



**HAL**  
open science

## Modèle d'adsorption de Langmuir des mélanges multiconstituants de composés organiques volatils

Norbert Gonzalez-Flesca, Tamara Menard, Pao Comes, Joan O. Grimalt

### ► To cite this version:

Norbert Gonzalez-Flesca, Tamara Menard, Pao Comes, Joan O. Grimalt. Modèle d'adsorption de Langmuir des mélanges multiconstituants de composés organiques volatils. Colloque scientifique et technique européen, Jul 1993, Verneuil-en-Halatte, France. pp.17-37. ineris-00971880

**HAL Id: ineris-00971880**

**<https://ineris.hal.science/ineris-00971880>**

Submitted on 3 Apr 2014

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

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

93-59

**INERIS**

*INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES*

# **COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS**

Colloque scientifique et technique européen

Verneuil-en-Halatte (Oise)

**PORTES VERTES**

4 juin 1993

# **MODELE D'ADSORPTION DE LANGMUIR DES MELANGES MULTICONSTITUANTS DE COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS**

Norbert GONZALEZ FLESCA, Tamara MENARD  
INERIS

Pau COMES, Joan O. GRIMALT  
Department of Environmental Chemistry (CID-CSIC), Barcelone

Department of Environmental Chemistry  
(CID-CSIC)  
Jordi Girona, 18  
08034 BARCELONA (Espagne)

INERIS  
B.P. 2  
60550 VERNEUIL EN HALATTE  
tél. : (16) 44 55 66 77

## INTRODUCTION

Plusieurs composés organiques volatils (COV) ont des propriétés mutagènes et cancérigènes reconnues (réf. 1,2).

De nombreux pays font un effort important pour limiter l'introduction des COV dans l'atmosphère et faire diminuer les risques qui pèsent sur la santé (réf. 3,4). L'atteinte de ces objectifs implique la mise en place de programmes de travail qui mettent en oeuvre des études sur les COV dans l'air ambiant, les lieux de travail et les sources d'émission.

Les méthodes analytiques pour l'analyse des COV font largement appel à l'adsorption sur des supports solides (réf. 5-9). Ces techniques, qui ont surtout été développées pour l'analyse de l'air ambiant, doivent être utilisées avec prudence dans le domaine de l'émission, à cause des fortes concentrations rencontrées et des interférences entre produits.

Un autre aspect important pour l'utilisation rationnelle des adsorbants solides est la relation qui existe entre les "volumes de perçage" et les "volumes de rétention" tels qu'on les définit dans un système chromatographique qui utiliserait le même adsorbant comme phase stationnaire. Cette relation, entre ce que l'on peut appeler "chromatographie de front" et "chromatographie d'élution", a été évoquée lors des premières applications des adsorbants solides (réf. 5,6,10-12). Des listes importantes de volumes de rétention (réf. 13) sont publiées dont le but est de fournir un guide pour l'utilisation rationnelle des systèmes d'adsorption. On peut remarquer, dans ces listes, l'absence de relation de dépendance entre les volumes de rétention et la concentration en COV. Comme on le verra plus loin, ces deux variables sont indépendantes uniquement dans le domaine de faibles concentrations. L'influence de la concentration a été surtout étudiée en relation avec les volumes de rupture (réf. 7,8,12,14-17). Les niveaux, en dessous desquels les volumes de rupture sont indépendants des concentrations, varient selon les cas : 100 ppm (réf. 7), 20 ppm (réf. 12) ou 14 ppm (réf. 15) à l'émission ; cependant, ces niveaux sont couramment dépassés. Par ailleurs, de nombreuses valeurs de référence pour les atmosphères de travail sont au dessus de ces limites (réf. 18).

Afin de combler le manque de correspondance entre le volume d'élution et le volume de perçage, il est possible de mesurer ce dernier en reproduisant les conditions de prélèvement sur un effluent constitué d'un mélange de COV. Malheureusement, une approche aussi empirique ne conduit qu'à des résultats spécifiques à chaque mélange et aucune généralisation n'est possible par la suite.

Disposer donc d'expressions mathématiques pour prédire le volume de rupture des mélanges à haute concentration serait particulièrement utile.

Un autre problème, qui doit être évoqué dans l'étude des atmosphères contaminées ou des sources d'émission, est l'interférence ou l'effet de compétition entre les différents COV d'un mélange.

Ces interférences modifient les volumes de perçage (réf. 12,14,17). Elles sont cependant difficiles à modéliser à partir des volumes de rétention en chromatographie d'élution car les paramètres de celle-ci sont intrinsèquement relatifs aux produits séparés ou purs. On peut dire qu'un modèle mathématique qui rend compte des volumes de perçage des COV présents dans un mélange serait d'un grand intérêt.

Dans cette étude, on présente un modèle d'adsorption à partir de l'équation de Langmuir (réf. 19).

L'équilibre gaz-solide peut être décrit par une isotherme de Langmuir si (réf. 20) :

- a) l'adsorption est monocouche,
- b) tous les sites actifs sont équivalents,
- c) il n'y a pas d'interaction entre molécules adsorbées adjacentes.

Ces conditions limitent bien sur l'applicabilité des isothermes, mais elles peuvent être utilisées pour décrire l'adsorption des COV dans des effluents jusqu'à une concentration de 300 ppm.

Les équations du modèle présenté dans cette étude sont évaluées à partir des résultats de mesures effectuées dans des effluents dont les concentrations en COV seuls ou en mélange sont connues. Les effluents ont été préparés dans un générateur d'atmosphères dynamiques dans lequel il est possible d'ajuster le débit, la température, l'humidité et les concentrations de produits à étudier.

## THEORIE

### Cas d'un seul COV

L'équilibre gaz/solide d'une adsorption de Langmuir contrôlée par un nombre limité de sites actifs (réf. 19) peut se décrire par :

$$K_a \cdot c(1 - \theta) \cdot N = K_d \cdot \theta \cdot N \quad (1)$$

où  $K_a$  et  $K_d$  sont des constantes d'adsorption et de désorption respectivement,  $c$  est la concentration dans la phase gazeuse,  $\theta$  est la fraction des sites occupés et  $N$  le nombre total de sites dans la surface de l'adsorbant.

Cette équation peut être transformée en :

$$\theta = ((K_a/K_d) \cdot c) / (1 + K_a/K_d) \cdot c \quad (2)$$

La fraction des sites occupés peut aussi être exprimée par :

$$\theta = m/m_{\max} \quad (3)$$

dans laquelle  $m$  est la masse du COV adsorbé et  $m_{\max}$  la masse maximale pouvant être adsorbée en une monocouche sur la surface.

Des équations [2], et [3], on tire :

$$m/m_{\max} = b \cdot c / (1 + b \cdot c) \quad (4)$$

où  $b = K_a/K_d$ . Les paramètres  $b$  et  $m_{\max}$  dépendent des propriétés physicochimiques du COV, de la température, du type de COV et de sa concentration.

Quand la totalité des COV arrivant à la surface est adsorbée,  $m$  peut s'exprimer par :

$$m = c \cdot V \quad (5)$$

où  $V$  est le volume total ayant traversé le dispositif d'adsorption. Lorsque l'on détecte des COV à la sortie du dispositif, c'est-à-dire, quand la totalité des COV qui arrivent ne peuvent être adsorbés, on a alors  $V = V_b$  et le volume  $V$  devient le volume de rupture  $V_b$

$$V_b = m/c \quad (6)$$

Des équations [4] et [6],

$$V_b = b \cdot m_{\max} / (1 + b \cdot c) \quad (7)$$

L'équation [7] peut être transformée en une expression linéaire :

$$1/V_b = 1/(b \cdot m_{\max}) + c/m_{\max} \quad (8)$$

L'équation [8] fournit un moyen pratique pour le calcul de  $b$  et de  $m_{\max}$  pour chaque COV dans un système d'adsorption. Le coefficient de régression linéaire de  $1/V_b$  en fonction de  $c$  donne une indication du comportement Langmuirien de COV dans le système.

### **Cas d'un mélange multiconstituant des COV**

Dans le cas d'un mélange de plusieurs COV et en tenant compte de la cinétique du système (réf. 21,22), il est possible de généraliser l'équation [1] et d'écrire l'équation d'adsorption de Langmuir pour un système où il y a compétition de sites :

$$K_{a j} \cdot c_j \cdot (1 - \sum \theta_i) \cdot N = K_{d j} \cdot \theta_j \cdot N \quad (9)$$

$K_{aj}$ ,  $K_{dj}$ ,  $c_j$  et  $\theta_j$  sont définis par rapport au constituant  $j$  du mélange et  $\sum \theta_i$  est la somme sur tous les constituants dudit mélange. L'équation [9] peut s'écrire à nouveau :

$$\theta_j = b_j \cdot c_j \cdot (1 - \sum \theta_i) \quad (10)$$

ici  $b_j = K_{aj} / K_{dj}$ .

La somme sur tous les  $\theta_j$  de l'équation [10] fournit une expression pour le calcul de  $\sum \theta_i$

$$\sum \theta_i = \sum (b_i \cdot c_i) / (1 + \sum (b_i \cdot c_i)) \quad (11)$$

de [10] et [11], on tire :

$$\theta_j = b_j \cdot c_j / (1 + \sum (b_i \cdot c_i)) \quad (12)$$

De la même manière que pour les équations [3] et [6], on écrit :

$$\theta_j = m_j / m_{\max j} \quad (13)$$

$$V_{bj} = m_j / c_j \quad (14)$$

$m_j$ ,  $m_{\max j}$  et  $V_{bj}$  sont définis pour le constituant  $j$ . A l'aide des équations [12], [13], et [14], on a :

$$V_{bj} = m_{\max j} \cdot b_j / (1 + \sum (b_i \cdot c_i)) \quad (15)$$

Cette équation permet de calculer les volumes de rupture de chaque constituant dans un mélange à partir des paramètres  $m_{\max}$  et  $b$  pour le constituant en question, et des paramètres  $b$  pour les autres constituants du mélange. Rappelons que ces paramètres sont obtenus pour chaque COV seul dans un système d'adsorption-désorption [équation 8]. La combinaison des équations [8] et [10] constitue une illustration simple de la relation entre l'adsorption mono et multiconstituant de la "théorie d'adsorption de la solution idéale" (réf. 23). A cet égard, il faut signaler que l'équation [15] est en accord avec la relation de Gibbs-Duhem seulement lorsque  $m_{\max j}$  est le même pour tous les  $j$  (réf. 24,25). En dépit de cette contradiction, nous n'avons pas observé de désaccord important entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Générateur d'atmosphères dynamiques contaminées par des COV

La figure 1 et les photographies 1 et 2 illustrent le dispositif expérimental utilisé. Le générateur d'atmosphères contaminées a été décrit précédemment (réf. 26).

Il s'agit d'un four cylindrique alimenté en gaz naturel qui produit de l'air chaud ( $T = 1000\text{ °C}$ ). Cet effluent est dilué avec l'air ambiant et humidifié par pulvérisation d'eau. L'ensemencement se fait par pulvérisation des COV liquides à l'aide d'un pulvérisateur assisté et d'une pompe chromatographique à haute pression. Ce mélange est introduit ensuite dans un tube d'homogénéisation. La stabilité de l'effluent ainsi préparé est mesurée en continu par un détecteur à ionisation de flamme ou par un spectromètre de masse équipé d'un capillaire chauffé pour prélever à la pression atmosphérique.

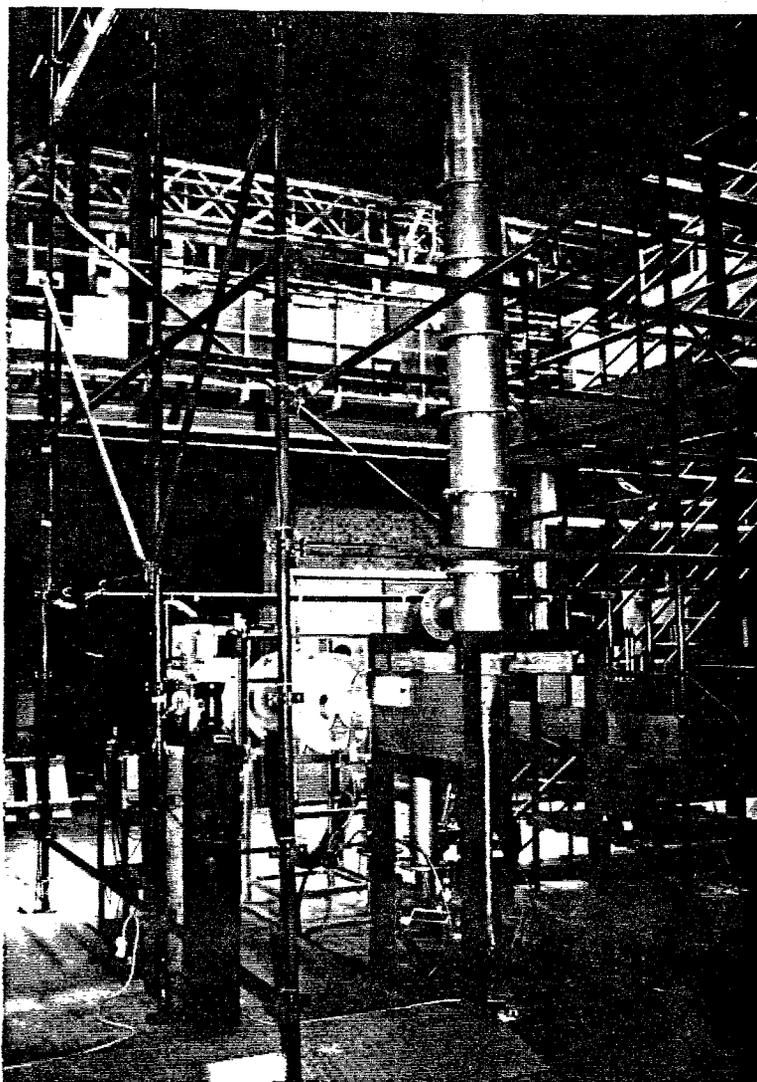


Photo 1

Banc générateur d'atmosphères dynamiques contaminées par des COV

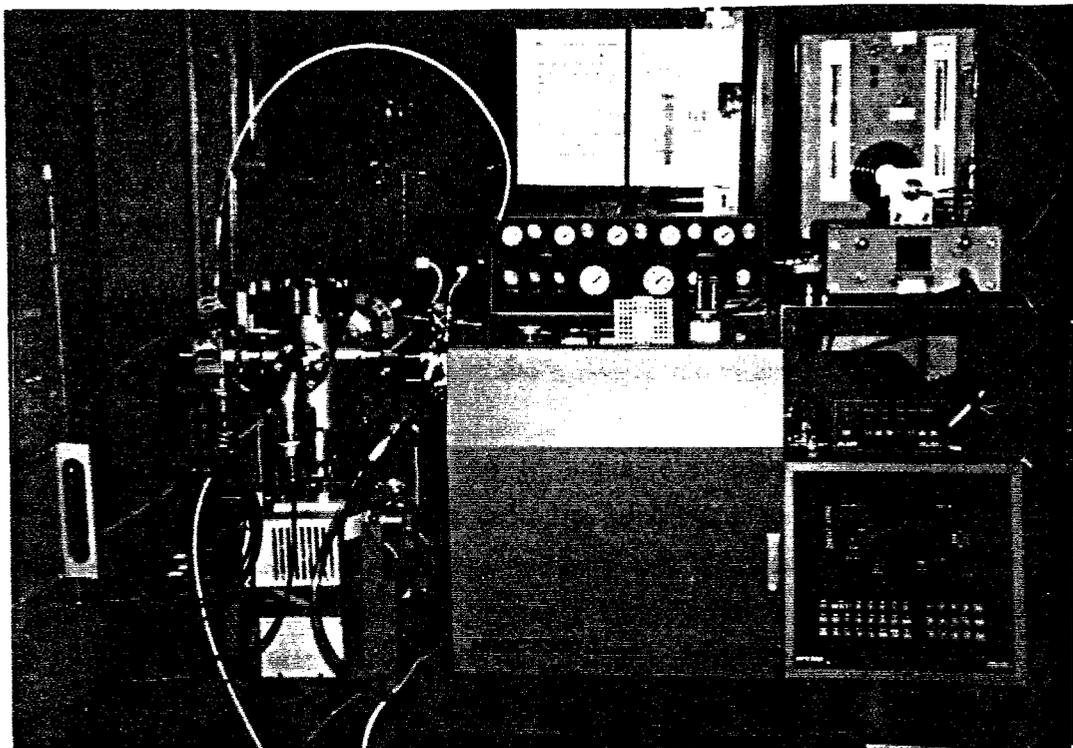


Photo 2

Spectromètre de masse pour la détection sélective du "perçage" de l'adsorbant

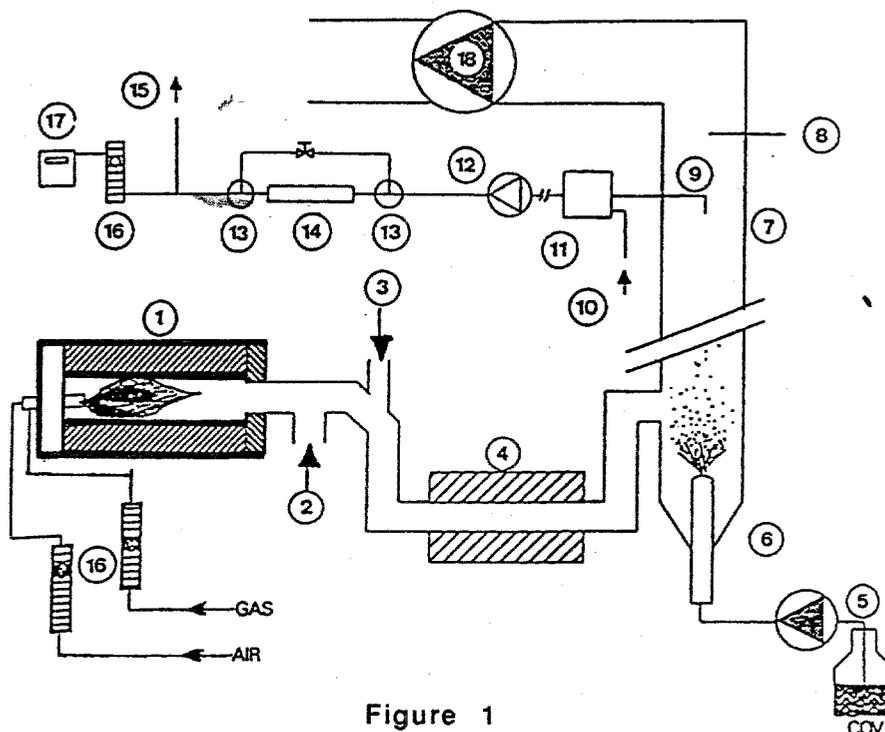


Figure 1

Schéma du dispositif expérimental

- |                          |                              |                                |
|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| 1) générateur            | 7) conduit d'homogénéisation | 13) vanne 3 voies              |
| 2) dilution              | 8) contrôle des paramètres   | 14) tube d'adsorbant           |
| 3) pulvérisation d'eau   | 9) sonde de prélèvement      | 15) vers spectromètre de masse |
| 4) échangeur             | 10) entrée d'azote           | 16) débitmètre                 |
| 5) pompage des COV       | 11) dispositif de dilution   | 17) compteur volumétrique      |
| 6) pulvérisation des COV | 12) pompe de prélèvement     | 18) ventilateur d'extracteur   |

La mesure en continu de l'ensemencement de l'effluent montre des variations répétées de l'ordre de 5 % par rapport à la valeur moyenne. Ces variations sont produites par les pulsations de la pompe d'injection des COV (voir figure 2). Cependant l'état stationnaire ne montre pas de dérive mesurable pendant la réalisation des expériences.

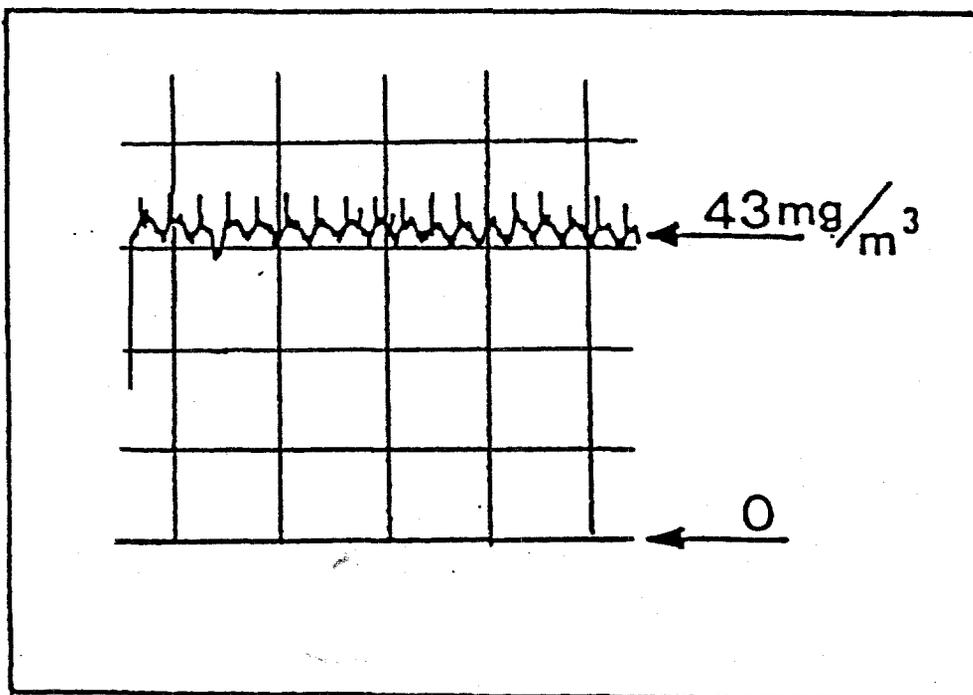


Figure 2

L'évaluation de la linéarité entre les COV introduits et les COV mesurés dans l'effluent montre un coefficient de régression de 0,999 (réf. 26).

### Piégeage des COV sur Tenax

Le système d'adsorption est constitué d'un tube en verre, type Supelco,  $\phi_i = 4$  mm,  $L = 115$  mm rempli avec 150 mg de Tenax-GC (35-60 mesh, Enka) et bouché à l'aide de deux bouchons en laine de verre. L'effluent est prélevé de la veine principale par un dispositif de dilution à l'azote et pompé vers les tubes d'adsorption (50 ml/min). Les volumes de gaz ainsi véhiculés sont mesurés à l'aide d'un compteur de précision. L'analyse en amont et en aval du tube est faite par spectrométrie de masse en continu sur la ou les masses concernées (fragmentométrie).

## RESULTATS ET DISCUSSION

### Paramètres de Langmuir pour un COV seul

Le dispositif expérimental a été utilisé pour vérifier le comportement Langmuirien du benzène, du toluène et du styrène en utilisant le Tenax comme adsorbant. Ces hydrocarbures sont injectés dans le générateur à des débits appropriés afin d'obtenir des concentrations allant de 20 à 270 mg/m<sup>3</sup>. Après une courte période d'attente (15 min) pour atteindre l'état stationnaire, on bascule la vanne trois voies et on fait passer l'effluent à travers l'adsorbant. Rappelons qu'en amont et en aval du tube, la concentration est mesurée en continu par un spectromètre de masse focalisé sur un fragment ou sur l'ion moléculaire du COV analysé (Fig. 3).

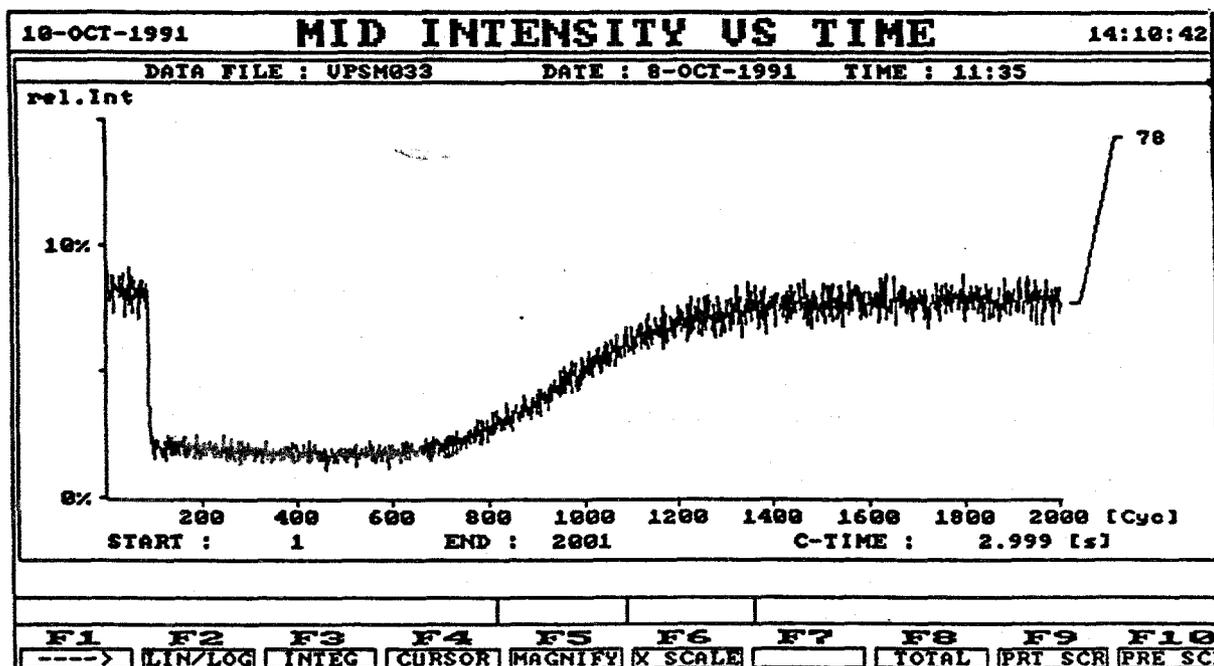


Figure 3

Evolution de la concentration du benzène à la sortie du tube contenant l'adsorbant.  
La "rupture" a été mesurée sur l'ion moléculaire

Les résultats de mesure du volume de perçage pour chaque hydrocarbure sont représentés sur la figure 4. La réciproque de  $V_b$  en fonction de la concentration selon l'équation [8] est une droite qui tend à confirmer le comportement Langmurien des composés adsorbés sur le Tenax.

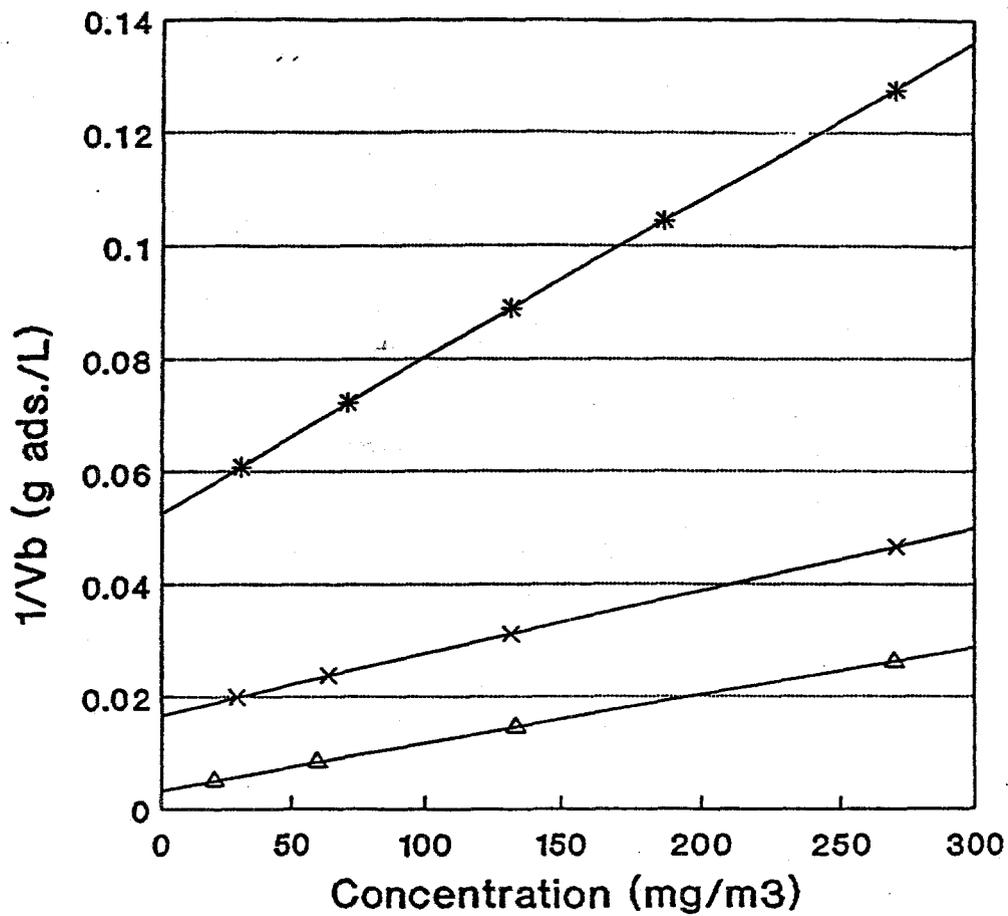


Figure 4  
Isothermes de Langmuir du benzène (\*) toluène (x) et styrène ( $\Delta$ )

Les coefficients de régression de ces droites varient entre 0,9991 et 0,9999 (Tableau I). Le tableau I illustre aussi les paramètres  $m_{\max}$  et  $b$  pour chaque hydrocarbure. Ces paramètres ont été calculés à partir des données expérimentales en utilisant l'équation [7] et la méthode généralisée des moindres carrés (réf. 27). Une expression linéarisée comme l'équation [8] est utile pour visualiser le comportement des COV mais des erreurs importantes peuvent être commises dans son utilisation à cause des inverses ( $1/Vb$ ) (réf. 28).

**TABLEAU I**

	$m_{\max}$	$b$ (x 1000)	
	mg/g	m <sup>3</sup> /mg	coefficient
Benzène	3,6	5,3	0,9999
Toluène	9,0	6,7	0,999
Styrène	12	26	0,991

Les paramètres de Langmuir mettent en évidence le fait que la capacité d'adsorption est d'autant plus grande que le niveau de substitution du cycle aromatique est élevé. Ainsi, la plus faible  $m_{\max}$  correspond au benzène et la plus forte au styrène. Selon les droites de la figure 3, le volume de rupture diminue avec une diminution du degré d'alkylation ; de plus, le benzène montre un écart important par rapport aux autres hydrocarbures. Ces variations relatives sont en accord avec des observations effectuées par ailleurs (réf. 13).

### **Volume de perçage et volume de rétention**

Les courbes de la figure 4 mettent en évidence la forte dépendance du volume de perçage avec la concentration de l'hydrocarbure dans l'effluent.

Cet effet s'oppose aux observations précédentes (réf. 5,6, 10-13) qui exprimaient des relations entre le volume de perçage et le volume de rétention à partir des mesures effectuées en chromatographie d'élution et utilisant le même adsorbant comme phase stationnaire.

L'origine de cette divergence peut être interprétée à l'aide de l'équation [7]. A faibles concentrations, lorsque le terme  $b \cdot c$  est négligeable par rapport à l'unité, les volumes de rupture sont indépendants de la concentration du COV dans l'effluent. C'est ce qui prévoit, en effet, les corrélations volumes de rupture/volumes de rétention. Par contre, à des concentrations élevées, les volumes de perçage seront inférieurs à ceux prédits par les estimations à partir des volumes de rétention.

Les paramètres du tableau I peuvent aussi être utilisés pour évaluer les erreurs dans la prédiction des volumes de rupture à partir des volumes de rétention.

Les résultats de l'évaluation de ces erreurs pour les hydrocarbures concernés sont représentés sur le tableau II.

**TABLEAU II**

Limite d'erreur :	< 10 %	< 5 %	< 1 %
COV	Concentrations en mg/gm <sup>3</sup>		
Benzène	< 19	< 9,4	< 1,9
Toluène	< 15	< 7,5	< 1,5
Styrène	< 3,8	< 1,9	< 0,38

On peut constater que les erreurs dépendent de la concentration de COV dans l'effluent. Par ailleurs, selon l'équation [7], à un niveau d'erreur donné, on peut faire correspondre un niveau de concentration ; par exemple, à une erreur de 10 % correspond une concentration de 19 mg/m<sup>3</sup> de benzène. De la même manière, une erreur de 1 % correspond à une concentration maximale de 1,9 mg/m<sup>3</sup>. Cet "effet" de la concentration est d'autant plus important que le paramètre  $b$  est grand. Ainsi, pour le styrène, des concentrations de 0,38 et 38 mg/m<sup>3</sup> sont suffisantes pour produire des erreurs de 1 % et 10 % respectivement.

Quelques études empiriques indiquent des niveaux de concentration au dessus desquels le volume de rupture devient dépendant de la concentration (réf. 7,12,15). Ces seuils peuvent être comparés aux niveaux de concentration représentés sur le tableau II. Les deux seuils cités pour le benzène sur Tenax GC de 1 ppm (réf. 15) et 20 ppm (réf. 12) sont similaires à ceux du tableau II. Cet accord est tout à fait remarquable si l'on tient compte des différences dans la composition de l'effluent et la mise en place de l'adsorbant. Des valeurs données pour l'acétone, 100 ppm (réf. 7) sont aussi cohérentes avec le tableau II. En effet, l'acétone est moins adsorbé que le benzène sur le Tenax (réf. 13) et, de ce fait, le coefficient  $b$  doit être inférieur à celui du benzène.

Cette cohérence globale montre l'utilité de l'équation [ 7] pour l'évaluation des erreurs qui peuvent être commises lors de la détermination des volumes de perçage à partir des volumes de rétention. Cette équation permettrait aussi de déterminer les seuils de concentration en dessous desquels les évaluations des volumes de rupture en chromatographie d'élution restent valables.

### **Volumes de perçage d'un seul COV**

Les paramètres  $b$  et  $m_{max}$  définis dans les équations [ 3] et [ 4] sont indépendants de la concentration en COV. Ils fournissent les éléments pour le calcul des volumes de perçage dans une gamme de concentrations bien plus vaste que celle donnée par les volumes de rétention.

La figure 5 illustre les volumes de perçage en fonction de la concentration pour le benzène, le toluène et le styrène. Les valeurs calculées par l'équation [ 7] sont en très bon accord avec les valeurs obtenues expérimentalement à partir d'atmosphères dynamiques contaminées. Les écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales sont de 1 %, 2 % et 8 % pour le benzène, le toluène et le styrène respectivement.

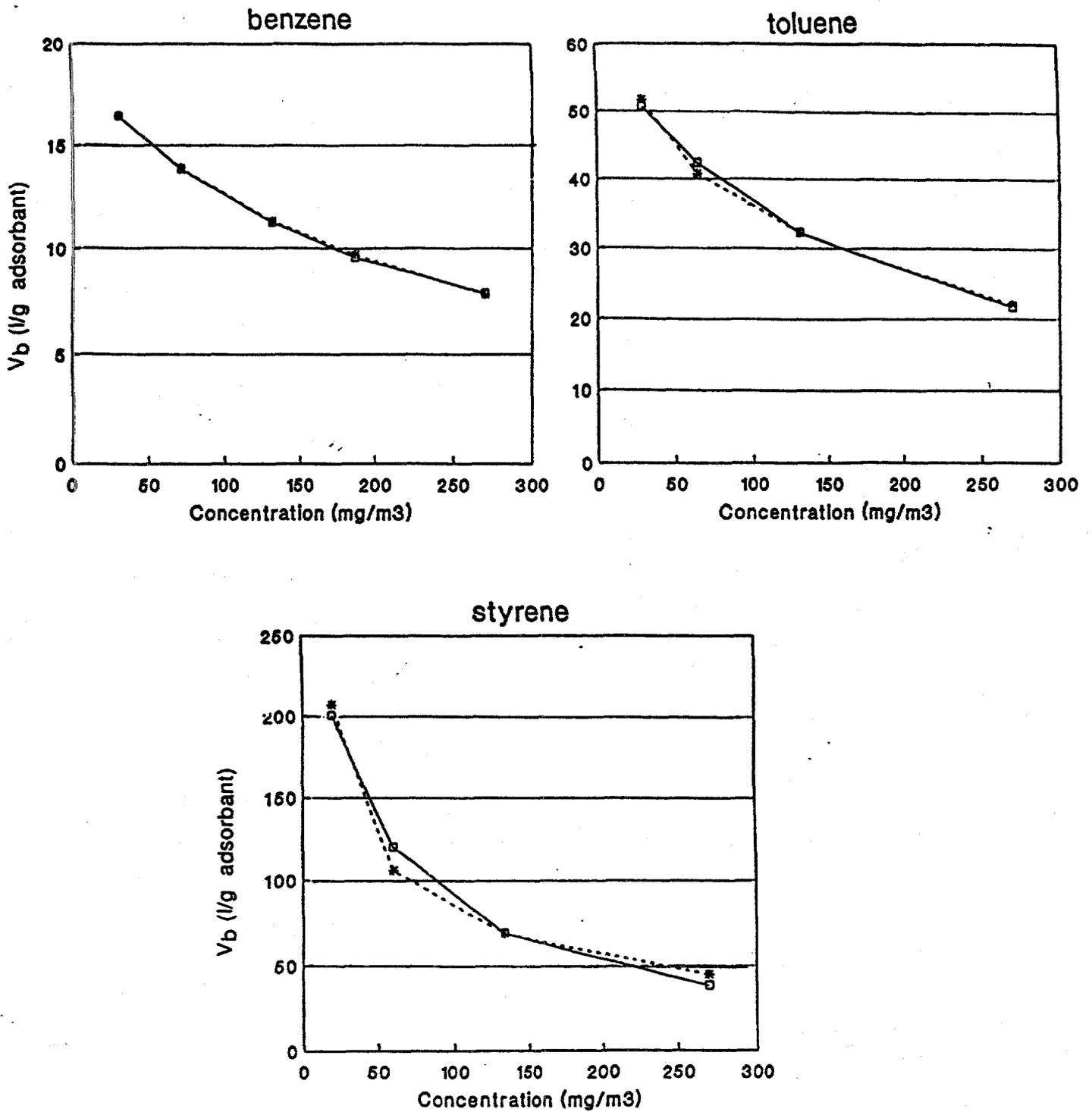


Figure 5

Comparaison des volumes de perçage théoriques (équation [ 7], ) et expérimentaux (\*) pour le benzène, le toluène et le styrène adsorbés sur du Tenax GC

## Volumes de perçage des COV dans un mélange multiconstituant

Le tableau III illustre la composition des mélanges binaires et ternaires de benzène, toluène et styrène qui ont été générés avec le dispositif de la figure 1.

TABLEAU III

	Mélanges binaires			Mélanges ternaires			
Benzène	21	125	232	35	57	72	115
Toluène	235	125	21	58	115	72	34
Styrène				116	34	72	58
Total	256	250	253	209	206	216	207

Dans cette partie de l'étude, l'attention a été focalisée sur les changements des volumes de perçage associés aux modifications dans la composition de l'effluent. Dans ce but, la concentration totale en hydrocarbures a été maintenue pratiquement constante et égale à  $250 \text{ mg/m}^3$  pour les mélanges binaires et  $210 \text{ mg/m}^3$  pour les mélanges ternaires.

La figure 6 montre les volumes de perçage mesurés avec les mélanges benzène-toluène et benzène-toluène-styrène sur Tenax GC. Les volumes de perçage théoriques calculés avec l'équation à partir de  $b$  et  $m_{\max}$  des COV seuls sont aussi représentés.

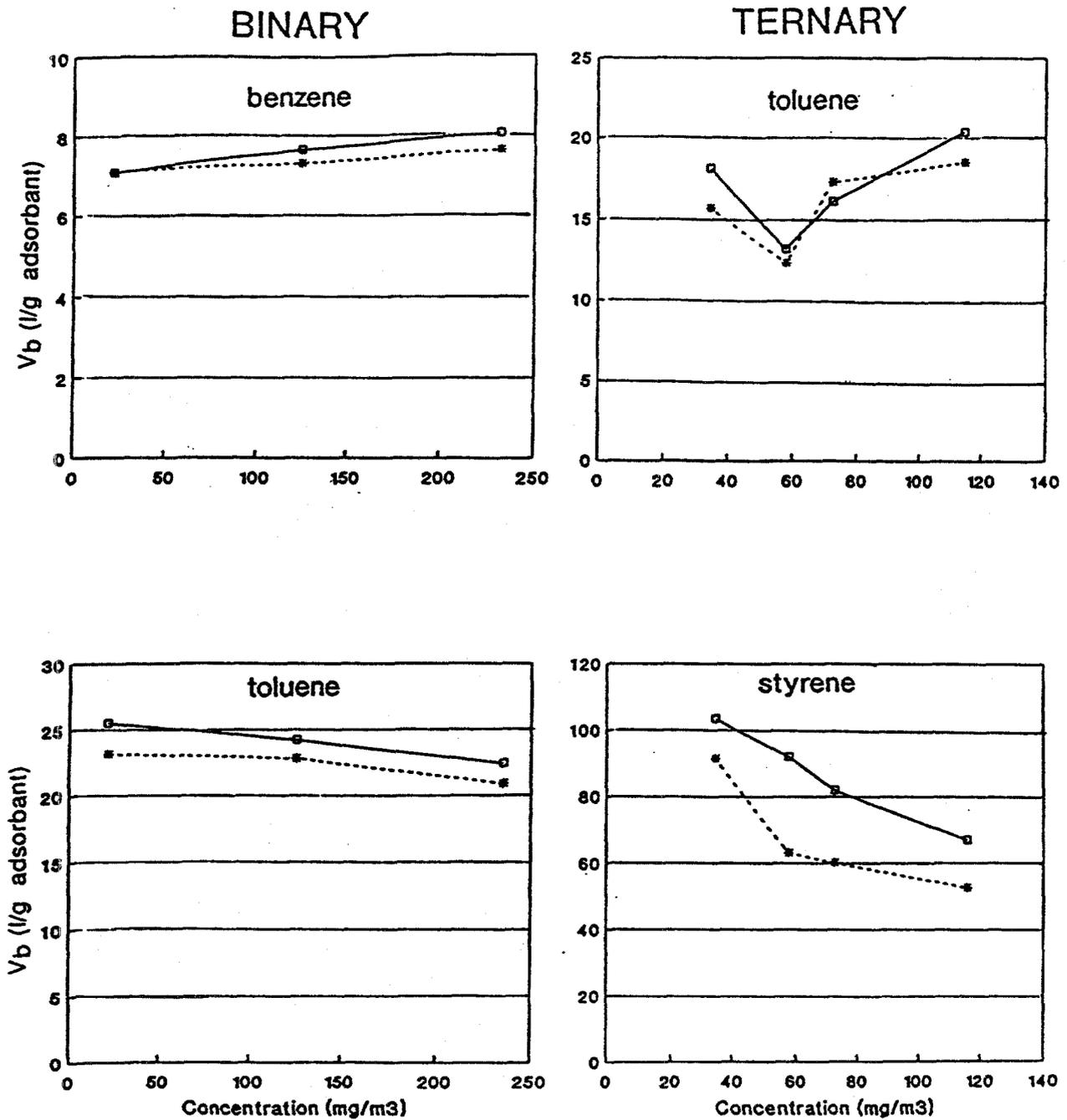


Figure 6

Comparaison des volumes de perçage théoriques (équation [ 15], ) et expérimentaux pour le benzène, le toluène et le styrène en mélanges binaires et ternaires adsorbés sur du Tenax GC

D'une manière générale, il y a un bon accord entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales. Les écarts pour les mélanges binaires sont en moyenne de 4 % pour le benzène et de 8 % pour le toluène, alors que pour les mélanges ternaires les écarts sont de 4 %, 10 % et 30 % pour le benzène, le toluène et le styrène respectivement. Les écarts les plus forts suggèrent que l'équation [ 15] décrit peut-être imparfaitement les phénomènes d'adsorption.

Comme il a été dit précédemment, l'équation [15] satisfait la relation de GIBBS-DUHEM lorsque tous les  $m_{\max j}$  sont égaux, ce qui n'est pas le cas des hydrocarbures étudiés ici. Levan-Vermeulen (réf. 29) ont proposé un modèle qui satisfait la relation précédente et qui est basée sur les isothermes de Langmuir avec compétitivité des sites pour des mélanges binaires. Ce modèle a été validé en chromatographie liquide (réf. 30). L'application de l'équation de Levan-Vermeulen aux COV du tableau II n'a pas permis d'obtenir de meilleurs résultats. Dans tous les cas, on peut dire que les valeurs calculées à l'aide de l'équation [ 15] approchent raisonnablement les valeurs expérimentales.

Un autre point important à souligner est la décroissance du volume de perçage de chaque hydrocarbure lorsqu'il se trouve dans un mélange. Par exemple, le volume de perçage de 120 mg/m<sup>3</sup> de toluène est de 32 l/g d'adsorbant (figure 5), alors que dans les mélanges binaires et ternaires (figure 6), ce volume varie entre 12 et 23 l/g. Les effets "d'adsorption compétitive" des différents COV ont été abordés dans certaines études expérimentales (réf. 12,14,17). Comme il a été dit précédemment, cet effet peut être décrit par l'équation [ 15] . Cette équation montre aussi que les phénomènes de compétitions des sites sont négligeables lorsque  $\sum(b_j c_j) \ll 1$ , c'est-à-dire, lorsque les COV se trouvent à faible concentration.

Les mélanges à faible concentration sont donc les seuls cas où l'on peut utiliser les volumes de rétention pour estimer les volumes de perçage.

## CONCLUSION

Le modèle de Langmuir présenté dans cette étude, prédit correctement le volume de perçage des COV seuls ou en mélanges à fortes concentrations tels qu'on les trouve dans les effluents industriels ou certaines atmosphères de travail. Les mesures effectuées à l'aide du générateur d'atmosphères contaminées montrent que les écarts moyens entre les volumes de perçage calculés et mesurés sont de 1 %, 2 % et 8 % pour le benzène, le toluène et le styrène lorsqu'ils sont seuls et, à l'exception du styrène, ces écarts sont inférieurs à 10 % dans le cas de mélanges multiconstituants des COV.

Les mesures, à l'aide d'atmosphères ayant des quantités connues en COV, ont montré l'importance de la dépendance entre le volume de perçage et la concentration en COV. Elles ont mis en évidence aussi les effets de compétition des sites dans le cas de mélanges. Ces phénomènes semblent être une des causes principales de la difficulté à prédire les volumes de perçage à partir des volumes de rétention.

Les équations développées dans ce travail fournissent un guide utile pour déterminer à partir de quel seuil de concentration il est possible d'utiliser les données de la chromatographie d'élution.

Le comportement Langmuirien des COV en équilibre d'adsorption sur du Tenax et l'indépendance des paramètres  $m_{\max}$  et  $b$  vis-à-vis de la concentration indiquent que ces paramètres sont tout à fait indiqués pour la caractérisation de l'adsorption des COV.

La connaissance de  $m_{\max}$  et  $b$  pour de nombreux produits peut constituer un guide utile pour traiter les problèmes d'adsorption des mélanges des COV y compris à forte concentration.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) Guicherit, R.; Schulting, F.L. *Sci. Total Environ.* 1985, 43, 193-219.
- (2) Tancrede, M.; Wilson, R.; Zeise, L.; Crouch E.A.C. *Atmos. Environ.* 1987, 21, 2187-2205.
- (3) Shah, J.J.; Singh, H.B. *Environ. Sci. Technol.* 1988, 22, 1381-1388.
- (4) Wallace, L.A.; Pellizzari, E.D.; Hartwell, T.D.; Whitmore, R.; Zelon, H.; Perritt, R.; Sheldon, L. *Atmos. Environ.* 1988, 22, 2141-2163.
- (5) Butler, L.D.; Burke, M.F. *J. Chromatogr. Sci.* 1976, 14, 117-122.
- (6) Vidal-Madjar, Cl.; Gonnord, M.-F.; Benchah, F.; Guiochon, G. *J. Chromatograph. Sci.* 1978, 16, 190-196.
- (7) Brown, R.H.; Purnell, C.J. *J. Chromatogr.* 1979, 178, 79-90.
- (8) Namiesnik, J.; Torres, L.; Kozlowski, E.; Mathieu, J. *J. Chromatogr.* 1981, 208, 239-252.
- (9) Figge, K.; Rabel, W.; Wieck, A. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1987, 327, 261-278.
- (10) Cropper, F.R.; Kaminsky, S. *Anal. Chem.* 1963, 35, 735-743.
- (11) Raymond, A.; Guiochon, G. *J. Chromatogr. Sci.* 1975, 13, 173-177.
- (12) Russell, J. *Environ. Sci. Technol.* 1975, 9, 1175-1178.
- (13) Pankow J.F. *Anal. Chem.* 1988, 60, 950-958.
- (14) Bertoni, G.; Bruner, F.; Liberti, A.; Perrino, C. *J. Chromatogr.* 1981, 203, 263-270.
- (15) Van der Straeten, D.; Van Langenhove, H.; Schamp, N. *J. Chromatogr.* 331, 207-218.
- (16) Coppi, S.; Betti, A.; Ascanelli, M. *J. Chromatogr.* 1987, 390, 349-355.
- (17) Schoene, K.; Steinhanses, J.; Konig, A. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1990, 336, 114-119.

- (18) NIOSH *Pocket guide to chemical hazards*; DHHS Pub. 90.117; DHHS.PHS.C.D.C. NIOSH: Cincinnati, Oh, U.S.A., 1990
- (19) Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* 1916, 38, 2221-2295.
- (20) Snyder, L.I.R. *Principles of Adsorption Chromatography*; Arnold: London, U.K., 1968.
- (21) Butler, J.A.V.; Ockrent, C. *J. Phys. Chem.* 1930, 34, 2841-2859.
- (22) Markham, E.C.; Benton, A.F. *J. Am. Chem. Soc.* 1931, 53, 497-507.
- (23) Myers, A.L.; Prausnitz, J.M. *AIChE J.* 1965, 11, 121-127.
- (24) Kemball, C.; Rideal, E.K.; Guggenheim, E.A. *Trans. Faraday Soc.* 1948, 44, 948-954.
- (25) Broughton, D.B. *Ind. Eng. Chem.* 1948, 40, 1506-1508.
- (26) Comes, P.; Gonzalez, N.; Grimalt, J.; Gomez, R. *Pollut. Atmos.* 1991, 211-218.
- (27) Grimalt, J.; Iturriaga, H.; Tomas, X. *Anal. Chim. Acta* 1982, 139, 155-166.
- (28) Harrison, F.; Katti, S.K. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 1990, 9, 249-255.
- (29) LeVan M.D.; Vermeulen Th. *J. Phys. Chem.* 1981, 85, 3247-3250.
- (30) Golshan-Shirazi, S.; Huang, J.-X.; Guiochon, G.A. *Anal. Chem.* 1991, 63, 1147-1154.