à l'aide de joints d'étanchéité en polytétrafluoroéthylène (B). Le matériau utilisé est du verre borosilicaté en raison de son inertie chimique et sa surface lisse minimisant ainsi les risques d'adsorption physique.

La température à l'intérieur de l'enceinte est mesurée à l'aide d'un thermocouple (E) fixé dans un orifice (F) du couvercle de l'extrémité d'entrée d'air. Le second orifice (G) de ce couvercle est fermé avec un bouchon qui est retiré lors du prélèvement des substances de l'espace gazeux. L'orifice rodé du couvercle de l'extrémité de sortie d'air est relié à un piège (H) qui contient un mélange 3 : 1 MeOH : CH₂Cl₂. Le piège est surmonté d'un réfrigérant (I) sur la partie haute duquel l'air est aspiré par l'intermédiaire d'une pompe (J) (Alpha 1 Ametek, Supelco). La pompe permet de choisir un taux de renouvellement d'air entre 5 et 5000 mL/min dans l'enceinte. L'enceinte est munie d'un portoir (K) (Figure 5) permettant d'insérer cinq blocs dans l'environnement.

Ce montage est placé dans une chambre environnementale (Tenney Engineering, New York, États-Unis) de 2,5 m de largeur par 2,5 m de hauteur et de 6 m de longueur. Toutes les surfaces internes sont recouvertes de panneaux en acier inoxydable de type

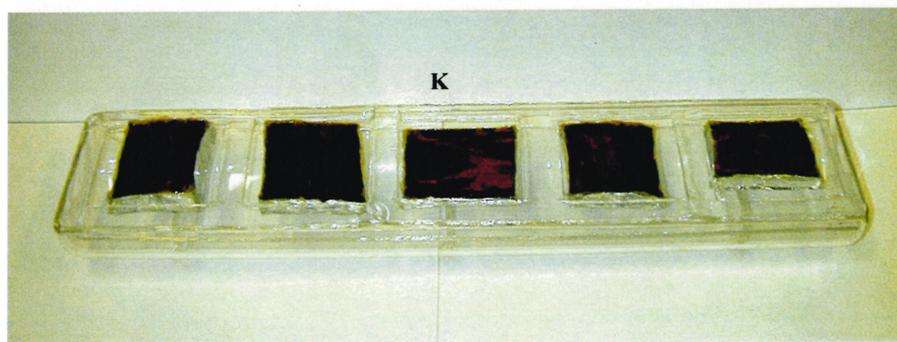
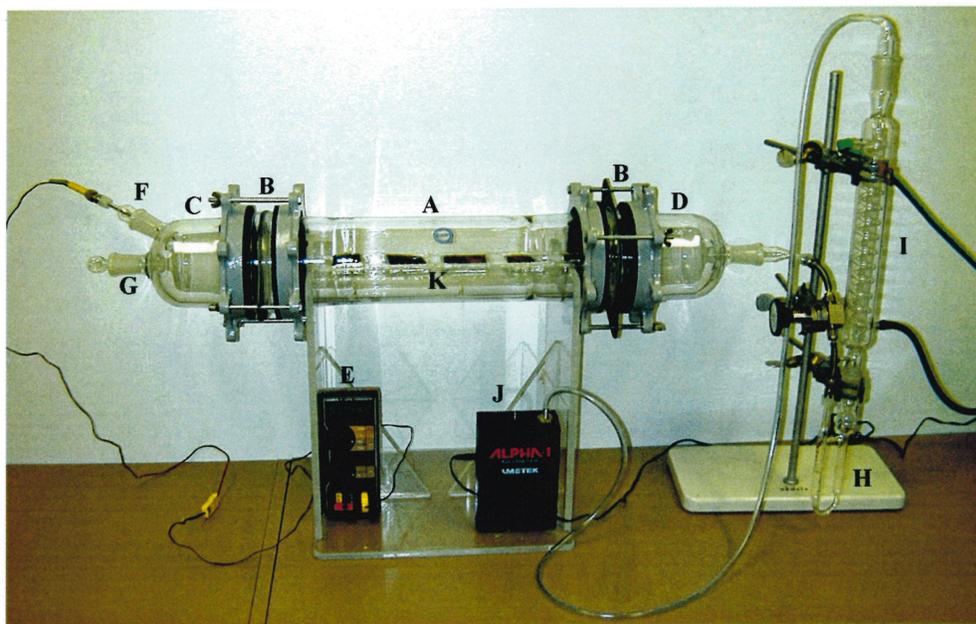


Figure 5 : Montage de la méthode XP ENV 1250-1

316 avec fini poli. La température de la chambre peut être variée entre 0 à 60 °C avec une précision de 2 °C, et l'humidité relative entre 0 et 100 % avec une précision de 3 %. L'air de la chambre est continuellement aspiré à travers la paroi d'un baril de 160 L rempli de charbon activé afin de retenir les composés organiques qui pourraient être présents dans l'environnement.

Pour cette expérience, des blocs de bois d'environ 5 cm longueur par 5 cm de largeur et 1 cm d'épaisseur sont taillés de la surface d'un poteau traité. Seule la surface naturelle du poteau est exposée, les autres surfaces sont recouvertes d'aluminium et scellées avec des joints de colle époxy. Les blocs de bois sont alors placés sur le portoir dans l'enceinte cylindrique, puis cette dernière est fermée. La température initiale de la chambre environnementale est fixée à 20 °C avec une humidité relative de 45 %. Les blocs sont équilibrés à cette température sur une période de deux heures incluant le temps pour atteindre la température voulue. On effectue un premier prélèvement de l'air de l'enceinte en faisant passer le volume gazeux à travers le piège liquide à l'aide de la pompe. Ce prélèvement est fait sur 12 min à raison de 500 mL/min pour un volume total de 6 L. L'enceinte cylindrique ainsi que le support des échantillons sont construits de façon à avoir un flux d'air laminaire lors du prélèvement. Toutefois, de faibles perturbations peuvent se produire, ce qui fait que la totalité des substances volatiles contenues dans l'enceinte après équilibre n'est pas nécessairement prélevée. La température de la chambre environnementale est ensuite portée à 25 °C et le volume gazeux est de nouveau prélevé après deux heures d'équilibration, et ainsi de suite

jusqu'à 40 °C par incrément de 5 °C. Une pipette Pasteur est utilisée pour recueillir le solvant du piège et le transférer dans un ballon de 10 mL complété au trait de jauge.

Le Tableau 1 donne une comparaison des principaux éléments des trois méthodes d'échantillonnage utilisées pour valider l'identification de la fraction volatile de l'huile de traitement.

3.4 Produits chimiques et préparation des solutions

Le dioxyde de carbone utilisé comme fluide supercritique avait une pureté >99,9999 % (Scott Specialty Gases, Plumsteadville, Pennsylvanie, États-Unis). Les hydrocarbures et leur dérivés halogénés ne dépassaient pas 10 ppb et 1,0 ppb (poids/poids) respectivement. Ce point est particulièrement important puisque les impuretés peuvent s'accumuler dans la trappe d'acier en même temps que les analytes et ainsi interférer lors des analyses chromatographiques subséquentes.

L'hélium utilisé comme gaz porteur pour la chromatographie à une pureté de 99,999 % (Prodair, Lasalle, Québec, Canada). Le méthanol et le dichlorométhane sont de qualité Optima (Fischer Scientific). Tous les solvants ont été utilisés tels que reçus, sans distillation supplémentaire. Les solutions étalons d'huile ont été préparées par ajouts de fractions de solutions mères. La concentration des solutions mères était d'environ 6 g/L d'huile dans un mélange de méthanol et de dichlorométhane en proportion 3 pour 1.

Tableau I : Comparaison des conditions expérimentales des méthodes d'échantillonnage d'espace de tête

Méthode	Prélèvement direct de l'espace de tête	Prélèvement par microextraction en phase solide	Prélèvement par barbotage de l'espace de tête dans un piège à solvant (XP ENV 1250-1)
Mode d'opération	Statique	Statique	statique
Équilibre de phases	liquide/gaz	liquide/gaz/solide	liquide/gaz
Volume de l'enceinte	20 mL	20 mL	6 L
Type d'échantillon	5 mL d'huile	25 µL d'huile	5 blocs de bois imprégnés d'huile (surface exposée : 125 cm ²)
Mode de conditionnement thermique	étuve	bain thermostaté	chambre environnementale
Temps d'équilibre	2 h	2 h phases liquide/gaz + 15 min phases liquide/gaz/solide	2 h
Mode de prélèvement	100 µL de la phase gazeuse	adsorption sur phase solide de polydiméthylsiloxane	piège à solvant (3 : 1 MeOH : CH ₂ Cl ₂)
Mode d'injection	injection manuelle avec seringue	3 min de désorption des analytes sur phase solide dans le port d'injection	injection liquide de 0,5 µL à l'aide d'un injecteur automatique

L'huile utilisée comme solvant pour le PCP est manufacturée par Shell Canada (Sarnia, Ontario, Canada) sous l'appellation 645-900 et est conforme à la norme internationale CSA O80.201-97 relative aux solvants organiques de type A de l'Association canadienne de normalisation (ACNOR, 1997). Cette huile est également identifiée comme étant l'huile P9 selon la norme américaine équivalente (American Wood Preservers' Association, 1999).

4 Résultats et Discussion

4.1 Nature des constituants de l'huile de traitement du bois

4.1.1 Analyse chromatographique de l'huile

La Figure 6 représente un chromatogramme type de l'huile de traitement. Nous avons fait un compromis dans les conditions chromatographiques afin d'obtenir une bonne résolution dans un temps d'analyse raisonnable. Les pics ne sont donc pas tous bien séparés les uns des autres et il y a plusieurs épaulements et recouvrements. De plus, les pics ne sont pas séparés à la ligne de base. Cependant, une meilleure séparation de tous les constituants aurait demandé un temps plus long que les 16 min jugées acceptables pour ce type d'analyse.

Un déplacement de la ligne de base est aussi observé dans le temps. Ce phénomène est dû à la dégradation de la colonne aux températures élevées. L'analyse commence à une température de 55 °C pour augmenter jusqu'à 275 °C à la fin de la programmation. Plus la température augmente, plus la colonne perdra des molécules de polymère de sa paroi, ce qui donnera un signal de fond plus élevé.

Les pics à la fin du chromatogramme sont moins bien résolus qu'au début. Cela est en partie dû à la colonne chromatographique utilisée qui a un film d'une épaisseur de 0,17 μm . Ce film qui est plutôt mince séparera mieux les composés légers que les composés lourds.

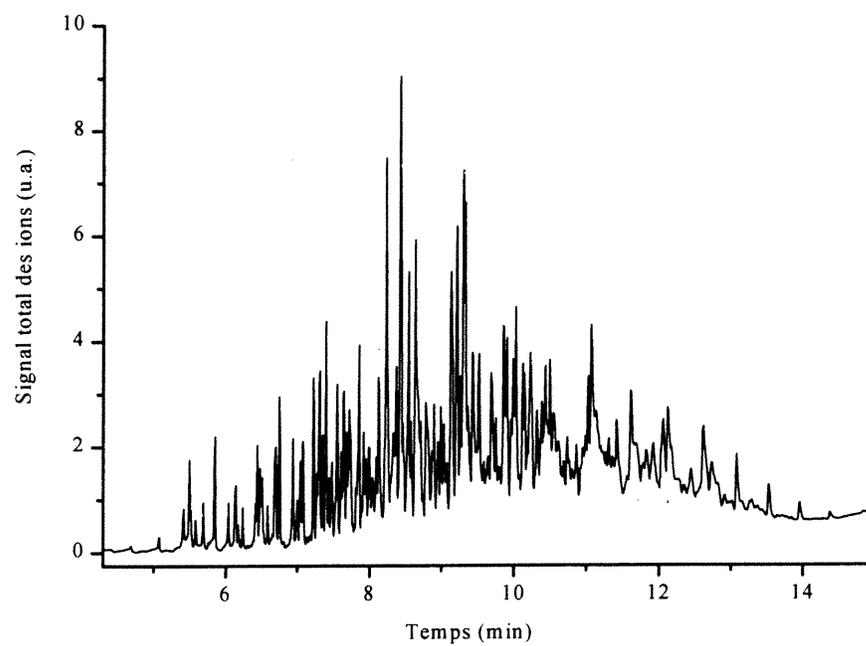


Figure 6 : Chromatogramme type des composantes de l'huile

4.1.2 Identification des composés de l'huile

Cette étape de travail permettra de donner un indice sur la nature des composantes de l'huile et non de faire une identification absolue de tous les pics contenus sur le chromatogramme. Le Tableau II montre les types de molécules que l'on retrouve sur le chromatogramme en fonction des temps de rétention.

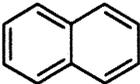
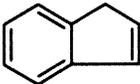
Les pics 1 à 21 dont les temps de rétention sont entre 4,5 et 7,5 min sur la Figure 7 sont associés à la famille des alkylbenzènes, sauf pour les pics 10, 18 et 21 associés respectivement à l'indane, au dihydrométhylindène et au tétrahydronaphtalène. À l'intérieur de cette fenêtre, plus les temps de rétention sont longs, plus les molécules sont substituées ou elles sont substituées avec de plus longues chaînes aliphatiques. Lorsque les pics ne sont pas identifiés sur le chromatogramme, c'est que le pourcentage de correspondance avec les spectres de la bibliothèque NBS75K était sous 80 %.

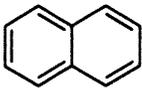
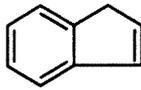
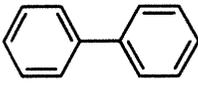
La deuxième section du chromatogramme présenté à la Figure 8 s'étend de 7,5 à 10,0 min. Cette section est nettement associée aux molécules à deux cycles de type naphthalène et indène. Encore une fois, plus les temps de rétention sont longs, plus les molécules sont substituées, et ce peu importe qu'elles aient ou non des insaturations.

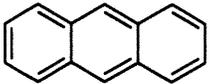
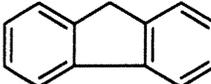
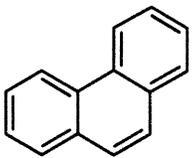
De 10,0 à 14,5 min, la fin du chromatogramme présentée à la Figure 9, comme les pics sont moins bien résolus les spectres sont contaminés et l'indice de correspondance avec la banque de données en souffre. Les molécules identifiées correspondent encore à des naphthalènes substitués plusieurs fois ou possédant de longues chaînes aliphatiques. Des molécules à trois cycles de type fluorène, anthracène et phénanthrène, et des molécules de types azulène et biphenyl se retrouvent aussi dans cette plage de temps de rétention.

Tableau II : Identification des composantes aromatiques de l'huile en fonction des domaines chromatographiques

Domaine (min)		Temps de rétention (min)	Identification selon la plus forte probabilité de correspondance	Correspondance avec la banque de spectres NBS75K (%)	Noyaux aromatiques représentatifs du domaine
4,5-7,5	1	4,68	xylène	90	
	2	5,08	diméthylbenzène	80	
	3	5,50	éthylméthylbenzène	91	benzène
	4	5,59	triméthylbenzène	93	
	5	5,69	éthylméthylbenzène	86	
	6	5,86	triméthylbenzène	91	
	7	6,04	méthylpropylbenzène	90	
	8	6,13	diméthyléthylbenzène	87	
	9	6,18	méthylméthyléthylbenzène	94	
	10	6,24	indane	81	
	11	6,43	méthylpropylbenzène	90	
	12	6,51	diéthylbenzène	86	
	13	6,58	méthylpropylbenzène	80	
	14	6,70	diméthyléthylbenzène	91	
	15	6,94	diméthyléthylbenzène	81	
	16	7,04	tétraméthylbenzène	95	

Domaine (min)	Temps de rétention (min)	Temps de rétention (min)	Identification selon la plus forte probabilité de correspondance	Correspondance avec la banque de spectres NBS75K (%)	Noyaux aromatiques représentatifs du domaine
4,5-7,5 (suite)	17	7,08	tétraméthylbenzène	97	
	18	7,22	dihydrométhylindène	93	
	19	7,30	méthylpropenylbenzène	87	
	20	7,35	diéthylbenzène	83	
	21	7,39	tétrahydronaphtalène	87	
7,5-10,0	22	7,48	diéthylméthylbenzène	94	
	23	7,55	naphtalène	95	
	24	7,60	dihydrodiméthylindène	95	benzène
	25	7,64	dihydrodiméthylindène	93	
	26	7,68	butenylméthylbenzène	83	
	27	7,73	ethyltriméthylbenzène	81	Naphtalène
	28	7,85	méthyltétrahydro-naphtalène	97	
	29	7,92	méthyltétrahydro-naphtalène	96	Indène
	30	7,95	triéthylbenzène	87	
	31	8,12	dihydrotriméthyl-indène	87	
	32	8,24	dihydrodiméthylindène	96	
	33	8,37	méthyltétrahydro-naphtalène	94	
	34	8,54	méthylnaphtalène	97	

Domaine (min)	Temps de rétention (min)		Identification selon la plus forte probabilité de correspondance	Correspondance avec la banque de spectres NBS75K (%)	Noyaux aromatiques représentatifs du domaine
7,5-10,0 (suite)	35	8,64	diméthyltétrahydro-naphtalène	74	
	36	8,79	diméthyltétrahydro-naphtalène	91	
	37	8,90	butenyl-diméthyl-benzène	78	
	38	8,96	éthyltétrahydro-naphtalène	86	
	39	9,00	dihydrotriméthylindène	84	
	40	9,14	diméthylhydro-naphtalène	87	
	41	9,22	diméthyl-naphtalène	96	
	42	9,31	diméthyl-naphtalène	96	
	43	9,43	diméthyl-naphtalène	95	
	44	9,53	tétrahydrotriméthyl-naphtalène	90	
45	9,86	triméthyl-naphtalène	94		
10,0-14,5	46	10,03	triméthyl-naphtalène	94	 Naphtalène
	47	10,13	triméthyl-naphtalène	98	
	48	10,24	triméthyl-naphtalène	97	
	49	10,43	propenyl-naphtalène	93	 Indène
	50	10,86	diméthyléthylazulène	80	
	51	11,03	diméthyléthyl-naphtalène	76	 Biphényl
	52	11,08	tétradécane	89	

Domaine (min)	Temps de rétention (min)		Identification selon la plus forte probabilité de correspondance	Correspondance avec la banque de spectres NBS75K (%)	Noyaux aromatiques représentatifs du domaine
10,0-14,5 (suite)	53	11,43	diméthylbiphényl	81	
	54	11,61	pentadécane	95	
	55	11,92	diméthylfluorène	90	Anthracène
	56	12,07	méthylantracène	89	
	57	12,13	nonadécane	95	
	58	12,62	eicosane	95	Fluorène
	59	12,74	diméthylphénanthrène	95	 Phénanthrène

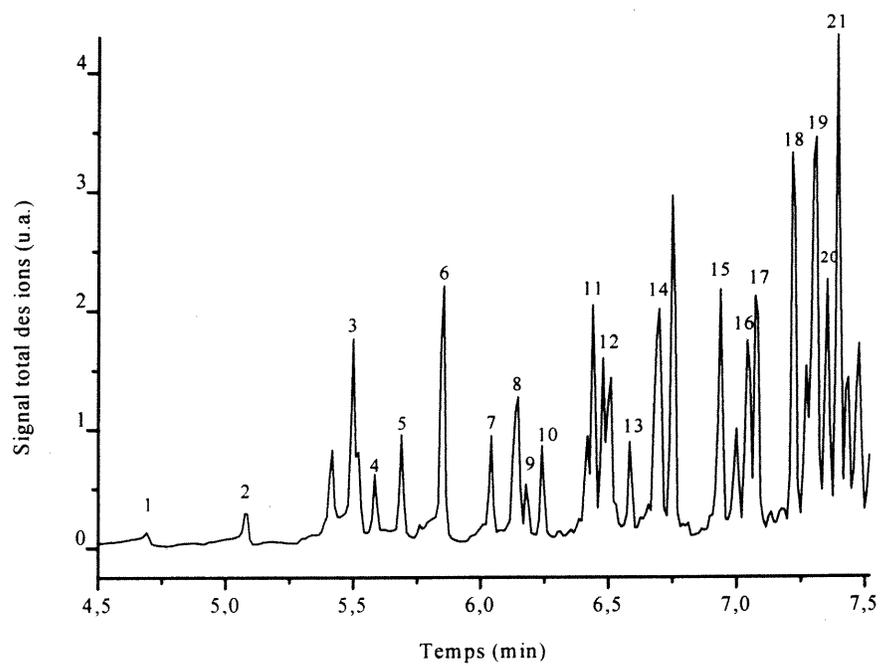


Figure 7 : Identification des composantes de l'huile dans le domaine chromatographique de 4,5 à 7,5 min

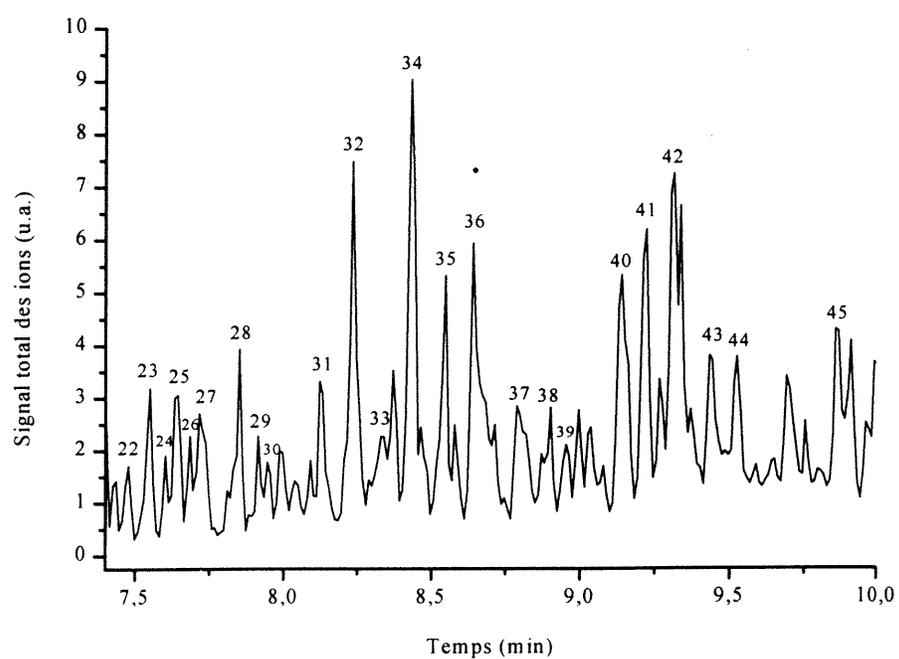


Figure 8 : Identification des composantes de l'huile dans le domaine chromatographique de 7,5 à 10,0 min

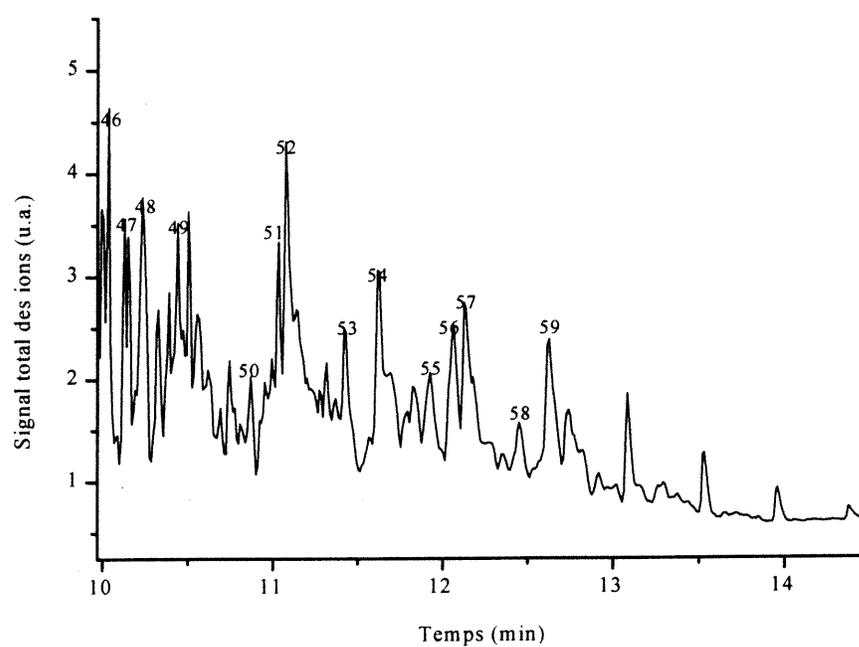


Figure 9 : Identification des composantes de l'huile dans le domaine chromatographique de 10,0 à 14,5 min

Quant aux molécules aliphatiques, en faisant une extraction du signal total de l'ion 57 caractéristique aux chaînes aliphatiques (Kitson, 1996) et aux cétones, mais l'huile neuve devrait être exempte de produits d'oxydation tel que les cétones. Il est alors possible d'isoler les pics correspondant aux molécules aliphatiques comme nous pouvons le voir à la Figure 10. L'extraction de l'ion 57 donne un signal plus ou moins fort jusqu'à la fin du chromatogramme. Les pics dus aux molécules aliphatiques commencent vers 7,0 min et apparaissent de façon régulière à environ toutes les 50 s jusqu'à la fin du chromatogramme. Les molécules vont de l'undécane jusqu'au docosane en passant par le tétradécane, le pentadécane, l'hexadécane, l'heptadécane, l'octadécane, le nonadécane, l'icosane l'henicosane et le docosane. Les pics intermédiaires sont dus aux chaînes aliphatiques sur les cycles.

4.2 Caractérisation de la fraction volatile de l'huile de traitement

Cette étude a été réalisée de façon à définir la fraction volatile des composantes de l'huile à l'origine des odeurs. Selon des observations faites sur le terrain, l'odeur d'huile de poteaux fraîchement traités s'estompe après 3 à 4 années. Deux cas extrêmes ont donc été comparés : le profil chromatographique d'une huile neuve et celui d'une huile extraite de bois traité, échantillonné et broyé depuis au moins cinq ans et conservé à 4 °C depuis ce temps. La Figure 11 montre la différence entre les deux profils chromatographiques. La comparaison de ces chromatogrammes permet de déterminer où apparaissent les composés de l'huile qui sont susceptibles de se volatiliser au cours des premières années de service d'un poteau.

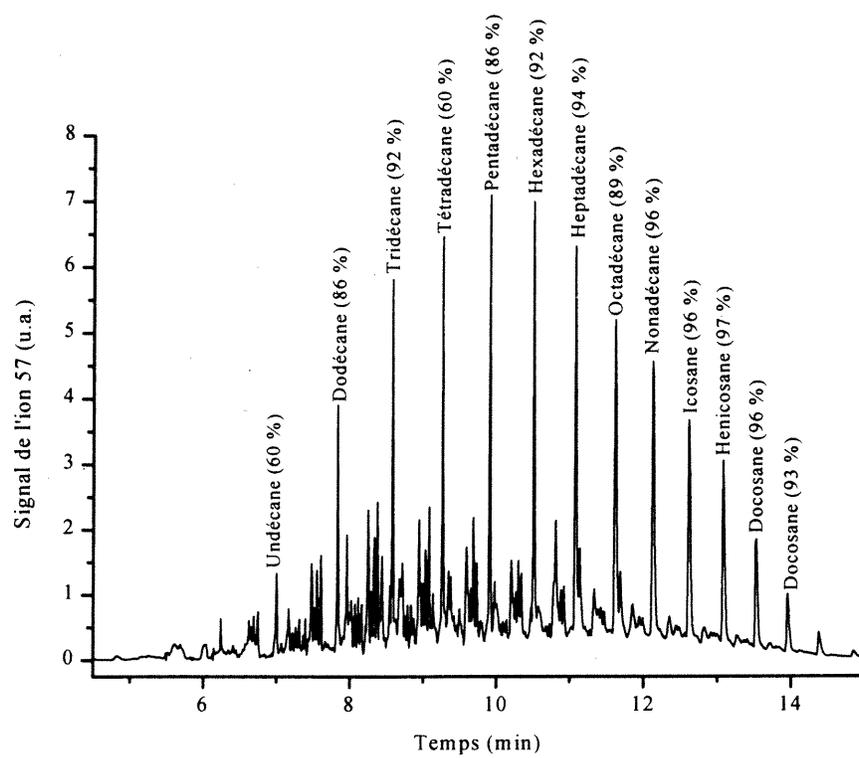


Figure 10 : Identification des alcanes dans le chromatogramme de l'huile

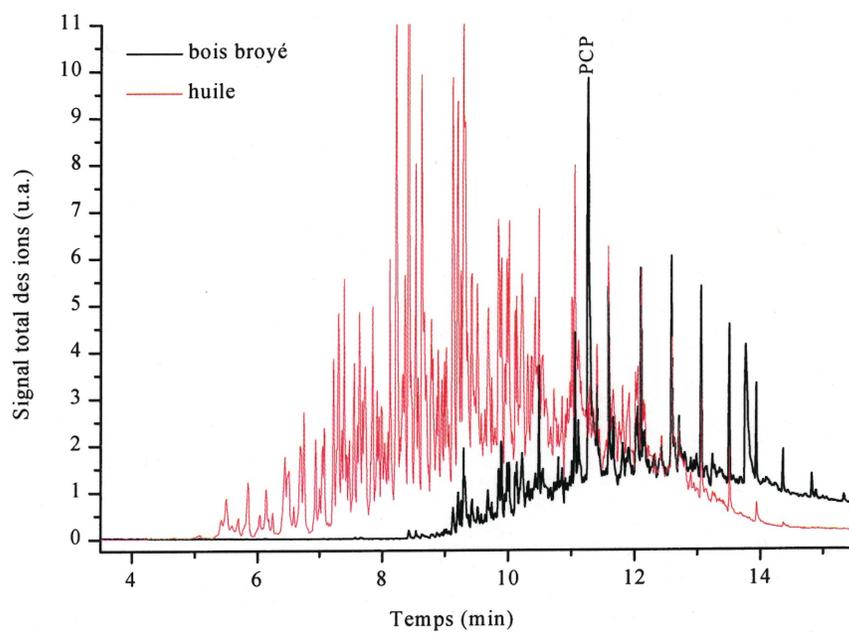


Figure 11 : Comparaison des chromatogrammes d'une huile fraîche et d'une huile extraite de bois broyé prélevé d'un poteau depuis plusieurs années

Les composés dont les temps de rétention se situent entre 4,0 et 8,5 min sont absents de l'huile provenant de l'échantillon de bois broyé. Selon l'identification faite à la section 4.1.2, il manque toute la partie des alkylbenzènes jusqu'aux premières molécules à deux cycles. Les produits susceptibles de se volatiliser se situent donc entre 4,0 et 8,5 min. Les échantillons que nous analyserons en cours de projet seront toutefois moins âgés et on s'attend à une différence entre les chromatogrammes moins prononcée qu'à la Figure 11. Par conséquent, en définissant la partie volatile de l'huile comme étant le domaine de rétention entre 4,0 et 8,5 min, on risque de manquer l'effet plus subtil de la perte des composés très volatils qui s'évaporent au début de la vie d'un poteau. Pour obtenir une plus grande sensibilité, nous avons défini de façon arbitraire la partie volatile de l'huile comme étant le domaine de rétention entre 4,0 et 6,5 min.

Cette définition qui sera utilisée jusqu'à la fin de cette étude sera validée par les techniques d'extraction des substances volatiles basées sur l'espace de tête : analyse de l'espace de tête de l'huile par prélèvement directe, analyse de l'espace de tête de l'huile par prélèvement à l'aide d'une fibre SPME et analyse de l'espace de tête d'échantillons de bois provenant d'un poteau traité. Cette définition sera également utilisée pour établir les pertes de substances volatiles associées à l'extraction de l'huile par solvant et par fluide en phase supercritique ainsi qu'au broyage du bois. Avec cette définition, lorsqu'on compare les aires des domaines respectifs, le signal de la partie volatile correspond à environ 2 % du signal total pour une huile fraîche.

Lors d'extraction sur du bois, on retrouve parfois un composé provenant du bois : α -pinène (Leblanc, 1997). Ce produit a un temps de rétention de 5 min et son signal est

soustrait du signal total lorsqu'il est présent. Le signal du pic de pentachlorophénol qui apparaît à 11,3 min est aussi soustrait lorsqu'il est présent sur le chromatogramme.

4.3 Validation du profil chromatographique des composantes volatiles de l'huile par analyse d'espace de tête

Cette étude a été réalisée afin de caractériser la fraction de l'huile que l'on peut retrouver dans l'air et de vérifier sa correspondance avec le domaine du chromatogramme de l'huile attribué arbitrairement aux substances volatiles à la section précédente.

4.3.1 Analyse de l'espace de tête de l'huile par prélèvement direct d'un échantillon de gaz

Lors de cette étude nous avons utilisé une seringue à gaz pour injecter une portion aliquote de l'espace de tête de l'huile dans le chromatographe. Une injection en tête de colonne a été préférée à l'injection à flot divisible qui risquait de faire une ségrégation entre les molécules. Un chromatogramme type est présenté à la Figure 12. Les composés retrouvés dans le matelas gazeux d'une huile fraîche apparaissent dans le domaine des temps de rétention attribué aux produits manquants lors de l'analyse comparative d'échantillons d'huile fraîche et de bois broyé (Figure 11). En effet, le chromatogramme des produits volatils s'étend entre 4,5 et 9,5 min, c'est-à-dire, des premiers alkylbenzènes jusqu'aux premières molécules à deux cycles. La nature de ces composés a été confirmée par comparaison avec les spectres de la bibliothèque

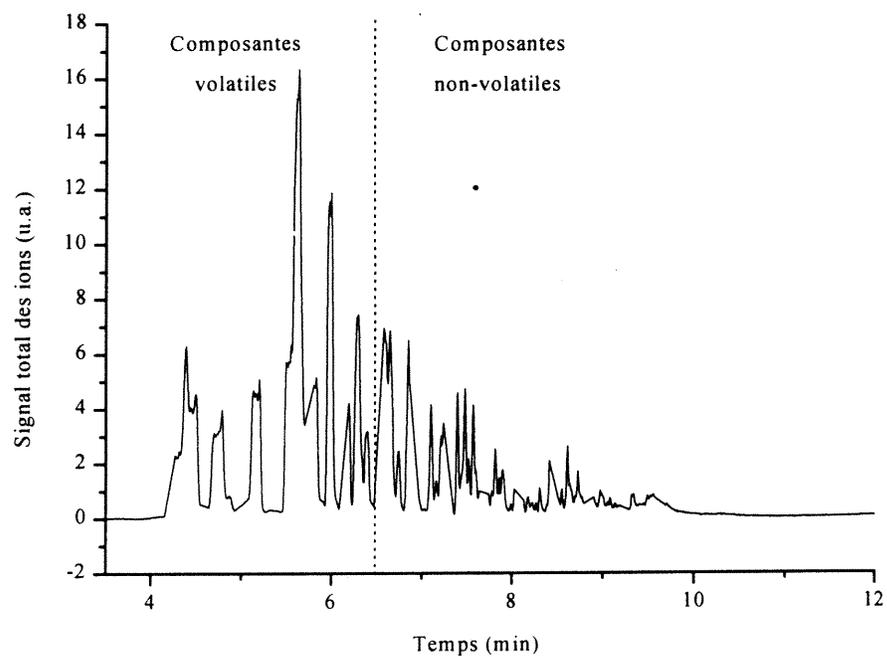


Figure 12 : Chromatogramme des produits obtenus par prélèvement direct de l'espace de tête de l'huile

NBS75K. La résolution est par contre moins bonne que pour les injections directes d'échantillons d'huile dans un solvant (Figure 11).

4.3.1.1 Effet de la température

L'effet de la température sur la composition de l'espace de tête d'un échantillon d'huile a été étudié entre 20 et 40 °C de façon à couvrir les températures maximales auxquelles sont soumis les poteaux sur le territoire québécois durant la période chaude. La Figure 13 montre l'évolution en fonction de la température du signal de l'ensemble des composantes (4,5-9,5 min) et des signaux attribués aux composantes volatiles (4,5-6,5 min) et non-volatiles (6,5-9,5 min). Les barres d'erreur indiquent la variabilité de l'aire sur 3 prélèvements obtenus sur le même échantillon à la température donnée. La distinction retenue entre ces substances sur le chromatogramme est celle qui procure le maximum de sensibilité. Comme prévu, le signal de l'ensemble des composantes et les signaux issus du fractionnement en composantes volatiles et non-volatiles augmentent avec la température.

Le rapport entre les fractions volatile et non-volatile en fonction de la température est présenté à la Figure 14. Étant donné que le rapport diminue avec la température, ceci signifie que l'apport des composés non-volatils à la phase vapeur augmente au fur et à mesure que l'on augmente la température. Par contre, jusqu'à 40 °C, on ne remarque aucun nouveau pic sur le chromatogramme de l'huile volatilisée. Il y a donc seulement une augmentation de signal des composés plus lourds déjà présents. En clair, les concentrations dans le matelas gazeux augmentent, ce qui signifie qu'un poteau soumis

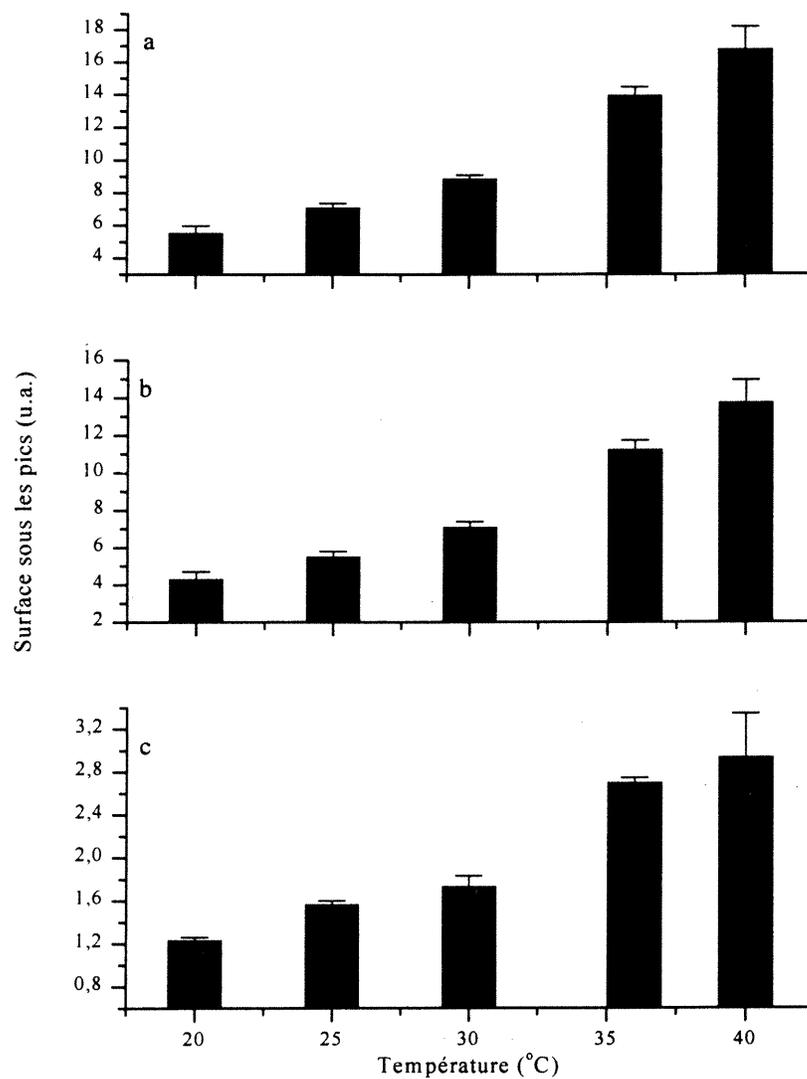


Figure 13 : Effet de la température sur l'évolution du signal chromatographique de a) l'ensemble des composantes, b) les composantes volatiles et c) les composantes non-volatiles de l'huile pour le prélèvement direct de l'espace de tête de l'huile

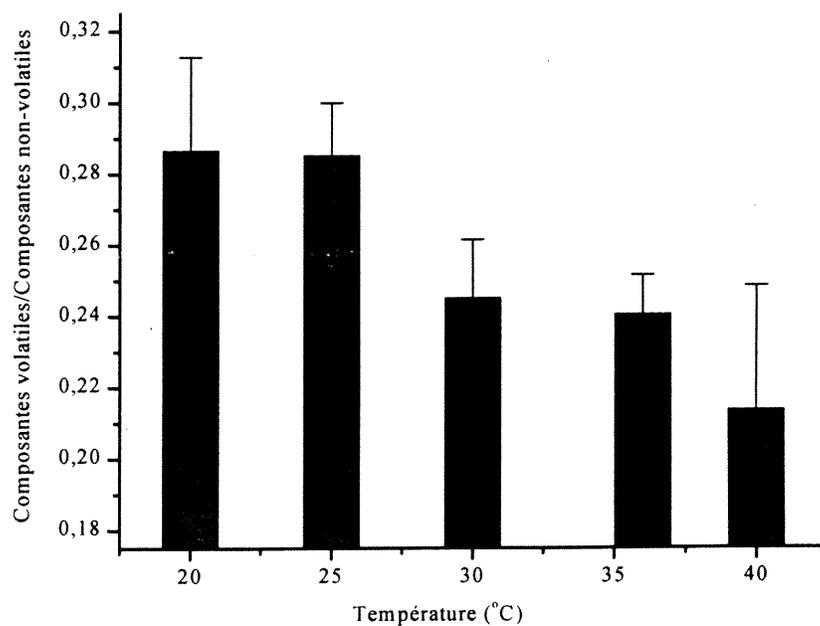


Figure 14 : Évolution du rapport des signaux chromatographiques de la surface sous les pics des composantes volatiles et de la surface sous les pics des composantes non-volatiles de l'huile en fonction de la température pour le prélèvement direct de l'espace de tête de l'huile

à des températures élevées perdra les mêmes produits mais plus rapidement. Logiquement, les poteaux devraient retenir une charge en huile importante sur toute leur durée de vie, c'est-à-dire, la fraction des composés lourds du domaine chromatographique de 6,5 à 14.0 min. Ceci a été confirmé par des mesures de la charge en huile de poteaux en service depuis 36 ans (Besner, 1994).

4.3.2 Analyse de l'espace de tête de l'huile par prélèvement par microextraction en phase solide

Lors de tests préliminaires, nous avons mis en contact une fibre SPME dans l'espace de tête gazeux d'une bouteille de 20 mL contenant 5 mL d'huile. Mais comme il s'agissait de concentrer les produits présents dans l'huile et non dans une solution diluée de cette huile, le signal chromatographique résultant de la désorption de la fibre était tellement élevé que les principaux pics saturaient le détecteur. Malgré une réduction de volume d'huile de 5 mL à 25 μ L, un plafonnement des pics chromatographiques était toujours observé. Il a donc fallu identifier une autre approche pour diminuer le signal. Diviser le flux dans l'injecteur n'était pas idéal parce que l'on risquait de faire une ségrégation parmi les différents produits volatils de l'huile. Le flot de gaz a donc été divisé à la sortie de la colonne comme décrit à la section 3.3.2, ce qui nous a permis d'obtenir un signal adéquat tout en maintenant l'intégrité de l'échantillon.

Dans un deuxième temps, nous avons comparé l'effet de l'utilisation dans l'injecteur de chambres de verre de 0,75 mm et de 4 mm de diamètre interne sur la qualité de la chromatographie. Une comparaison des chromatogrammes enregistrés avec ces deux

chambres est présentée à la Figure 15. Les pics obtenus avec la chambre de verre de 4 mm sont plus larges et moins bien résolus qu'avec la chambre de 0,75 mm tel qu'observé par Shirey sur des pesticides chlorés (Shirey, 1995). James (James, 1996) ont de plus rapporté de moins bonnes limites de détection avec une chambre de plus large diamètre. Nous avons donc retenu la chambre de 0,75 mm pour la suite de ces mesures.

Comme la Figure 15 permet de le remarquer, les premiers pics chromatographiques apparaissent après 5 min tandis que des pics étaient observés dès 4,5 min sur les injections faites à partir de prélèvement direct de l'espace de tête (Figure 12). Cette différence peut être attribuée au fait qu'un autre type d'injecteur est utilisé (injecteur à flot divisible/non-divisible en mode non-divisible *versus* injecteur en tête de colonne) et que les espèces doivent être désorbées de la fibre. Néanmoins, avec cette technique, on retrouve les substances volatiles dans la plage définie comme telle antérieurement. En effet, l'identification des pics faite à partir de la banque de spectres NBS75K nous permet de retrouver les alkylbenzènes caractéristiques à cette plage de temps de rétention. On note également la présence de pics dans la région attribuée aux substances non-volatiles. Compte tenu du fait que la chromatographie semble être retardée de 0,5 min par rapport aux mesures précédentes (Figures 11 et 12), nous avons attribué aux substances volatiles la plage de temps de rétention entre 5,0 et 7,0 min pour les mesures avec fibres SPME.

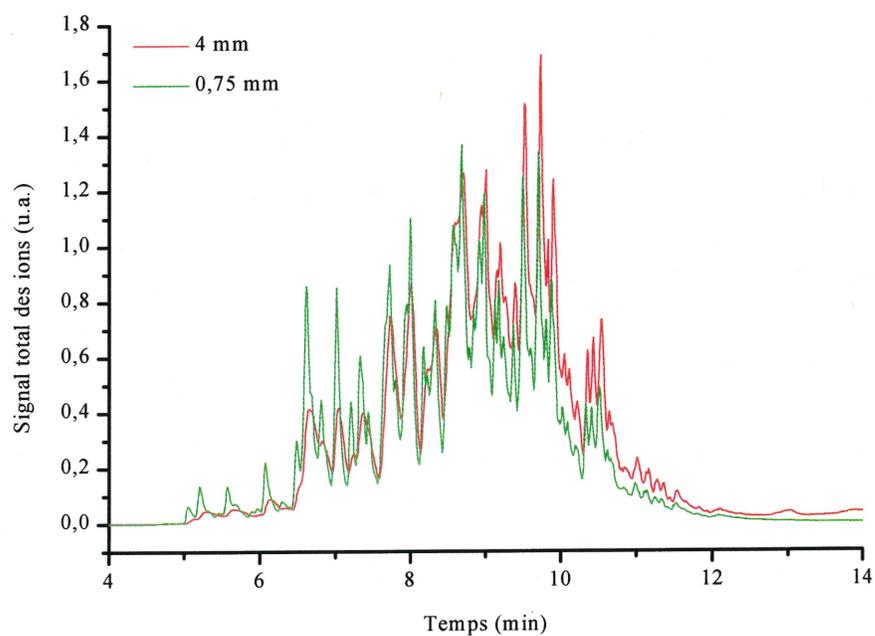


Figure 15 : Étude de l'effet des chambres d'injection sur la chromatographie de produits prélevés à l'aide de la fibre SPME

4.3.2.1 Effet du temps d'exposition de la fibre

Afin de trouver les conditions conduisant à un maximum de sensibilité, nous avons fait varier le temps d'exposition de la fibre dans l'espace de tête gazeux de l'huile. Cette étude a été effectuée à la température de 20 °C. Les résultats sont présentés à la Figure 16. Les barres d'erreur indiquent la variabilité de l'aire sur 3 prélèvements obtenus sur le même échantillon le temps d'exposition donné. Les résultats de la Figure 16 montrent que les signaux associés à l'ensemble des composantes (5,0 à 11,5 min) et à la fraction non-volatile (7,0 à 11,5 min) augmentent continuellement pour des temps d'exposition variant entre 0,5 et 35 min. Par contre, la fraction des composantes volatiles (5,0 à 7,0 min), atteint un plateau vers 10 min. Nous avons donc fixé le temps d'exposition à 15 min pour la suite des mesures. Ce temps a été retenu parce qu'on observe une faible variation du signal pour l'ensemble des composantes et le temps d'exposition est raisonnablement court. Dans la littérature, on retrouve des temps d'adsorption de 2 min et moins pour les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène) (Górecki, 1995 ; Zhang, 1993). Par contre, d'autres auteurs ont exposé une fibre pendant 30 min pour un mélange composé entre autres de naphthalène et de noyaux benzéniques chlorés (Dewulf, 1999).

4.3.2.2 Effet de la température

Nous avons étudié l'effet de la température sur les quantités d'huile recueillies par SPME. Les résultats sont présentés à la Figure 17. Les barres d'erreur indiquent la variabilité de l'aire sur 3 prélèvements sur le même échantillon à la température donnée. Les signaux pour l'ensemble des composantes et la fraction des non-volatils

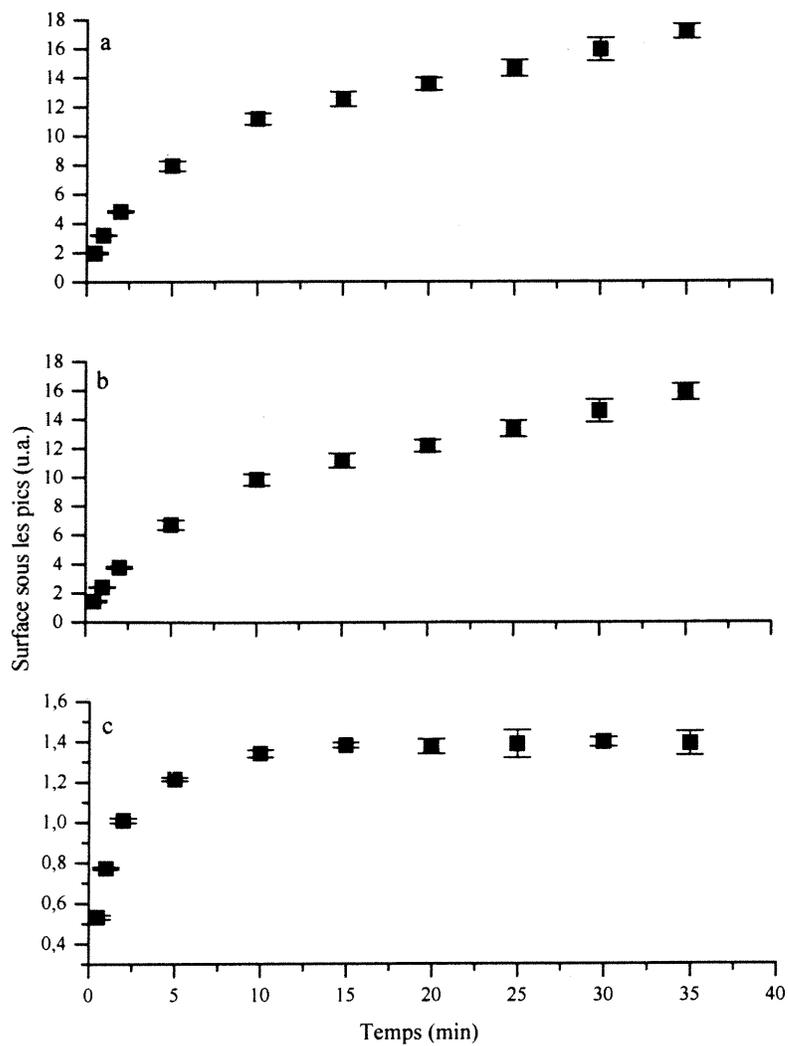


Figure 16 : Effet du temps d'exposition de la fibre sur le signal chromatographique de a) l'ensemble des composantes, b) les composantes volatiles et c) les composantes non-volatiles de l'huile

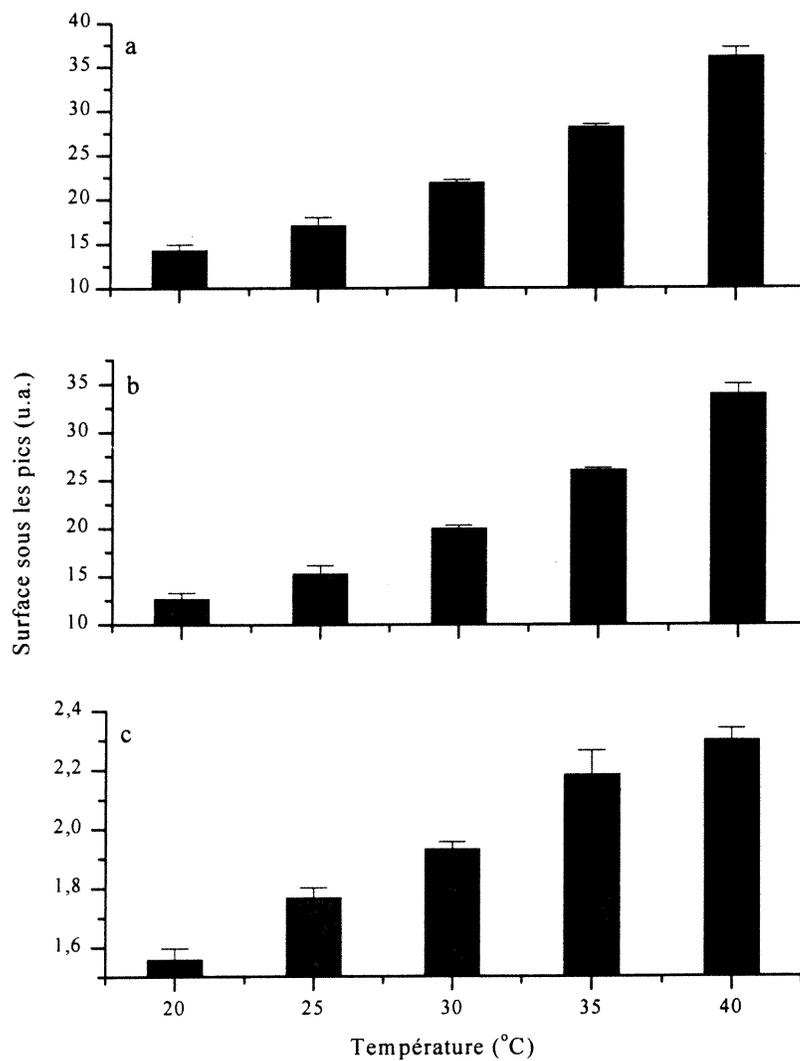


Figure 17 : Effet de la température sur le signal chromatographique de a) l'ensemble des composantes, b) les composantes volatiles et c) les composantes non-volatiles de l'huile pour le prélèvement SPME de l'espace gazeux de l'huile

augmentent de façon graduelle avec la température. Le profil pour les volatils est cependant quelque peu différent. La croissance du signal est plus lente que celle des composés non-volatils et semble atteindre un plateau vers 35 °C. Cet effet est confirmé par l'évolution du rapport des signaux des fractions volatiles et non-volatiles présenté à la Figure 18. Ce rapport montre que l'apport de substances volatiles au signal total diminue avec la température. Tel qu'observé précédemment sur les injections de prélèvements directs de l'espace de tête, on ne remarque aucun nouveau pic sur le chromatogramme de l'huile volatilisée. Il y a donc seulement une augmentation de signal de tous les composés déjà présents, surtout des composés plus lourds.

4.3.3 Analyse de l'espace de tête d'échantillons de bois imprégnés d'huile par prélèvement à l'aide d'un piège à solvant

Le montage utilisé pour la méthode normée XP ENV 1250-1 nous a permis d'étudier les substances se volatilisant de pièces de bois lorsque la température est augmentée graduellement de 20 à 40 °C. Nous avons exposé uniquement la face des blocs correspondant à la surface naturelle du poteau, les autres faces étant recouvertes d'un papier d'aluminium. Nous avons d'abord effectué un blanc d'essai après avoir nettoyé le montage muni de son portoir vide avec un mélange 3 :1 MeOH : CH₂Cl₂. Aucun signal n'a été observé en chromatographie suite à l'injection d'une portion aliquote de solvant du piège après y avoir déplacé le volume gazeux du montage à l'aide de la pompe. Ensuite, l'étanchéité du recouvrement d'aluminium des faces non-exposées a été vérifiée. Pour ce faire, nous avons mesuré le signal chromatographique issu de cinq

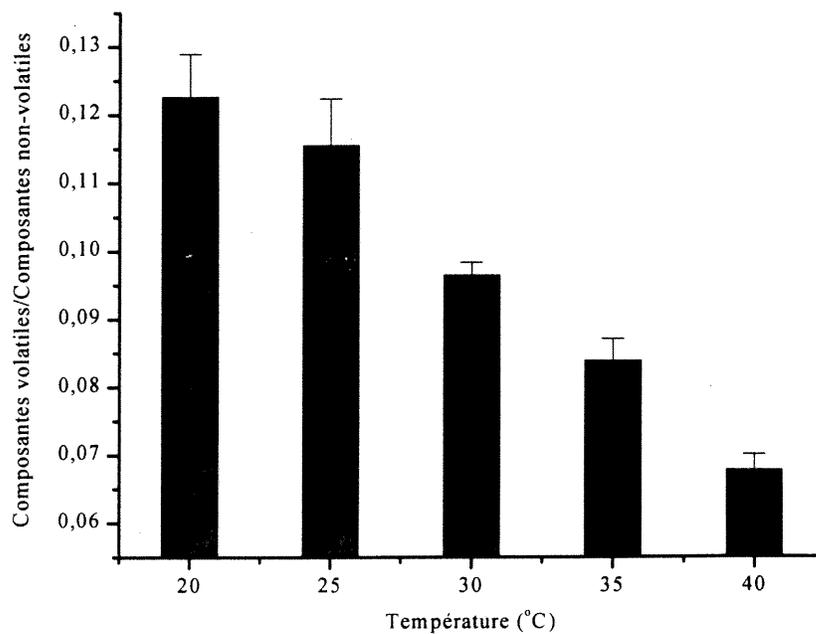


Figure 18 : Évolution du rapport des signaux chromatographiques de la surface sous les pics des composantes volatiles et de la surface sous les pics des composantes non-volatiles de l'huile en fonction de la température pour le prélèvement SPME de l'espace de tête de l'huile

blocs provenant d'un poteau fraîchement traité. Toutes les faces de ces blocs étaient recouvertes d'aluminium et les joints scellés à la colle époxy. Cette expérience nous a permis de mesurer un signal équivalent à 5 % de la valeur obtenue lorsque seule la face naturelle du poteau est exposée. Même avec des faces recouvertes d'aluminium, des composantes de l'huile sont vaporisées dans l'air du cylindre. Finalement nous avons vérifié la qualité de l'air de la chambre environnementale en pompant un volume de 6 L d'air de cette chambre à travers la trappe de solvant. Le chromatogramme mesuré à partir de l'injection d'une portion aliquote de solvant ne présente aucun pic dans la région d'intérêt, c'est-à-dire, entre 4,0 et 14,0 min.

Un chromatogramme mesuré à partir d'une expérience réalisée avec la face naturelle du bois exposée à l'air de l'enceinte est présenté à la Figure 19. La majorité des pics apparaissent dans la région définie pour les substances volatiles (4,5 à 8,5 min) et l'analyse de leurs spectres de masses confirme la présence d'alkylbenzènes. Nous observons également des pics dans le domaine chromatographique défini pour les substances non-volatiles (8,5 à 10 min). Les produits les plus volatils sont très présents dans le bois bien que les échantillons proviennent d'un poteau traité depuis 6 mois.

4.3.3.1 Effet de la température

L'évolution du signal chromatographique en fonction de la température pour l'ensemble des composantes et les fractions volatiles et non-volatiles est présenté à la Figure 20. Les barres d'erreur indiquent ici la variabilité de l'aire sur 3 injections de liquide obtenu à partir du même prélèvement à la température donnée. Étant donné que les mêmes blocs de bois ont été utilisés tout au long de la montée de température, le

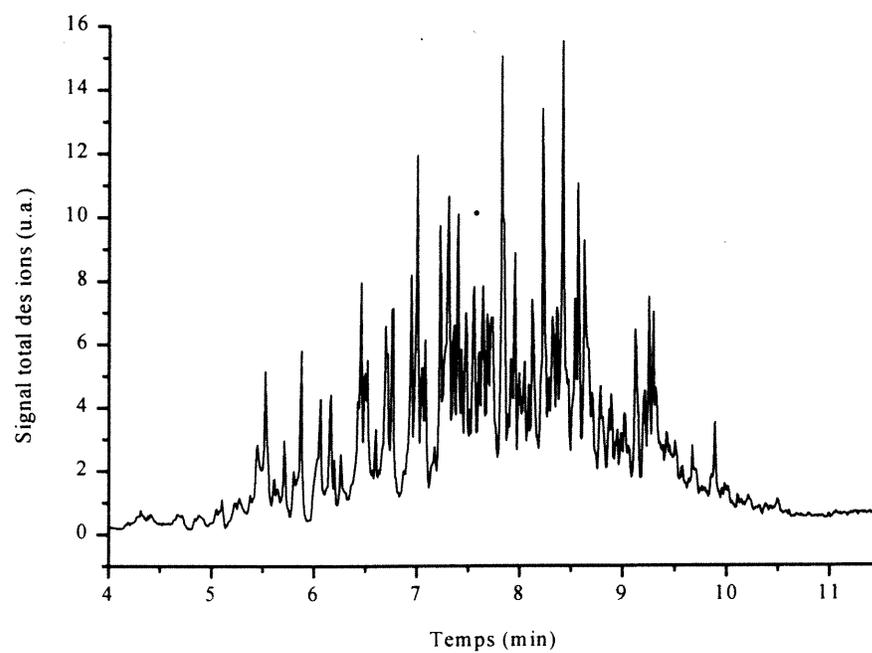


Figure 19 : Chromatogramme des produits volatilés dans l'espace de tête de pièces de bois

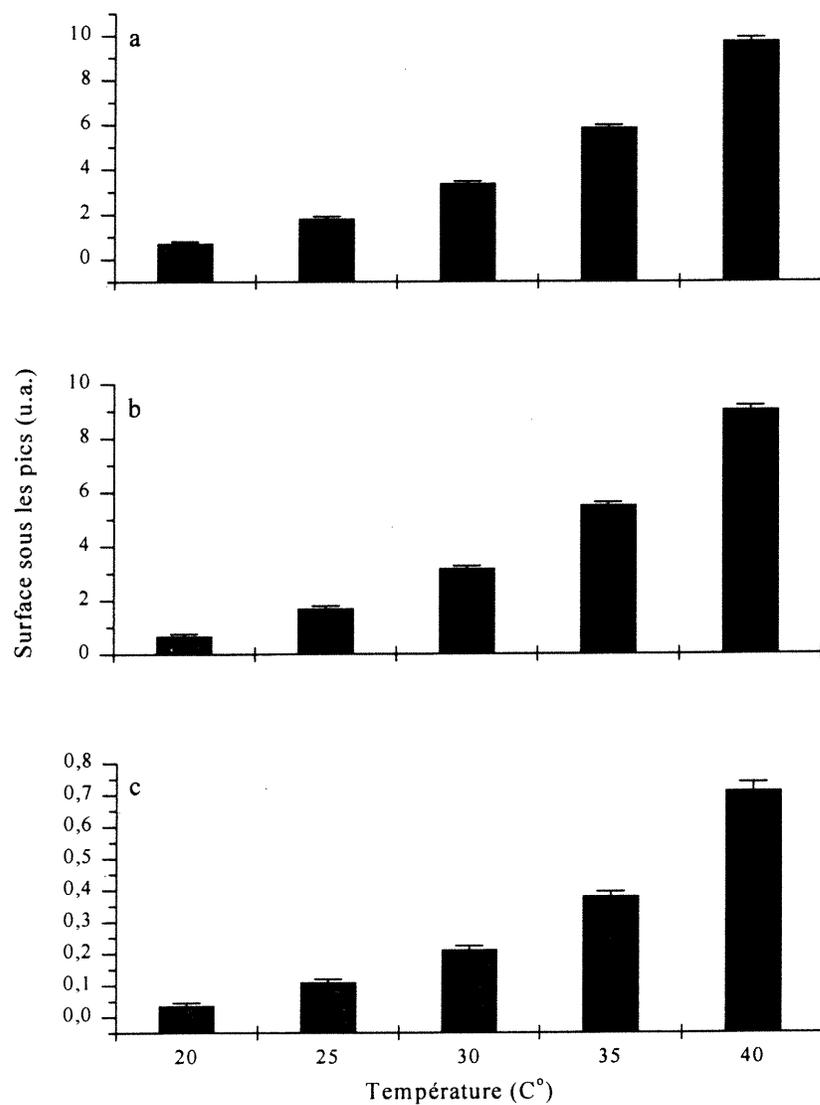


Figure 20 : Effet de la température sur le signal chromatographique de a) l'ensemble des composantes, b) les composantes volatiles et c) les composantes non-volatiles de l'huile pour les produits volatilisés dans l'espace de tête de pièces de bois

signal intégré pour chacun des domaines à une température donnée est additionné au même type de signal de la température inférieure, pour estimer la valeur qui aurait dû être obtenue lors d'un conditionnement à une température unique.

Les résultats de la Figure 20 montrent que plus la température augmente, plus le signal augmente et ceci autant pour l'ensemble des composantes que pour les fractions volatiles et non-volatiles. L'évolution du rapport entre les substances volatiles et non-volatiles est montré à la Figure 21. Ce dernier augmente avec la température contrairement à ce qui est observé pour les mesures faites par prélèvements directs et par SPME (Figures 14 et 18). Le fait que le rapport des signaux augmente avec la température indique que la contribution des substances volatiles à la composition du matelas gazeux croît plus rapidement que celle des substances non-volatiles.

La principale différence avec les expériences précédentes est que l'huile est imprégnée dans les pores du bois. Dans ce cas, les composantes de l'huile doivent d'une part diffuser à travers l'épaisseur des blocs pour atteindre la surface et s'équilibrer dans l'espace gazeux et d'autre part, sont en présence de constituants du bois, lesquels peuvent modifier les équilibres en jeu au-delà des seules valeurs de tension vapeur.

Le Tableau III montre la quantité d'huile volatilisée dans l'enceinte cylindrique aux différentes températures d'essais. Cette méthode nous permet de rapporter la quantité de produit qui s'est équilibrée dans le volume d'air du cylindre en unité de surface pour une température donnée. Ces données pourraient être utilisées pour estimer les pertes

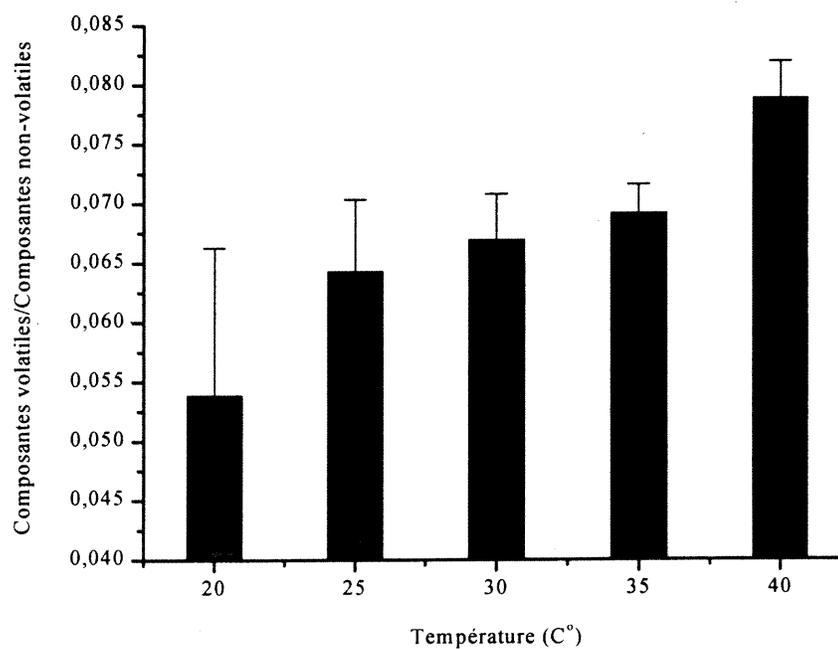


Figure 21 : Évolution du rapport des signaux chromatographiques de la surface sous les pics des composantes volatiles et de la surface sous les pics des composantes non-volatiles de l'huile en fonction de la température dans l'espace de tête de pièces de bois

Tableau III : Quantification des produits volatilisés dans la phase gazeuse en équilibre avec des pièces de bois

Température (°C)	Concentration d'huile (mg/m ³ /m ²)
20	10,0 ± 0,8
25	26,4 ± 0,9
30	50 ± 1
35	87 ± 1
40	144 ± 2

des substances volatiles d'un poteau. Dans le cas d'un poteau toutefois, le phénomène de vaporisation s'apparente plutôt à la technique d'espace de tête dynamique.

4.3.4 Comparaison des profils chromatographiques

Les chromatogrammes pour ces différentes modes de prélèvement sont comparés à la Figure 22. Le signal du chromatogramme obtenu à partir de l'application de la méthode normée a été multiplié par un facteur 12 afin de le comparer à ceux des autres approches.

Le chromatogramme issu du prélèvement direct de l'espace de tête gazeux de l'huile est moins bien résolu que les autres chromatogrammes dans le domaine où se retrouvent les substances les plus volatiles, c'est-à-dire, entre 4,5 et 6,5 min. Comme les produits les plus volatils commencent à éluer aussitôt leur injection sur la colonne et que l'injection dure 10 s, on perd quelque peu l'effet d'une injection ponctuelle. Les produits moins volatils, eux, se condensent en tête de colonne et commencent à éluer lorsque la température du four augmente, la résolution est donc meilleure.

Le chromatogramme obtenu de l'injection des produits captés par la fibre SPME commence plus tard comme discuté à la section 4.3.2. Dans ce cas, on note également la présence d'une plus grande quantité de composés appartenant à la fraction définie comme étant celle des composantes non-volatiles de l'huile à la section 4.2. Il est possible que les molécules plus lourdes soient favorisées au niveau de l'adsorption par la fibre. On retrouve dans la littérature (Zhang et al, 1993) des valeurs de K_1 pour les BTEX : 493 pour le benzène, 1322 pour le Toluène, 3266 pour l'éthylbenzène et 3507

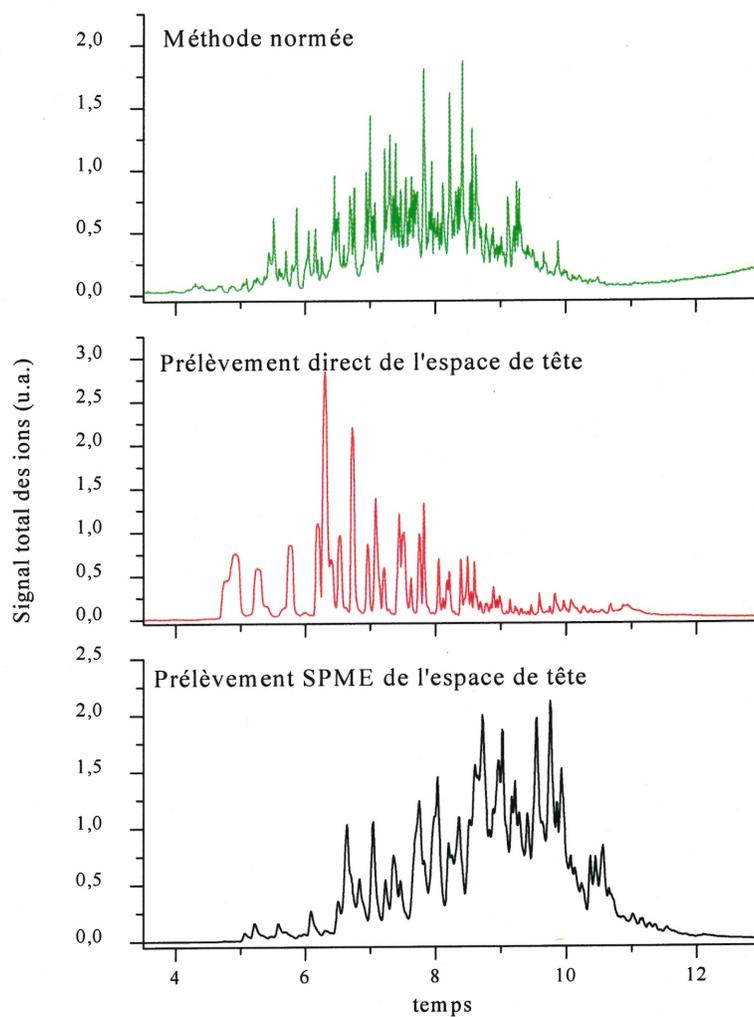


Figure 22 : Comparaison des chromatogrammes mesurés à l'aide de différentes techniques de prélèvement de l'espace de tête

pour le p-xylène. Ces auteurs mentionnent que plus K_1 est grand, plus la fibre va adsorber de molécules et plus le temps d'équilibration sera long, ce qui confirme nos résultats présentés à la Figure 16. On note finalement que le chromatogramme de la méthode normée est celui qui ressemble le plus à la partie des composantes perdues lorsqu'on analyse l'huile extraite d'un échantillon prélevé depuis plusieurs années sur un poteau (section 4.2).

4.4 Étude des pertes en substances volatiles lors de l'application des méthodes d'extraction chimique

Maintenant que la fraction des composantes volatiles de l'huile est définie et que cette définition a été validée par des prélèvements d'espace de tête, nous avons vérifié les pertes de ces produits lors d'extraction de l'huile du papier ou du bois par solvant et fluide en phase supercritique. Nous avons également vérifié l'effet du broyage du bois sur les rendements d'extraction. Les pertes ont été évaluées de la façon suivante. Le système a d'abord été étalonné en injectant des étalons d'huile préparés à partir d'une solution mère d'environ exactement 6 g/L d'huile dans un mélange de 3 :1 MeOH : CH₂Cl₂. Trois courbes d'étalonnages ont été établies à partir des chromatogrammes enregistrés pour ces étalons. Une première courbe est tracée pour l'ensemble des composantes en intégrant la surface des pics entre 4,5 et 14,0 min, une seconde pour les composantes de la fraction volatile en intégrant la surface entre 4,5 et 6,5 min, et enfin une troisième courbe pour les composantes de la fraction non-volatile en intégrant la surface entre 6,5 et 14,0 min. Les chromatogrammes obtenus des extractions d'huile du papier ou du bois seront intégrés de la même manière. Pour quantifier l'huile, nous

pouvons ensuite associer l'aire de la partie intégrée (ensemble des composantes, fraction volatile ou fraction non-volatile) pour un échantillon avec la courbe étalon qui lui correspond. De cette façon, il sera possible d'établir la fraction des composantes qui pourrait être affectée par l'extraction chimique ou le broyage. Dans le cas où aucune perte n'a lieu, on s'attend à des résultats identiques pour les valeurs interpolées sur les courbes d'étalonnage. Des valeurs inférieures à celles attendues vont indiquer une perte de composantes.

4.4.1 Rendement d'extraction de l'huile sur papier Whatman

Dans un premier temps nous avons vérifié le rendement d'extraction des deux méthodes à partir de mesures sur papiers Whatman imbibés d'une quantité connue d'huile.

4.4.1.1 Extraction par solvant

Les résultats d'extraction par solvant sont présentés au Tableau IV. Le rendement est de 100 % pour l'ensemble des composantes de l'huile. On note un rendement légèrement inférieur (-5 %) pour la fraction volatile qui compte pour 2 % sur l'ensemble des composantes de l'huile. Pour la fraction non-volatile, on observe un rendement légèrement supérieur (+4 %). Compte tenu du fait que le rendement sur l'ensemble des composantes est de 100 %, on peut se questionner sur la signification à donner aux rendements légèrement supérieurs mesurés pour la fraction des non-volatils.

Tableau IV : Rendement d'extraction de l'huile sur papier Whatman pour la méthode d'extraction par solvant - temps d'extraction : 20 min

	Essai	Total attendu (mg/L)	Valeur mesurée* (mg/L)	Rendement* (%)
Ensemble des composantes	1	3280	3326 ± 27	101,4 ± 0,9
	2	2400	2424 ± 28	100 ± 1
	3	2980	3002 ± 33	101 ± 1
	<i>moyenne</i>			<i>100,4 ± 0,7</i>
Fraction non- volatile	1	3280	3431 ± 30	104,6 ± 0,9
	2	2400	2458 ± 25	102 ± 1
	3	2980	3087 ± 36	104 ± 1
	<i>moyenne</i>			<i>104 ± 1</i>
Fraction volatile	1	3280	3163 ± 31	96,4 ± 0,9
	2	2400	2236 ± 7	93,2 ± 0,3
	3	2980	2833 ± 85	95 ± 3
	<i>moyenne</i>			<i>95 ± 2</i>

*Valeur établie à partir de trois mesures. Les erreurs correspondent à l'écart-type absolu pour une mesure

4.4.1.2 Extraction par fluide en phase supercritique

Les résultats des extractions par fluide en phase supercritique se retrouvent au Tableau V. Ce tableau démontre que l'extraction est satisfaisante avec un rendement moyen de 97 % pour l'ensemble des composantes de l'huile et sa fraction non-volatile. Toutefois, les composantes de la fraction volatile sont retrouvées à seulement 80,7 %. L'hypothèse proposée pour expliquer ce rendement inférieur est l'entraînement des composantes les plus volatiles à travers les deux trappes par barbotage du gaz issu de la détente du fluide supercritique à la pression atmosphérique (10 % MeOH : CO₂).

Pour vérifier cette hypothèse, une quantité d'huile connue a directement été mise dans la trappe à solvant. Une extraction normale a alors été effectuée avec une cellule vide dans l'extracteur. Les résultats sont présentés au Tableau VI. Une fois encore, les rendements d'extraction pour l'ensemble des composantes et pour la fraction non-volatile sont autour de 96 %. Toutefois, pour la fraction des composantes volatiles, on observe un rendement de 71 %, ce qui est 9 % de moins par rapport aux mesures avec l'huile dans la cellule d'extraction (Tableau V). Cette différence résulte probablement du fait que toute l'huile étant présente dès le départ de l'extraction dans la seconde trappe, on assiste à un entraînement plus efficace des composantes volatiles pour une même durée de barbotage. Ceci a été vérifié en reprenant les mesures avec un temps d'extraction réduit de moitié. Les résultats compilés au Tableau VII montrent que le rendement augmente de 71 à 80 % pour la fraction des composantes volatiles. La perte des composés volatils se fait donc lors du barbotage et pourrait être réduite par l'utilisation d'une troisième trappe.

Tableau V: Rendement d'extraction de l'huile sur papier Whatman pour la méthode d'extraction par fluide en phase supercritique - Temps d'extraction : 10 min

Fraction	Essai	Total attendu (mg/L)	Valeur mesurée* (mg/L)	Rendement* (%)
Ensemble des composantes	1	2480	2404 ± 28	97 ± 1
	2	2778	2778 ± 6	96,8 ± 0,2
	3	2518	2518 ± 15	98 ± 1
	<i>moyenne</i>			97,3 ± 0,6
Fraction non-volatile	1	2480	2415 ± 29	97 ± 1
	2	2778	2787 ± 16	97 ± 1
	3	2518	2530 ± 16	98 ± 1
	<i>moyenne</i>			97,3 ± 0,6
Fraction volatile	1	2480	2011 ± 8	81,1 ± 0,3
	2	2778	2295 ± 32	80 ± 1
	3	2518	2087 ± 17	81 ± 1
	<i>moyenne</i>			80,7 ± 0,6

*Valeur établie à partir de trois mesures. Les erreurs correspondent à l'écart-type absolu pour une mesure

Tableau VI : Rendement d'extraction de l'huile dans la trappe à solvant pour la méthode d'extraction par fluide en phase supercritique - Temps d'extraction : 10 min

Fraction	Essai	Total attendu (mg/L)	Valeur mesurée* (mg/L)	Rendement* (%)
Ensemble des composantes	1	3140	3093 ± 43	99 ± 1
	2	2970	2780 ± 56	94 ± 2
	3	2960	2772 ± 49	94 ± 2
	<i>moyenne</i>			96 ± 3
Fraction non-volatile	1	3140	3115 ± 44	99 ± 1
	2	2970	2823 ± 23	95 ± 1
	3	2960	2791 ± 48	94 ± 2
	<i>moyenne</i>			96 ± 3
Fraction volatile	1	3140	2366 ± 29	74,8 ± 0,1
	2	2970	2011 ± 11	68 ± 1
	3	2960	2107 ± 52	71 ± 2
	<i>moyenne</i>			71 ± 3

*Valeur établie à partir de trois mesures. Les erreurs correspondent à l'écart-type absolu pour une mesure

Tableau VII : Rendement d'extraction de l'huile dans la trappe à solvant pour la méthode d'extraction par fluide en phase supercritique - Temps d'extraction : 5 min

Fraction	Essai	Total attendu (mg/L)	Valeur mesurée* (mg/L)	Rendement* (%)
Ensemble des composantes	1	2680	2632 ± 18	98 ± 1
	2	2520	2490 ± 25	99 ± 1
	3	3130	2999 ± 21	96 ± 1
	<i>moyenne</i>			98 ± 2
Fraction non-volatile	1	2680	2642 ± 15	99 ± 1
	2	2520	2499 ± 24	99 ± 1
	3	3130	3008 ± 28	96 ± 1
	<i>moyenne</i>			98 ± 2
Fraction volatile	1	2680	2161 ± 35	81 ± 1
	2	2520	2079 ± 17	82 ± 1
	3	3130	2424 ± 29	77 ± 1
	<i>moyenne</i>			80 ± 3

*Valeur établie à partir de trois mesures. Les erreurs correspondent à l'écart-type absolu pour une mesure

Les résultats pour l'extraction par fluide supercritique montrent que même si nous perdons une fraction des volatils, les rendements globaux sont quand même acceptables compte tenu du fait que ces produits ne contribuent que pour 2 % sur l'ensemble des matières.

4.4.2 Rendement d'extraction de l'huile sur carottes de bois

Suite aux essais réalisés sur papier, l'étape suivante était de mesurer les rendements d'extraction sur la matrice d'intérêt, c'est-à-dire, le bois. Pour faire ce travail, nous avons d'abord utilisé des carottes de bois prélevées de poteaux traités. Chaque carotte a été coupée en deux sur le sens de la longueur pour obtenir deux demi-carottes dont l'une a été extraite par solvant et l'autre par fluide en phase supercritique. Les essais d'extraction sur ces carottes ont conduit à des résultats incohérents, probablement à cause de l'inhomogénéité de l'huile dans le bois et à la coupe inégale des éprouvettes. Les masses de bois extraites étaient très différentes pour chacune des deux méthodes d'extraction.

Dans un deuxième temps, nous avons donc imprégné nous même des carottes de bois blanc en laboratoire en utilisant la procédure décrite à la section 3.2.1. Connaissant très exactement la quantité d'huile dans chacune des carottes, il est alors possible de calculer les rendements d'extraction pour comparer les méthodes.

4.4.2.1 Extraction par solvant

Les résultats d'extraction sont présentés au Tableau VIII. On observe des rendements de même ordre pour les trois classes de composés retenus dans cette étude. Les rendements sont inférieurs d'environ 7 % à ceux mesurés lors de l'extraction sur papier imbibé d'huile où des valeurs autour de 100 % étaient observées. Cette différence est possiblement attribuable à un effet de matrice.

4.4.2.2 Extraction par fluide en phase supercritique

Les résultats d'extraction sont présentés au Tableau IX. On observe des rendements identiques pour l'ensemble des composantes et la fraction non-volatile de l'huile, soit 96 %. Pour la fraction volatile, un rendement inférieur est noté (76 %) par rapport aux deux premières classes de composantes. La répartition des rendements en fonction des classes est semblable à celle notée pour les essais sur papier imbibés d'huile. Contrairement à ce qui a été observé pour les extractions par solvant, la matrice de bois ne semble pas influencer les rendements lorsqu'on utilise un fluide supercritique (Tableaux V et IX).

Lors des extractions sur papier imbibé, on notait des rendements supérieurs pour l'ensemble des composantes avec le solvant par rapport au fluide supercritique, tandis que le contraire est observé sur les carottes de bois. Cette différence pourrait s'expliquer du fait que le fluide en phase supercritique étant de plus faible viscosité, peut pénétrer dans les pores de la matrice du bois plus facilement que le solvant.

Tableau VIII : Rendement d'extraction de l'huile par solvant sur des carottes de bois imprégnées au laboratoire

Fraction	Essai	Total attendu (mg/L)	Valeur mesurée* (mg/L)	Rendement* (%)
Ensemble des composantes	1	4341	4095 ± 36	94 ± 1
	2	3387	3179 ± 36	94 ± 1
	3	4424	4024 ± 18	90,7 ± 0,1
	4	4240	3941 ± 57**	93 ± 1
	5	3787	3500 ± 29	93 ± 1
	<i>moyenne</i>			
Fraction non-volatile	1	4341	4109 ± 38	95 ± 1
	2	3387	3194 ± 39	95 ± 1
	3	4424	4038 ± 22	91,1 ± 0,1
	4	4240	3967 ± 59**	94 ± 1
	5	3787	3517 ± 30	93 ± 1
	<i>moyenne</i>			
Fraction volatile	1	4341	3840 ± 34	88 ± 1
	2	3387	3095 ± 50	91 ± 2
	3	4424	3965 ± 87	90 ± 3
	4	4240	3849 ± 48	91 ± 1
	5	3787	3449 ± 19	91,1 ± 0,7
	<i>moyenne</i>			

*Valeur établie à partir de trois mesures. Les erreurs correspondent à l'écart-type absolu pour une mesure

** Valeur établie à partir de deux mesures

Tableau IX : Rendement d'extraction de l'huile pour la méthode d'extraction par fluide en phase supercritique sur des carottes de bois imprégnées au laboratoire - Temps d'extraction 10 min

Fraction	Essai	Total attendu (mg/L)	Valeur mesurée* (mg/L)	Rendement* (%)
Ensemble des composantes	1	4622	4438 ± 75	96 ± 0,2
	2	4587	4329 ± 53	95,0 ± 0,5
	3	4790	4501 ± 34	94 ± 1
	4	4176	3978 ± 11	95,3 ± 0,4
	5	4889	4747 ± 17	97,2 ± 0,3
	<i>moyenne</i>			
Fraction non-volatile	1	4622	4479 ± 83	97 ± 2
	2	4587	4368 ± 56	95 ± 1
	3	4790	4545 ± 34	95 ± 1
	4	4176	4021 ± 16	96 ± 1
	5	4889	4783 ± 26	98,1 ± 0,5
	<i>moyenne</i>			
Fraction volatile	1	4622	3709 ± 16	80,3 ± 0,5
	2	4587	3427 ± 57	75 ± 2
	3	4790	3512 ± 35	73,7 ± 0,1
	4	4176	3202 ± 41	77,2 ± 0,2
	5	4889	3622 ± 37	74,5 ± 0,5
	<i>moyenne</i>			

*Valeur établie à partir de trois mesures. Les erreurs correspondent à l'écart-type absolu pour une mesure

4.4.2.3 Pertes des composantes de l'huile lors du broyage

Ces pertes ont été évaluées en effectuant des extractions par solvant sur des carottes de bois broyé et en comparant les rendements d'extraction avec les résultats obtenus sur des carottes. Les carottes utilisées pour le broyage avaient été imprégnées en laboratoire en utilisant la procédure décrite à la section 3.2.1. Étant donné que la masse d'huile attendue n'est pas connue puisqu'il est impossible de récupérer toutes les particules provenant du broyage, les résultats seront présentés en pourcentage de masse d'huile pour chacune des classes par rapport à la masse de bois utilisée pour les extractions. La masse d'huile de chacune des classes est obtenue en utilisant les courbes d'étalonnage tel que décrit à la section 4.4. Les résultats sont présentés au Tableau X.

Comme noté pour les extractions faites sur des carottes de bois, nous obtenons des valeurs identiques pour les quantités relatives à l'ensemble des composantes et à la fraction des non-volatils. Les quantités observées pour les composantes de la fraction des volatiles sont toutefois beaucoup moins importantes que celles observées pour les extractions sur carottes. Ces valeurs sont relativisées au Tableau XI. En effet, on calcule un rapport des rendements de 0,76 pour les résultats sur bois broyé comparativement à 0,96 sur des carottes. Ceci, nous conduit à conclure à une perte additionnelle de 20 % des matières volatiles lorsque la procédure appliquée nécessite un broyage du bois. Cette perte est en réalité très minime lorsqu'on ramène cette valeur sur l'ensemble des composantes, i.e. 20 % de 2 % de l'ensemble des composantes.

Tableau X : Rendement d'extraction de l'huile pour la méthode d'extraction par solvant sur bois broyé

Fraction	Essai	Huile dans le bois (% poids/poids)*
Ensemble des composantes	1	38,6 ± 0,3
	2	39,5 ± 0,1
	3	38,6 ± 0,5
	<i>moyenne</i>	39 ± 1
Fraction non-volatile	1	39,0 ± 0,3
	2	39,91 ± 0,04
	3	39,0 ± 0,5
	<i>moyenne</i>	39 ± 1
Fraction volatile	1	29,7 ± 0,8
	2	30,6 ± 0,5
	3	28,6 ± 0,6
	<i>moyenne</i>	30 ± 1

*Valeur établie à partir de trois mesures. Les erreurs correspondent à l'écart-type absolu pour une mesure

Tableau XI : Comparaison des résultats d'extraction par solvant sur carotte de bois et bois broyé

Fraction	Carottes de bois*	Bois broyé**
	Valeur mesurée/total attendu x 100	Poids d'huile mesuré par unité de masse de bois x 100
Ensemble des composantes	93	30
Fraction volatile	90	39
<i>Rapport des rendements</i>	<i>0,96</i>	<i>0,76</i>

* Tiré du Tableau VIII

** Tiré du Tableau X

4.5 Étude sur échantillons prélevés de poteaux en service

Dans le but de confirmer que la fraction des composantes volatiles est bel et bien perdue par vaporisation lorsque les poteaux sont exposés aux conditions climatiques, nous avons prélevé des carottes de bois sur des poteaux installés à différentes années. Ces carottes de bois ont été extraites par solvant sans passer par l'étape de broyage, puis l'intégration du signal chromatographique identifié pour chacune des fractions volatile et non-volatile a servi à établir les rapports qui apparaissent au Tableau XII.

Ce rapport devrait normalement être plus élevé pour les poteaux installés depuis peu et diminuer dans le temps. On note de façon générale que les valeurs sont plus élevées en 96 et 99 par rapport aux installations faites en 90 et avant cette date. Toutefois, ce n'est pas une règle absolue lorsqu'on passe d'une année donnée à l'année précédente. Comme ces poteaux n'ont pas tous été traités au même moment et par le même traiteur, ces différences peuvent être attribuables à la composition quelque peu variable de l'huile. De plus, l'exposition du poteau au vent peut possiblement influencer la perte des produits volatils. Il faudrait donc un plus grand nombre d'échantillons répartis sur un plus grand nombre d'années afin d'en arriver à des résultats plus concluant à ce chapitre.

Tableau XII : Évolution du rapport des signaux des fractions volatile et non-volatile avec le temps d'exposition de poteaux en service

Année de mise en service	Composantes volatiles/composantes non-volatiles x 10 ³
70	1,9 ± 0,2
78	0,40 ± 0,05
86	2,32 ± 0,08
90	2,16 ± 0,06
96	14,8 ± 0,2
99	7,9 ± 0,2

5 Conclusion

Ce travail de recherche consistait à identifier de façon générale les composantes volatiles de l'huile d'imprégnation des poteaux utilisés par les services électriques pour le support de lignes. D'abord, une identification sommaire des composantes de l'huile a été faite en chromatographie gazeuse par comparaison des spectres de masses mesurés au fur et à mesure de l'élution des produits. Par la suite, la fraction volatile de ces produits a été définie par comparaison de chromatogrammes mesurés sur une huile neuve et une huile extraite d'un échantillon de bois prélevé d'un poteau depuis plusieurs années. Différents types de prélèvements d'espace de tête ont été utilisés pour valider la plage d'élution définie antérieurement pour les produits volatils. Ensuite, nous avons établi les rendements des méthodes d'extraction par solvant et fluide en phase supercritique pour les différentes classes de produits. Ces mesures nous ont permis d'établir les pertes en matières volatiles résultant de l'application des méthodes d'extractions. Nous avons également vérifié les pertes associées au broyage du bois. Finalement, des mesures ont été faites sur des échantillons prélevés de poteaux en service afin de confirmer la perte des substances volatiles avec le temps.

Une identification générale des composantes de l'huile a été réalisée en GC/MS par comparaison des spectres de masses des pics élués avec la banque de données NBS75K. Nous aurions pu pousser cette identification en améliorant la résolution par l'utilisation d'une colonne capillaire plus longue (60 ou 100 m) ou en allongeant la chromatographie en diminuant le débit du gaz porteur et/ou en diminuant le taux de chauffe. Toutefois même si la résolution est quelque peu déficiente, l'identification

réalisée à partir d'une chromatographie de 16 min, nous a permis d'attribuer en partie les odeurs à la présence dans l'huile d'alkylbenzènes, et de molécules à deux cycles de type naphthalène ou indène. Pour confirmer de façon définitive l'identification des molécules volatiles, nous devrions procéder à l'injection de composés purs sous les conditions chromatographiques de cette étude. Il faut mentionner que d'autres molécules peut-être moins volatiles mais auxquelles notre nez est très sensible peuvent aussi être responsables des odeurs de l'huile.

La présence des alkylbenzènes dans l'air a été confirmée en prélevant de différentes façons des échantillons de l'espace de tête gazeux de l'huile. L'effet de la température sur la nature des composantes volatilisées a été étudié. L'injection directe d'une portion aliquote de l'espace de tête de l'huile montre que l'augmentation de la température n'influence pas le type de composés relâchés dans l'air, mais plutôt, on retrouve une plus grande portion de produits lourds dans la fraction volatilisée. Un prélèvement par microextraction en phase solide de l'espace de tête gazeux de l'huile conduit à la même conclusion. Par contre, des résultats différents sont obtenus lorsqu'on prélève l'espace de tête gazeux de blocs de bois imprégnés d'huile. On assiste alors à une augmentation de la portion des produits légers dans la fraction volatilisée en fonction de la température. Cela signifie que la matrice de bois a un rôle à jouer sur la vaporisation des produits.

Parmi les différentes techniques utilisées pour le prélèvement de l'espace de tête de l'huile, on note que la microextraction en phase solide permet d'enrichir les composantes plus lourdes de la fraction volatilisée. Ce phénomène est probablement

attribuable aux coefficients de partition qui favorisent leur adsorption sur le substrat solide de la fibre. La méthode normée qui a été utilisée en mode statique se rapprocherait probablement plus de la réalité d'un poteau exposé aux conditions climatique car on faisait circuler continuellement de l'air dans le montage.

Pour une étude des vapeurs d'huile émanant d'un poteau traité au PCP, l'échantillonnage de l'air environnant un poteau dans une bouteille puis une analyse par prélèvement direct et GC/MS semble la méthode la plus simple. Si la sensibilité n'est pas assez élevée avec cette méthode, la microextraction en phase solide ou le trappage de l'air dans un piège à solvant pourraient être utilisés pour concentrer les vapeurs. Il faudrait toutefois vérifier si la microextraction enrichit la partie lourde comme montré dans notre étude.

Par ailleurs, les mesures de rendements d'extraction par solvant sur l'ensemble des composantes de l'huile nous a permis d'établir certaines distinctions en fonction de la nature de la matrice. Ces rendements passent de 100 % pour un papier Whatman imbibé d'huile à 93 % pour des carottes de bois traitées. Par contre, les rendements semblent ne pas varier en fonction de la matrice lorsqu'un fluide en phase supercritique est utilisé pour l'extraction. Ces rendements sont toujours autour de 96-97,3 %. Ceci est probablement attribuable au pouvoir de diffusion que possède le fluide en phase supercritique par rapport à un solvant conventionnel. Par contre, la perte en substances volatiles est beaucoup plus grande lorsqu'on utilise un fluide supercritique par rapport à un solvant. Ces pertes sont respectivement de 17-20 % et de 3-5 %. Le barbotage du gaz dans la trappe à solvant suite à la détente du fluide à la pression atmosphérique

serait à l'origine des pertes importantes observées lors de ces extractions. Des essais pourraient être menés avec une troisième trappe afin de vérifier si les rendements seraient de l'ordre de ceux obtenus avec le solvant. Les pertes en substances volatiles occasionnées par le broyage du bois ont été estimées à 20 %. Bien que ces pertes soient minimales lorsqu'on les relativise par rapport à l'ensemble des composantes, il reste tout de même que dans le cas d'une étude des odeurs, elles deviennent d'une importance capitale.

Finalement, les extractions par solvant faites sur des carottes de bois prélevées de poteaux en service sont indicatrices quant à l'évolution dans le temps des constituants de l'huile. L'huile extraite de poteaux en service depuis six mois et 3 ans comporte une plus grande fraction de substances volatiles que l'huile de poteaux installés depuis 9 ans et plus. Cependant, l'analyse d'un plus grand nombre d'échantillons serait nécessaire afin de rendre cette étude plus concluante quant aux pertes dans le temps des produits à l'origine des odeurs.

Ce travail a permis de définir la fraction volatile de l'huile et d'en identifier d'une façon sommaire les composés et de montrer comment cette fraction évolue avec la température. Toutefois, le profil est représentatif du facteur de réponse du détecteur utilisé soit un spectromètre de masse. Le nez humain est un détecteur qui a lui aussi un facteur de réponse. Il serait intéressant de savoir si ce dernier est plus sensible aux éléments légers qu'aux éléments lourds par exemple. Ainsi, même si par exemple les éléments lourds sont plus présents lorsque la température est plus élevée est-ce que

notre nez détecte cette présence ou est plus sensible à l'augmentation moins marqué
des composantes plus légères.

6 Références

AFNOR, 1995, *Mesure des pertes de matières actives et d'autres composants du produit de préservation à partir du bois*, Édité par l'Association Française de Normalisation, Tour Europe 92049 Paris La défense Cedex, XP ENV 1250-1

American Wood Preservers' Association, 1999, *Standards for solvents and for organic preservative systems*, Woodstock, MD.

Amin, M.K., Womac A.r., Bui, Q.D., Mueller, T.C. et Mulrooney, J.E., 1999, *Transaction of the Asea*, **42**, 593

Angerosa, F., Digiacinto, L. et Dalessandro, N., 1997, *J. High Resol. Chromatogr.*, **20**, 507

Arthur^a, C., Killam, L., Motlagh, S. et Pawliszyn, J., 1992, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 979

Arthur^b, C., Killam, L., Buchholz, K. et Pawliszyn, J., 1992, *J. Anal. Chem.*, **64**, 1960

Association Canadienne de Normalisation, 1997, Norme O80 Série-97, Toronto, Canada

Bayona, Y. et M., 1995, *J. Chromatogr.*, **696**, 113

Besner, A., Gilbert, R. et Tétréault, P., 1994, *Chemical process for extracting residual PCP and oil concentration from treated wood waste*, Compte-rendu de la 15^{ième} réunion annuelle de la Canadian Wood Preservation Association, Toronto, Ontario, pp. 49-59

Besner, A., Gilbert, A., Tétreault, P., Lépine L. et Archambault, J-F., 1995, Anal. Chem., **67**, 442

Besner, A., Gilbert, R., Charbonneau, S., Tétreault, P., Labrecque, J-F. et Ouellet, L., 1997, Rapport confidentiel, IREQ-97-106c

Besner, A., Gilbert, R., Tétreault, P. et Labrecque, J-F., 1999, Forest Products Journal, **49**, 59

Bruunjenzen, L., Skovgaard, I.M. et Skibsted, L.H., 1996, Food Chemistry, **56**, 347

Carrol-Hatch (Internatilonal) Ltd., 1994, *Value assessment of the Canadian pressure treated wood industry*, SSC Contract No. 4Y002-3-01187/01-SQ.

Charalambous, G., Analysis of Food and Beverages, Headspace Technique, Academic Press, New York, 1978

Cometto-Muniz, J.E. et Cain, W.S., 1995, Chemical Sense, **20**, 191

Gilbert, R., Besner, A. et Oceau, P., 1997, Forest Products Journal, **47**, 81

Grob, K et Zucher, F.J., 1976, J. Chromatogr., **117**, 285

Hawthorne, S.B., 1990, Anal. Chem., **62**, 633

Hawthorne, B., Miller, D., Pawliszyn, J. et Arthur, C., 1992, J. Chromatogr., **603**, 185

Hermia^a, J. et Termonia, M., 1994, *VOC measurements in paint workshops*, Compte-rendu du 2^{ième} symposium international sur la caractérisation et le contrôle des odeurs et des COV dans l'industrie, Louvain-la-Neuve, Belgique, pp. 177-188

Hermia^b, J. et Vigneron, S., 1994, *Odours metrology and industrial olfactometry*, Compte-rendu du 2^{ième} symposium international sur la caractérisation et le contrôle des odeurs et des COV dans l'industrie, Louvain-la-Neuve, Belgique, pp. 77-89

Hornig, J. et Huang, J., 1994, *J. Chromatogr.*, **678**, 313

Kirk-othmer, *Encyclopedie of chemical technology*, Wiley & Sons, New York , 1996, vol. 18, 342

Kitson, F.G., Larsen, B.S. et McEwen, C.N., *Gas chromatography and Mass Spectrometry, a practical guide*, Academic Press, San Diego, 1996, chap. 1

Kumarathanan, P., Otson, R. et Chu, I., 1995, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **60**, 203

Kumarathanan, P., Otson, R. et Chu, I., 1998, *Chemosphere*, **37**, 159

James A.T., et Martin, A.J.P., 1952, *Biochem. J. Proc*, 50

Leblanc, G.Y., *Mise au point d'une méthode simultanée d'extraction et d'analyse du pentachlorophénol et de l'huile dans le bois traité*, Université de Montréal, Montréal, 1997

Leblanc, G.Y., Gilbert R. et Hubert, J., 1999, *Anal. Chem.*, **71**, 78

Lee, S.W., Coulombe, S. et Glavincevski, B., 1990, *Energy Fuels*, **4**, 20

Lefebvre, G. et Tessier, J-C., 1991, *Decision support system (DSS) for management of PCP migration in the environment*, Compte-rendu de la 12^{ième} réunion annuelle de la Canadian Wood Preservation Association, Vancouver, Colombie-Britannique, pp. 189-198

Lépine, L. et Gilbert, R., Analysis of Trihalomethanes in water, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2000, Wiley, New York, sous presse

Liao, C-M, Liang, H-M et Singh, S., 1997, *J. Environ. Sci. Health*, **B32(4)**, 449

Lipscomb, G.T., *Mineral Insulating Oil Manufacture and Safekeeping, Electrical Insulating Oils*, H.G. Erdman edition, Philadelphie, p. 5-24

Nicholas, D., 1973, *Wood deterioration and its prevention by preservative treatments*. Vol. 1, Syracuse University Press, Syracuse, New York

Page, D. et Lacroix, G., 1993, *J. Chromatogr.*, **648**, 199

Potter, C.L., Pratt, K., Motlagh, S. et Pawliszyn, J., 1992, *J. High Resol. Chromatogr.*, **15**, 741

Rao, K.R., 1978, *Pentachlorophenol chemistry, Pharmacology and Environmental Toxicology*, Plenum Press, New York.

Rapior, S., Breheret, S., Talou, T., Pelissier, Y., Milhau, M. et Bessiere, J.M., 1998, *Cryptogamie Mycologie*, **19**, 15

Konasewich, D.E. et Hennig, F.A., *Installation de préservation du bois au pentachlorophénol (PCP)*, Environnement Canada, Ottawa, 1988

Sabio, E., Vidalaragon, MC., Bernalte, MJ. et Gata, JL., 1998, *Food Chemistry*, **61**, 493

Saito, Y. et Tanemura, I., Ueda, H. et Sato, T., 1998, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, **46**, 1177

Sarna, L., Webster, G., Friesen-Fischer, M. et Sri Ranjan, R., 1994, *J. Chromatogr.*, **667**, 201

Shirey, R.E., 1995, *J. High Resol. Chromatogr.*, **18**, 495

Supelco, Référence internet (Sigma-aldrich.com), *Optimizing SPME : Parameters to Control and ensure consistent results*, 1998

Thompson, R., 1991, *The Chemistry of Wood Preservative*, Royal Society of Chemistry, London, UK.

Wang, Z., Fingas, M. et Li, K., 1994, *J. Chromatogr. Sci.*, **32**, 361

Wu, W.S., Szklar, R.S. et Smith, R., 1997, *Analyst*, **122**, 321

Yang, X et Peppard, T., 1994, *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 1925

Zhang, Z. et Pawliszyn, J., 1993, *Anal. Chem.*, **65**, 1843

Zhang, Z.; Yang, M.J. et Pawliszyn, J., 1994, *Anal. Chem.*, **66**, 844A

Zhang, Z. et Pawliszyn, J., 1996, *J. High Resol. Chromatogr.*, **19**, 155