

METHODE DE SCREENING : UN OUTIL DE DIAGNOSTIC METROLOGIQUE

Introduction

En situation professionnelle, les travailleurs sont souvent exposés simultanément à plusieurs substances présentes dans l'atmosphère. Cette fiche présente une méthode de prélèvement actif sur un tube multi-phases, analysé à l'aide d'une technique très sensible permettant d'identifier les composés organiques volatils (COV) éventuellement présents. Cet outil de diagnostic facile à utiliser va permettre au préventeur de repérer les substances toxiques, dès la première visite d'un atelier ou d'un poste de travail, et de construire sa stratégie pour évaluer les risques d'exposition du salarié.

Objectif de la méthode	3
Le principe	3
La méthode d'identification des composés volatils (screening)	4
Les substances identifiables	4
Le domaine d'application	4
La référence normative	4
Le prélèvement	4
Conditions usuelles d'utilisation.....	6
Le blanc de laboratoire.....	7
La conservation (après prélèvement)	7
L'analyse	7
Les interférences et artéfacts.....	9
Mode opératoire pour le prélèvement et l'analyse	9
Le matériel pour le conditionnement et de dopage des tubes de prélèvement	9
Le matériel pour le prélèvement	9
Le matériel analytique.....	10

Les réactifs et gaz (qualité analytique)	10
Les précautions particulières	10
La préparation du dispositif de prélèvement.....	10
Le reconditionnement.....	10
Le dopage	11
La pesée.....	13
L'analyse du dispositif de prélèvement.....	13
Paramètres pour la chromatographie gazeuse.....	14
Spectromètre de masse.....	15
Listes de composés déjà évalués par la méthode	15
Bibliographie.....	20
Historique et auteurs.....	21
Contact	21

OBJECTIF DE LA METHODE

La stratégie de mesurage de l'exposition d'un salarié consiste dans un premier temps à établir la liste des agents chimiques présents dans l'environnement dans lequel le salarié évolue. Cette exposition résulte de la dispersion dans l'atmosphère des vapeurs et des aérosols des produits employés simultanément ou séquentiellement, mais également des impuretés qui leur sont liées, des produits de réaction ou de dégradation résultant de leur utilisation et éventuellement des pollutions issues de sources voisines et transportées au gré des mouvements d'air.

Aucune technique n'est actuellement capable de détecter et surtout d'identifier l'ensemble des agents chimiques, vapeurs ou aérosols, contenus dans une atmosphère. Les techniques disponibles, prélèvement actif à l'aide d'une pompe ou prélèvement passif par l'utilisation d'un badge, sont largement utilisées pour mesurer l'exposition professionnelle à certaines familles de composés chimiques déjà ciblées. Chaque technique est spécifique pour un nombre de polluants définis et permet la quantification d'un risque chimique préalablement soupçonné. Cette suspicion du risque repose sur l'étude du poste de travail et de son environnement et sur les connaissances et l'expérience professionnelle de l'observateur.

Actuellement, des détecteurs portables sont disponibles et permettent de mesurer, en temps réel, les concentrations de polluants en phase vapeur : détecteurs à photo-ionisation, à cellules électrochimiques dédiés, capteurs à semi-conducteurs. Leur temps de réponse court, leur dynamique et leur précision sont des caractéristiques qui, associées à des interfaces évoluées, en font des appareils fiables, performants et relativement faciles à mettre en œuvre. Cependant leur manque de spécificité n'autorise au mieux qu'une identification partielle des composés présents.

Seule la collecte des polluants sur une durée suffisante suivie d'une analyse chimique peut permettre l'identification d'un large spectre de molécules. A cette fin, un outil de diagnostic est disponible pour aider le préventeur à discerner les constituants gazeux d'une atmosphère : le screening. Cette technique s'applique aux composés organiques volatils thermiquement stables. Elle nécessite peu de matériels et peut être déployée dans un local lors d'une première visite exploratoire.

LE PRINCIPE

La méthode comporte trois étapes représentées sur la figure 1 :

- ◆ le prélèvement actif par pompage au travers d'un tube renfermant plusieurs adsorbants appropriés et agencés de façon à avoir une rétention efficace pour le maximum de substances,
- ◆ la désorption thermique des composés adsorbés et leur séparation par chromatographie gazeuse,
- ◆ leur identification par la spectrométrie de masse couplée à une bibliothèque de spectres.

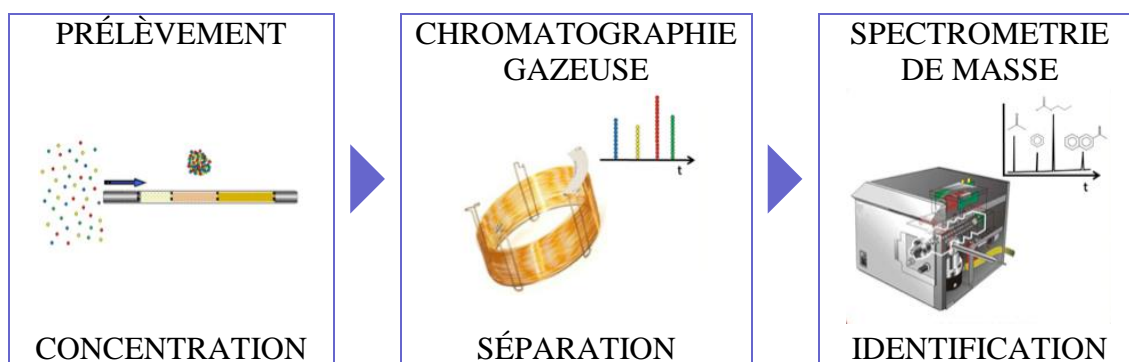


Figure 1 : les trois étapes de la méthode de screening

LA METHODE D'IDENTIFICATION DES COMPOSES VOLATILS (SCREENING)

LES SUBSTANCES IDENTIFIABLES

La méthode proposée est optimisée pour identifier le maximum de composés volatils thermiquement stables présents dans une atmosphère, principalement les COV. Elle ne prétend pas être exhaustive et suppléer à l'observation et l'analyse des milieux étudiés.

LE DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode est limitée par le type et la quantité des phases adsorbantes contenues dans le dispositif de prélèvement et la colonne analytique utilisée. La limite de détection se situe au niveau du ppb pour la plupart des composés mais peut varier entre 0,1 et 10 ppb¹.

Le prélèvement à poste fixe, dit d'ambiance, sera utilisé pour caractériser une atmosphère de travail en identifiant les composés gazeux présents. Le prélèvement individuel sera réalisé dans le but de tracer les polluants auquel est exposé un salarié particulièrement mobile qui se déplace en divers lieux. La durée de prélèvement sera suffisante pour prélever 1 à 6 litres de l'atmosphère à un débit proche de 50 millilitres par minutes.

Ce dispositif de prélèvement, multi-phases, n'est pas adapté aux prélèvements passifs par diffusion.

LA REFERENCE NORMATIVE

La norme ISO 16071-1 – Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse capillaire, Partie 1 : Échantillonnage par pompage – (§ 1 à § 10.3) est adaptée et décrit l'appareillage, le conditionnement de l'échantillonneur, l'étalonnage de la pompe, la désorption et l'étalonnage par dopage.

LE PRELEVEMENT

Parce qu'aucun adsorbant n'est capable de piéger à la fois tous les composés gazeux susceptibles d'être présents dans une atmosphère puis de les libérer lors de l'analyse, les tubes dédiés sont constitués d'une association de plusieurs adsorbants placés en série. Le principe consiste à utiliser des adsorbants à fort pouvoir de fixation pour piéger les composés les plus volatils et des adsorbants moins puissants pour les composés plus lourds.

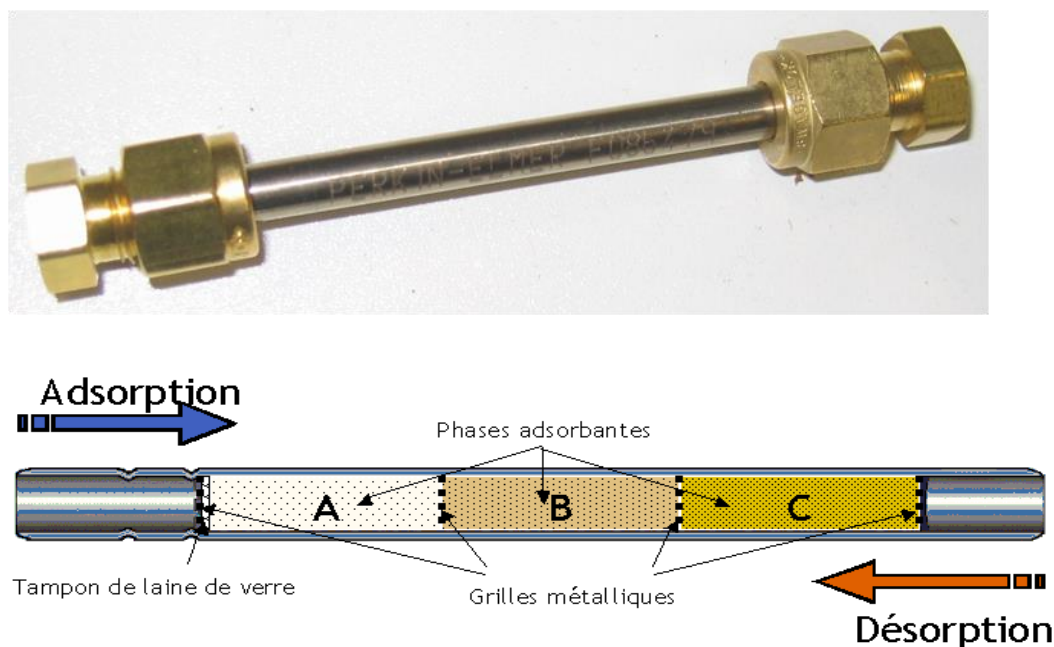
Le dispositif de prélèvement est un tube à adsorption dont la dénomination commerciale est Carbotrap™ 349. Constitué d'un tube en acier, diamètre externe 6,35 mm, diamètre interne 4,8 mm, longueur 88,9 mm, il renferme trois plages adsorbantes différentes et consécutives : deux phases granulaires graphitées suivies d'un tamis moléculaire. (figure 2 et tableau 1) Ces phases sont séparées par de la laine de verre désilanisée et distribuées dans le tube par pouvoir adsorbant croissant. Pour permettre une estimation de la concentration dans l'air des analytes prélevés, le dispositif de prélèvement est dopé avant le prélèvement avec un ou plusieurs étalons internes.

¹ Partie par milliard

Le tube Carbotrap™ 349 est aussi disponible commercialement avec un corps de tube en verre. Les volumes plus faibles des phases contenues dans ce tube et sa fragilité le réserve prioritairement à une utilisation en laboratoire.

Un numéro permanent gravé sur le corps du tube permet son identification. Aucune marque ou repère ne doit être apposé directement sur le tube à l'aide d'un marqueur ou d'une étiquette adhésive.

Remarque : Les adsorbants cités dans la méthode sont ceux renfermés dans le tube testé pour la présente méthode. Les tubes remplis d'adsorbants sont fournis sous un nom de marque commerciale ; ils peuvent cependant être disponibles auprès de plusieurs fournisseurs. Des produits équivalents peuvent être utilisés si il est démontré qu'ils conduisent aux mêmes résultats.



Phase A « peu » adsorbante, Carbopack® Y, 40/60 mesh, 90 mg,

Phase B « peu à moyennement » adsorbante, Carbopack® B, 40/60 mesh, 115 mg,

Phase C « fortement » adsorbante, Carboxen® 1003, 40/60 mesh, 150 mg.

Figure 2 : Photographie et vue schématique d'un tube Carbotrap™ 349

Phase du carbotrap C 349	Type du support	Granulométrie mesh	Surface d'échange m ² /g	Masse mg	Domaine
A	Carbopack® Y	40/60	24	90	C ₁₂ - C ₂₀
B	Carbopack® B	40/60	100	115	C ₅ - C ₁₂
C	Carboxen® 1003	40/60	1000	150	C ₃ - C ₅

Tableau 1 : Composition du tube et principales caractéristiques des phases utilisées

Conditions usuelles d'utilisation

Débit : 25 à 100 mL/min, généralement 50 mL/min, 25 mL/min pour un prélèvement sur une durée importante (4 h), 100 mL/min sur une courte durée (15 min).

Le débit de la pompe sera ajusté à l'aide d'un système adapté, sans le support de prélèvement pour éviter de le polluer. Le caractère semi-quantitatif de la méthode autorise une certaine imprécision sur le débit.

Volume recommandé : 2 à 6 L, à 20°C.

Le dispositif de prélèvement Carbotrap™ 349 est sensible à la température. Le volume de 2 à 6 litres à 20°C doit être divisé par un facteur 2 par tranche supplémentaire de 10°C. A des températures supérieures à 40°C, les produits très volatils sont susceptibles de n'être plus retenus ou partiellement désorbés et les moins volatils de migrer sur une phase plus rétentive pour être piégés de façon moins réversible.

Le dispositif de prélèvement Carbotrap™ 349 est aussi sensible à l'humidité, une forte humidité peut entraîner la perte de produits polaires (alcools, cétones, acides...). L'utilisation d'un desséchant à membrane de type Nafion, placé en amont du tube, peut être envisagée. Toutefois, ce type de membrane a tendance à retenir les composés polaires, faussant ainsi l'identification des produits contenus dans l'atmosphère étudiée. Au-dessus de 65 % d'humidité relative et de 30°C, le volume recommandé est réduit à 1 L.

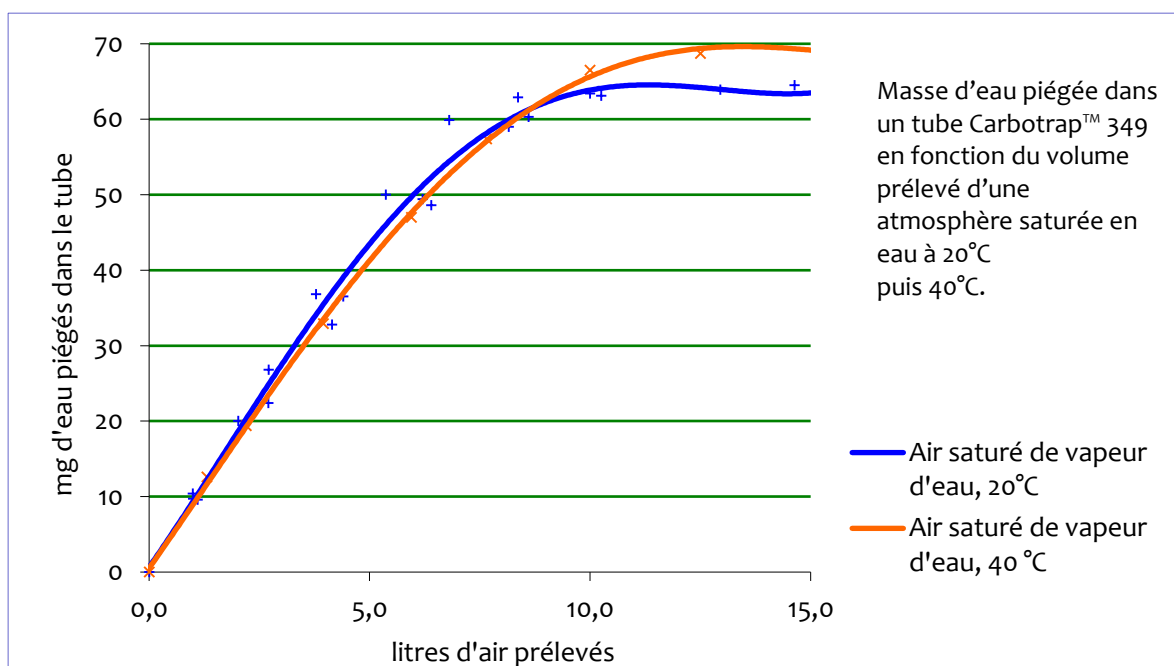


Figure 3 : Capacité du tube Carbotrap™ 349 à piéger l'eau

Avec un tube multi-phases, l'atmosphère doit être échantillonnée dans le sens correct d'utilisation du tube. Des repères explicites dans la documentation accompagnant le support et gravés sur le corps du tube permettent de repérer le sens de l'échantillonnage.

Pendant le prélèvement, le tube est orienté vers le bas pour éviter de collecter des aérosols qui dégraderaient le dispositif de prélèvement et diminueraient de façon significative la qualité du prélèvement.

Remarques : A 50 ml/min, la probabilité qu'une particule de diamètre supérieur à 15 µm rentre dans un tube orienté vers le bas est quasiment nulle car la vitesse de sédimentation de la particule est supérieure à sa vitesse ascensionnelle dans le tube.

Les particules susceptibles de rentrer dans le tube sont celles dont le diamètre est compris entre 0 et 5 µm.

Pour des prélèvements dans l'environnement de fumées de soudage (par exemple), il est préconisé de mettre une membrane en tête du tube (type TPFE) pour le protéger. Cette membrane pourra modifier l'efficacité du prélèvement en retenant des composés très légers et/ou polaires.

Le blanc de laboratoire

Pour deux tubes prélevés, au minimum un blanc de laboratoire sera conservé au laboratoire dans un réfrigérateur, à l'abri de toute pollution.

La conservation (après prélèvement)

Les tubes peuvent être conservés 15 jours à température ambiante avec les embouts métalliques de type Swagelok® munis de ferrules en polytétrafluoroéthylène (PTFE). Le serrage manuel de l'embout est complété par un huitième de tour de clef. L'association embout Swagelok® métallique et ferrule PTFE protège le prélèvement aussi bien des contaminations extérieures que des pertes d'analytes pendant le stockage. (figure 4) Les ferrules métalliques sont proscrites, elles endommagent l'extrémité du tube et occasionnent une fuite lors de la désorption. Les ferrules en graphite sont également déconseillées, le graphite est un excellent adsorbant qui, au cours du temps, peut piéger des analytes.

Les prélèvements en attente de l'analyse sont conservés dans un réfrigérateur prévu à cet effet, à l'abri de toute pollution.



Figure 4 : Embout Swagelok® laiton et ferrule téflon

L'ANALYSE

Principe : Le tube de prélèvement est chauffé à entre 300 et 330°C sous un flux d'hélium. Les différents produits piégés sont thermiquement désorbés et entraînés par le gaz vecteur sur un piège froid, de faible volume, maintenu à 2°C où ils se condensent (Phase 1, figure 5). Le piège froid contient une association de phases adsorbantes compatibles avec celles contenues dans les tubes multi-phases. Lorsque la désorption du tube est achevée, le piège froid est désorbé à son tour, porté rapidement à 270°C-300°C, le gaz vecteur injecte les analytes dans le chromatographe en phase gazeuse. Après séparation, à la sortie de la colonne, les différents produits sont identifiés par spectrométrie de masse. (Phase 2, figure 6)

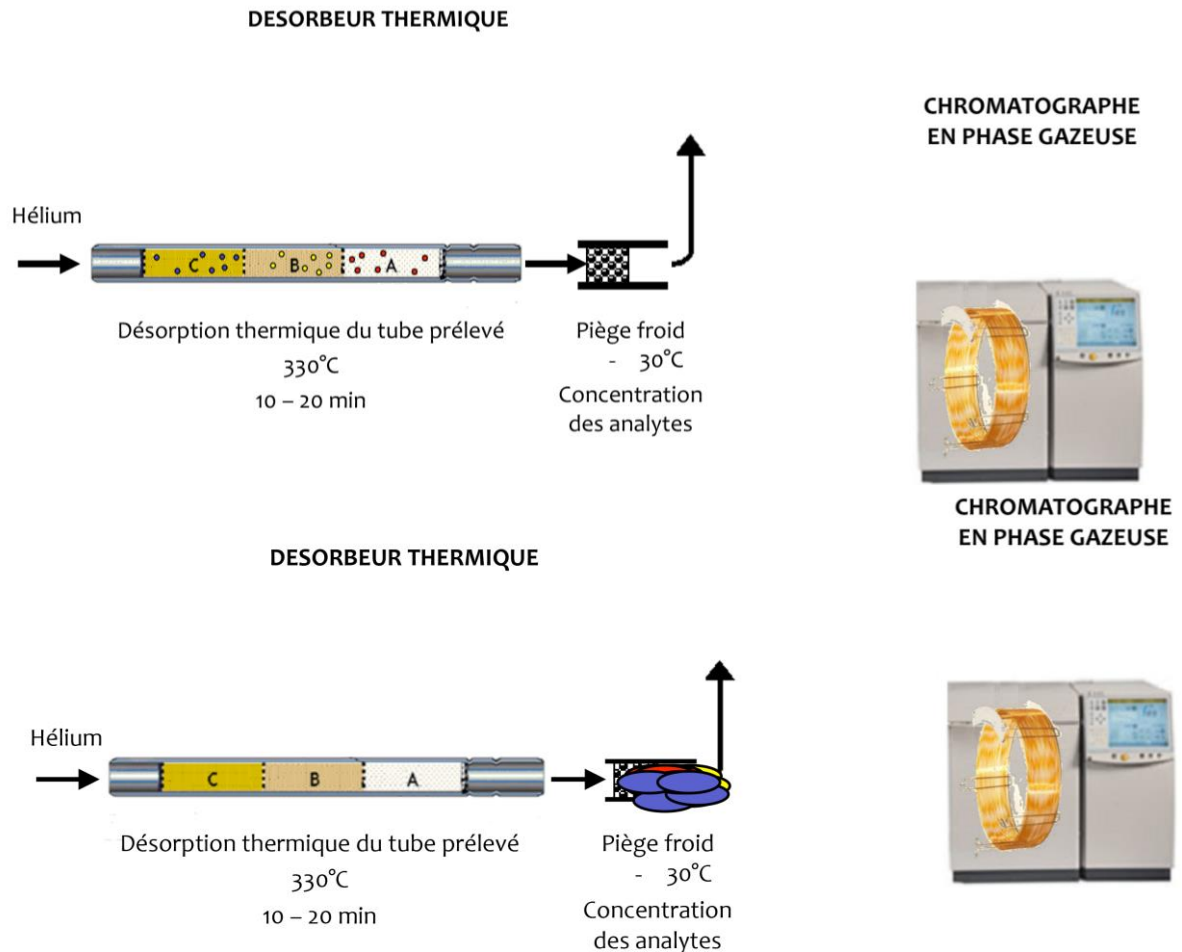


Figure 5 : phase 1 : désorption thermique du tube de prélèvement

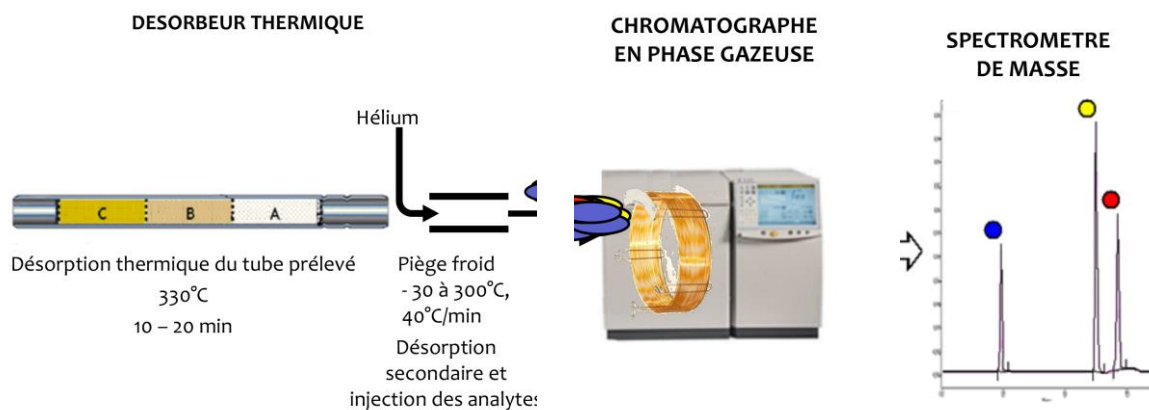


Figure 6 : phase 2 désorption du piège froid et analyse des polluants.

Colonne : Colonne capillaire (par exemple : 30 m x 0,25 mm ou 60 m x 0,32 mm, film 1,8 µm) peu ou moyennement polaire, de faible bleeding, adaptée aux composés organiques volatils, ex : 6 % cyanopropylphényle, 94 % méthylpolysiloxane ou équivalente.

Remarque : Il est nécessaire de déterminer les paramètres de la colonne et de son fonctionnement qui permettront la séparation des substances à identifier, du ou des étalons internes et des interférents éventuels.

Gaz vecteur : Hélium

Pour éviter tout risque de pollution par la chaîne d'analyse ou croisée entre les différents supports analysés un protocole pour l'enchaînement des analyses est recommandé.

LES INTERFERENCES ET ARTEFACTS

Lors du prélèvement, les oxydants atmosphériques comme le dioxyde d'azote, l'ozone ou les radicaux hydroxylés peuvent réagir avec certains composés et entraîner leur dégradation. L'utilisation des trois phases adsorbantes placées en série limite ce risque en provoquant une première séparation entre les composés.

Lors de l'analyse, les analytes qui coéluent dans la colonne chromatographique constituent un risque d'interférence pour l'identification de chaque produit. L'utilisation de la spectrométrie de masse permet de lever en partie ce risque.

Les analytes thermolabiles comme certains aldéhydes peuvent se dégrader et donner naissance lors de la désorption à de nouvelles espèces telles des alcools ou des cétones, créant ainsi un risque de faux positifs et négatifs.

MODE OPERATOIRE POUR LE PRELEVEMENT ET L'ANALYSE

LE MATERIEL POUR LE CONDITIONNEMENT ET DE DOPAGE DES TUBES DE PRELEVEMENT

- ◆ Désorbteur thermique.
- ◆ Système pour le dopage d'analytes sous forme gazeuse tel que le système d'injection sur tube adsorbant ATIS™ (Adsorbent Tube Injector System) commercialisé par la société SUPELCO ou un injecteur de chromatographe en phase gazeuse conventionnel. Ce dopage peut aussi être réalisé à partir d'atmosphères de référence en échantillonnant un volume connu de ces atmosphères dans le tube multi-phases.
- ◆ Sac d'échantillonnage en tedlar®.
- ◆ Seringues à liquide de précision.
- ◆ Seringues à gaz de précision.
- ◆ Balance analytique, précision minimum : 1/10 mg.
- ◆ Clefs plates 1/2" et 9/16" pour l'ouverture et la fermeture du tube.

LE MATERIEL POUR LE PRELEVEMENT

- ◆ Pompe de prélèvement individuel capable d'assurer un débit régulé inférieur ou égal à 50 mL/min ($\pm 5\%$).

- ◆ Tube de prélèvement multi-phases Carbotrap™ 349 contenant successivement une plage de Carbopack® Y 40/60 mesh, une plage de Carbopack® B 40/60 mesh et une plage de Carboxen® 1003 40/60 mesh. Le Carbopack® Y piège les substances dont la volatilité est équivalente aux alcanes de la gamme nC7 à nC20, le Carbopack® B, les substances de nC5 à nC12 et le Carboxen® 1003, certains gaz permanents et les substances très volatiles tels que et les hydrocarbures très légers dont la température d'ébullition est supérieure à -60°C. Dans la pratique, ce tube multi-phases permet donc de piéger un grand nombre de substances volatiles et semi-volatiles.
- ◆ Tuyau souple de connexion pompe-dispositif de prélèvement.
- ◆ Débitmètre.
- ◆ Clefs plates 1/2" et 9/16" pour l'ouverture et la fermeture du tube.

LE MATERIEL ANALYTIQUE

- ◆ Désorbteur thermique couplé par une ligne de transfert en silice chauffée avec un chromatographe en phase gazeuse adapté pour recevoir des colonnes capillaires 0,25 mm ou 0,32 mm,
- ◆ Spectromètre de masse avec bibliothèque de spectres,
- ◆ Balance analytique,
- ◆ Système d'intégration de données,
- ◆ Clefs plates 1/2" et 9/16" pour l'ouverture et la fermeture du tube.

LES REACTIFS ET GAZ (QUALITE ANALYTIQUE)

- ◆ Étalon interne : Substance de référence de grande pureté,
- ◆ Gaz vecteur : Hélium.

LES PRECAUTIONS PARTICULIERES

Des gants et des lunettes de protection ainsi qu'une sorbonne seront mis à la disposition du personnel.

LA PREPARATION DU DISPOSITIF DE PRELEVEMENT

Avant chaque utilisation, le tube Carbotrap™ 349 doit être reconditionné pour s'assurer qu'il est vierge de tout polluant, dopé si le préleveur désire évaluer approximativement la concentration des éventuels polluants piégés et pesé de façon à contrôler que la masse d'eau piégée est supportable par l'outil analytique.

Le reconditionnement

Le tube est reconditionné sous une atmosphère inerte à haute température pour désorber tout polluant. Ce conditionnement peut être réalisé sur le désorbteur thermique ou à l'aide de dispositif prévu pour cet effet. Dans le sens inverse à celui du prélèvement, le gaz vecteur, hélium ou azote, à un débit proche de 50 mL/min, traverse le tube chauffé à 350 °C pendant au minimum 15 minutes, le débit est maintenu pendant la phase de refroidissement.

Après le conditionnement les bouchons Swagelok® sont mis en place et le tube conservé à l'abri de toute pollution.

Le dopage

Pour réaliser une quantification en première approximation, le tube est dopé avec un ou plusieurs produits qui sont utilisés comme référence interne lors de l'analyse. La masse de chaque étalon interne déposée dans le tube est calculée pour représenter 10 à 20 ng dans la source du spectromètre de masse. Les produits utilisés comme référence doivent :

- ◆ être volatils pour réaliser une atmosphère de référence,
- ◆ être adsorbés efficacement sur une des phases contenues dans le tube,
- ◆ être stables et thermodésorbables dans les conditions de l'analyse,
- ◆ avoir une masse intermédiaire permettant l'approximation des concentrations des produits plus légers et plus lourds,
- ◆ avoir un spectre de masse comportant des ions caractéristiques,
- ◆ être peu communs pour ne pas être présents dans les atmosphères étudiées.

Les produits de références possibles sont, à titre d'exemple :

- ◆ les produits deutériés tels C_6D_6 et C_8D_{10} dès lors que la qualité de la colonne autorise la séparation et l'identification des homologues non deutériés,
- ◆ tous les produits répondant aux caractéristiques ci-dessus exposées, tel le méthylpropionate ou l'éthylpropionate.

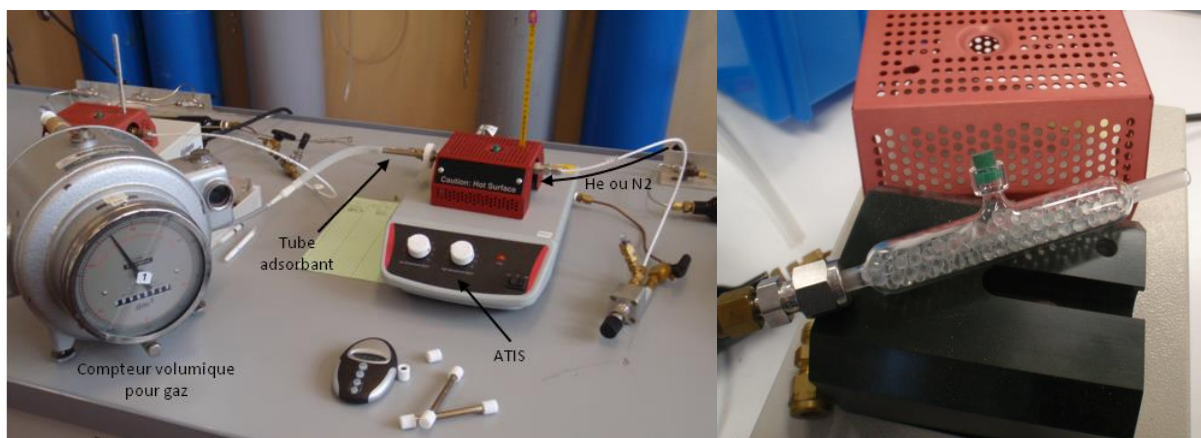
Le dopage est réalisé à partir d'une atmosphère de référence préparée dans un sac d'échantillonnage Tedlar®. Le sac est rempli par un gaz (He, N₂ ou air) à son volume nominal puis une très faible quantité de produit étalon, non dilué dans un solvant, est injectée dans le sac. L'opérateur s'assure visuellement que le produit est volatilisé et, le cas échéant, chauffe l'extérieur du sac à l'aide d'un courant d'air chaud. La quantité injectée est calculée pour être compatible avec la quantité cible déterminée pour doper le tube. Un volume précis de cette atmosphère de référence (0,5 à 2 mL) est prélevé à l'aide d'une seringue à gaz puis injecté dans le système de dopage, un injecteur de chromatographe en phase gazeuse alimenté par un gaz vecteur ou un système dédié du type ATIS™ ou tout autre système équivalent. L'enceinte où est injectée l'atmosphère de référence est balayée par un volume de gaz équivalent au minimum à 15 fois son volume. Le volume connu de l'atmosphère de référence charge le tube en le traversant.

Pour une série de 10 tubes dopés, au moins deux tubes seront analysés immédiatement après le dopage pour vérifier la qualité de ce dernier.

Application : dopage gazeux à l'aide d'un système ATIS™

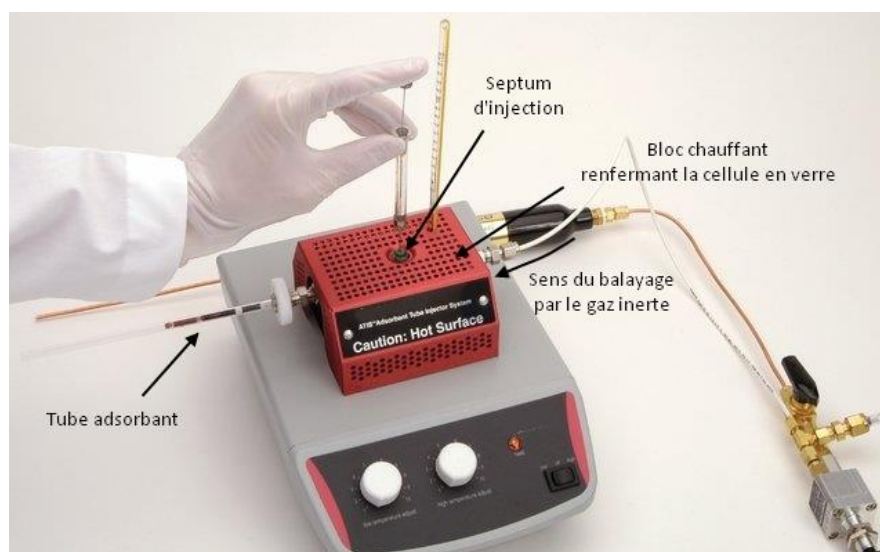
Le système repose sur la vaporisation flash d'un produit de référence liquide dans un flux continu de gaz inerte qui va le transférer au travers de la phase adsorbante contenue dans le tube pour y être retenu. Le produit de référence peut aussi être gazeux et provenir d'un sac tedlar® renfermant, par exemple, un mélange gazeux étalon. L'injection est réalisée au travers d'un septum à l'aide d'une seringue, à liquide ou gaz, au centre d'une ampoule en verre chauffée et traversée par le gaz inerte.

L'enceinte d'injection habituelle du système dont le volume est proche de 15 mL peut être remplie de billes de verre (Ø 3 mm) pour réduire son volume. La température de l'enceinte est réglée à 50 °C et le débit d'hélium régulé entre 35 et 75 mL/min. Le volume d'hélium, qui traverse la cellule de dopage et transfère sur le tube l'atmosphère de référence, est de 150 mL. Ce volume est contrôlé, soit par un compteur à gaz situé en aval du tube, soit par la mesure de la durée de balayage, le débit étant connu.



Ensemble pour le dopage des tubes
thermodésorbables

Cellule 15 mL emplies de billes
de verre



Chargement du système ATIS™ en polluants

Exemple :

Quantité d'étalon interne à transférer sur le tube pour obtenir une masse de 15 ng au niveau de la source du spectromètre de masse (facteur de division lors de la désorption et de l'injection : 1/150).

Dopage avec benzène hexadeutéérié, n° CAS [1076-43-3],

L'étalon volatil permet le dopage à partir d'une atmosphère de référence, $V_p = 74,6 \text{ mm Hg (20}^\circ\text{C)}$,

Masse de C6D6 visée dans le tube multi-phases : $15 \text{ ng} \times 150 = 2250 \text{ ng}$.

Volume du sac d'échantillonnage : $V_{\text{sac}} = 1000 \text{ mL}$,

Densité C6D6 : $d_{\text{C6H6}} = 0,95 \text{ g/mL}$,

Volume de la seringue à gaz : $V_{\text{seringue}} = 1 \text{ mL}$,

$$V_{C_6D_6} = \frac{2250 \times V_{sac} \times 10^{-6}}{d_{C_6D_6} \times V_{seringue}}$$

Volume $V_{C_6D_6}$ de C_6D_6 à injecter dans le sac d'échantillonnage, en μL :

$$V_{C_6D_6} = \frac{2250 \times 1000 \times 10^{-6}}{0.95 \times 1}$$

$$V_{C_6D_6} = 2,4 \mu L$$

L'atmosphère de référence pourra être réalisée à partir de 2,5 ou 3 μL de C_6D_6 vaporisés dans un litre d'air, le tube sera dopé avec 1 mL de cette atmosphère.

La pesée

Pour évaluer la quantité d'eau piégée pendant le prélèvement, chaque tube multi-phases, sans les embouts Swagelok®, est pesé après le dopage sur une balance analytique au dixième de milligramme. La masse du tube est relevée afin de la comparer à celle mesurée après prélèvement. La capacité maximum de piégeage de l'eau d'un tube Carbotrap™ 349 se situe entre 60 et 70 mg.

L'ANALYSE DU DISPOSITIF DE PRELEVEMENT

Avant analyse, le tube débarrassé de ses embouts Swagelok® est pesé. La masse d'eau piégée dans le tube est déterminée par comparaison avec la masse initiale du tube avant prélèvement. Si cette masse est supérieure à 10 mg, le tube sera purgé de son eau en le balayant dans le sens du prélèvement avec un courant d'hélium sec à 50 mL/min pendant au moins 4 minutes. Une nouvelle pesée confirmera l'élimination de l'eau.

Après pesée le tube est refermé avec les bouchons téflon adaptés au désorbeur thermique utilisé. Les tubes témoins sont traités de la même manière.

L'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse avec désorption thermique et détection par spectrométrie de masse. Pour éviter tout risque de pollution par des produits partiellement désorbés et/ou élués au niveau du piège cryogénique, des interfaces et de la colonne, un protocole pour l'enchaînement des analyses est instauré.

Le piège est préalablement purgé à haute température, température maximum acceptable par la ou les phases contenue(s) dans le piège pendant une durée équivalente à celle imposée lors de la désorption des tubes. Un tube vide est ensuite désorbé en début de série pour vérifier la propreté du système. Si le chromatogramme résultant de l'analyse de ce tube n'indique pas de pollution particulière du système d'analyse, la série de tubes à analyser peut-être lancée. Un tube vide est analysé entre chaque échantillon afin d'éliminer les éventuels produits partiellement désorbés sur le piège froid et éviter une pollution croisée avec l'échantillon suivant.

Les paramètres de la désorption thermique sont les suivants :

Températures	
Ligne de transfert	250°C
Vanne	250°C
Tube	330°C
Piège	2°C
Désorption du piège	300°C
Rampe du piège	40°C/s

Temps (min)	
Désorption du tube	20
Maintien du piège	15
Purge du piège	1

Débits (mL/min)	
Débit* entrée piège	45
Débit* sortie piège	48
Tube	20
Désorption piège	5-10

Options	
Division entrée piège	oui
Division sortie piège	Oui
Nombre d'injection 1	1
Type de piège froid	Air Monitoring**

* Les débits notifiés sont indicatifs, ils dépendent du taux de division que l'opérateur applique à l'échantillon pour éviter de saturer le détecteur.

** Le piège cryogénique Air monitoring trap renferme une association de phases compatibles avec celles contenues dans les tubes multi-phases.

La température du piège est maintenue au-dessus de zéro pendant la phase de désorption du tube pour éviter de solidifier l'eau éventuellement présente, en cas de fort taux d'humidité relative dans l'atmosphère prélevée.

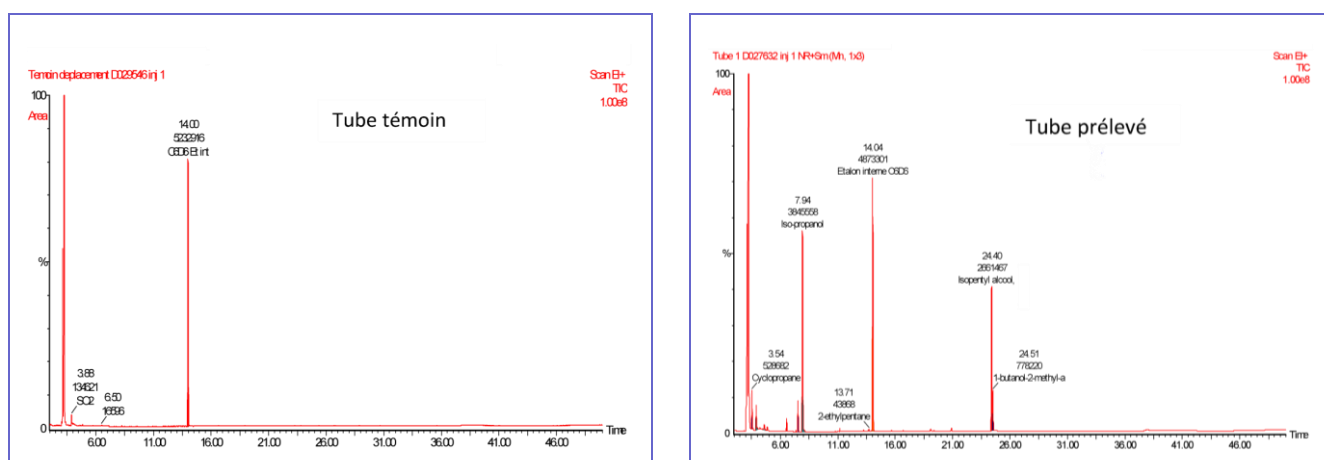
Paramètres pour la chromatographie gazeuse

- ▶ Pour une colonne de 60 m, diamètre 320 µm, épaisseur de film 1,8 µm
- ▶ Gaz vecteur : Hélium,
- ▶ Débit colonne : le débit appliqué par le désorbeur thermique, 1 à 1,5 mL/min,
- ▶ Durée totale de l'analyse : 63 min,
- ▶ Température du four : 35°C pendant 5 min, 35°C à 250°C à 5°C/min, 250°C pendant 15 min.

Spectromètre de masse

- ▶ Ion mode : EI+ (70 eV)
- ▶ Masse de départ : 20 amu
- ▶ Masse de fin : 500 amu
- ▶ Durée de scan : 0,20 sec
- ▶ Durée d'interscan : 0,10 sec
- ▶ Identification des spectres des composés à l'aide d'une bibliothèque de spectres (NIST).

Un faible volume d'air constitue la matrice du prélèvement, il n'est donc pas nécessaire d'appliquer un délai avant l'allumage du filament de la source du spectromètre pour éviter la suppression due au passage d'un solvant (cas des injections liquides ou des tubes dopés avec un analyte dilué dans un solvant).



Chromatogrammes d'un tube témoin non prélevé et d'un tube prélevé dans une atmosphère industrielle

LISTES DE COMPOSES DEJA EVALUES PAR LA METHODE

Nom	Nbre C	N° CAS	T ébul. (°C)	M. mol. (g)
Acides				
Acide cyanhydrique / Cyanure d'hydrogène	1	74-90-8	25,7	27,0
Acide acétique	3	64-19-7	118,1	60,1
Acide acrylique	3	79-10-7	141	72,1
Acide méthacrylique	4	79-41-4	163	86,1
Alcools				
Méthanol	1	65-56-1	64,7	32,0
Ethanol	2	64-17-5	78,5	46,1
1-Propanol	3	71-23-8	97	60,1

Nom	Nbre C	N° CAS	T ébul. (°C)	M. mol. (g)
2-Propanol / 1-méthyl éthanol	3	67-63-0	82,5	60,1
n-Butanol	4	71-36-3	117	74,1
Diacétone alcool	6	123-42-2	166	116,2
Ethylhexanol	8	104-76-7	184	130,2
n-Octanol	8	111-87-5	196	130,2
Aldéhydes				
Aldéhyde formique / Formaldéhyde	1	50-00-0	96	30,0
Aldéhyde acétique / Acétaldéhyde	3	75-07-0	21	44,1
Méthacroléine	4	78-85-3	69	70,1
Aldéhyde furfurylique / Furfural	5	98-01-1	161,7	96,1
Hexanal / Caproaldéhyde	6	66-25-1	131	100,2
Aldéhyde benzoïque / Benzaldéhyde	7	100-52-7	179	106,1
Nonanal	9	124-19-6	93	142,2
Décanal / Aldéhyde caprique	10	112-31-2	208	156,2
Cétones				
Acétone / 2-propanone	3	67-64-1	56	58,1
2,3-Butanedione	4	431-03-8	88	86,1
2-Butanone / Méthyl éthyl cétone	4	78-93-3	79,6	72,1
3-Butène 2-one	4	78-94-4	34/120 mm Hg	70,0
3-Pentène 2-one	5	625-33-2	121-124	84,1
Cyclopentanone	5	120-92-3	131	84,1
4-Méthyl-2-pentanone / MIBK / Hexone	6	108-10-1	118	100,2
Cyclohexanone / Cyclohexyl cétone	6	108-94-1	155	98,2
Oxyde de mésithyle / Isobutenyl cétone	6	141-79-7	129	98,1
Esters				
Acétate d'éthyle	3	141-78-6	77	88,1
Acétate de n-Butyle	4	123-86-4	125	116,2
Propionate de méthyle	4	554-12-1	79	88,1
Acétate de n-Propyle	5	109-60-4	102	102,1
Butanoate de méthyle	5	623-42-7	103	102,1
Méthacrylate de méthyle	5	80-62-6	101	100,1
Propionate d'éthyle	5	105-37-3	99	102,1
Méthacrylate d'éthyle	6	97-63-2	118,5	114,1
Acétate d'amyle	7	628-63-7	149	130,2
Acétate de 2-méthylbutyle	7	624-41-9	138/741mm Hg	130,2
Acétate d'isopentyle	7	123-92-2	142/756 mm Hg	130,2
Glutarate de diméthyle	7	1119-40-0	210-215	160,2

Nom	Nbre C	N° CAS	T ébul. (°C)	M. mol. (g)
Ethers				
Epichlorhydrine	3	106-89-8	116,1	92,5
1,4-Dioxane	4	123-91-1	101,1	88,1
Diéthyl éther	4	60-29-7	34,6	74,1
Tétrahydrofurane (THF)	4	109-99-9	66	72,1
1-Propène-3-éthoxy / Allyle éthyl éther	5	557-31-3	65,5	86,1
2-Méthylfurane	5	534-22-5	63-66	82,1
Diisopropyl éther	6	108-20-3	68,5	102,2
Dibutyl éther	8	142-96-1	201	130,2
Ethers de glycol				
Ethylène glycol	2	107-21-1	197	62,1
2-Méthoxyéthanol / Méthylglycol / MG	3	109-86-4	124,5	76,1
Propylène glycol	3	57-55-6	187	76,1
1,2-Diméthoxyéthane / Diméthylglycol	4	110-71-4	85	90,1
1-Méthoxy-2-propanol / α PM	4	107-98-2	118,5	90,1
2-Ethoxyéthanol / Ethylglycol / EG	4	110-80-5	135	90,1
Acétate de 2-méthoxyéthyle / AMG	5	110-49-6	145	118,1
Diéthylène glycol méthyl éther	5	111-77-3	194	120,2
2-Butoxyéthanol / Butylglycol / BG	6	111-76-2	171	118,2
Acétate de 1-méthoxy-2-propyle / α PMA	6	108-65-6	145,5	132,2
Acétate de 2-éthoxyéthyle / AEG	6	111-15-9	156	132,2
Diéthylène glycol diméthyl éther / Diglyme	6	111-96-6	162	134,2
Diéthylène glycol éthyl éther	6	111-90-0	202	134,2
1-Butoxy-2-propanol / PGBE	7	57018-52-7	144	132,2
Triéthylène glycol diméthyl éther	8	112-49-2	216	178,2
Gaz chlorofluorocarbonés				
Dichlorodifluorométhane / Fréon 12	1	75-71-8	-29,8	120,9
Trichlorofluorométhane / Fréon 11	1	75-69-4	24	137,4
Trichlorotrifluoroéthane / Fréon 113	2	76-13-1	47,6	187,4
Hydrocarbures saturés				
Propane	3	74-98-6	-42,1	44,1
n-Butane	4	106-97-8	-0,5	58,1
n-Pentane	5	109-66-0	35,5	72,2
2-Méthylpentane	6	107-83-5	62	86,2
Cyclohexane	6	110-82-7	80,7	84,2
Méthylcyclopentane	6	96-37-7	72	84,2
n-Hexane	6	110-54-3	69	86,2

Nom	Nbre C	N° CAS	T ébul. (°C)	M. mol. (g)
2,3-Diméthylpentane	7	565-59-3	89,5	100,2
2,4-Diméthylpentane	7	108-08-7	80	100,2
2-Méthylhexane	7	591-76-4	90	100,2
3-Méthylhexane	7	589-34-4	91	100,2
Ethylcyclopentane	7	1640-89-7	103	98,2
Méthylcyclohexane	7	108-87-2	101	98,2
n-Heptane	7	142-82-5	98	100,2
1,2-Diméthylcyclohexane	8	6876-23-9	123,5	112,2
2-Méthylheptane	8	592-27-8	116/761mmHg	114,2
3-Méthylheptane	8	589-81-1	118	114,2
Ethylcyclohexane	8	1678-91-7	131	112,2
Isooctane	8	540-84-1	101	114,2
n-Octane	8	111-65-9	126	114,2
2,3-Diméthylheptane	9	3074-71-3	140	128,3
4-Méthylheptane	9	2216-34-4	142	128,6
n-Nonane	9	111-84-2	151	128,3
Propylcyclohexane	9	1678-92-8	155	126,2
2,6-Diméthylheptane	10	2051-30-1	158	142,3
n-Décane	10	124-18-5	174	142,3
n-Undécane	11	1120-21-4	196	156,3
n-Dodécane	12	112-40-3	216	170,3
n-Tridécane	13	629-50-5	234	184,4
n-Tétradécane	14	629-59-4	254	198,4
n-Pentadécane	15	629-62-9	270	212,4
n-Hexadécane	16	544-76-3	287	226,4
Hydrocarbures saturés halogénés				
Bromodichlorométhane	1	75-27-4	87	163,8
Chloroforme / Trichlorométhane	1	67-66-3	61	119,4
Dibromochlorométhane	1	124-48-1	120/748 mm Hg	208,3
Méthylène chloride / Dichlorométhane	1	75-09-2	40	84,9
Tétrachlorométhane	1	56-23-5	76	153,8
1,1,1-Trichloroéthane	2	71-55-6	75	133,4
1,2-Dichloroéthane	2	107-06-2	83	98,9
Chlorure d'éthyle / Monochloroéthane	2	75-00-3	12,3	64,5
1,2-Dichloropropane	3	78-87-5	96	113,0

Nom	Nbre C	N° CAS	T ébul. (°C)	M. mol. (g)
Hydrocarbures aromatiques				
Benzène	6	71-43-2	80	78,1
Benzène deutérié	6	1076-43-3	79	84,2
Toluène	7	108-88-3	111	92,1
Ethylbenzène	8	100-41-4	136	106,2
m-Xylène	8	108-38-3	139	106,2
o-Xylène	8	95-47-6	145	106,2
p-Xylène	8	106-42-3	138	106,2
Styrène	8	100-42-5	146	104,2
1,2,3-Triméthylbenzène	9	526-73-8	176	120,2
1,2,4-Triméthylbenzène	9	95-63-6	168	120,2
1,3,5-Triméthylbenzène	9	108-67-8	166	120,2
2-éthyltoluène	9	611-14-3	165	120,2
3-éthyltoluène	9	620-14-4	159	120,2
4-éthyltoluène	9	622-96-8	162	120,2
Propylbenzène	9	103-65-1	159	120,2
1 éthyl 2,4-diméthylbenzène	10	874-41-9	186	134,2
1,2,3,5-Tétraméthylbenzène	10	527-53-7	198/760 mm Hg	134,2
1,2,4,5-Tétraméthylbenzène	10	95-93-2	160/140mmHg	134,2
1,2-Diéthylbenzène	10	135-01-3	183	134,2
1-Méthylpropylbenzène	10	135-98-8	173,5	134,2
2,4-Diméthylstyrène	10	2234-20-0	73,5/10 mmHg	132,2
Butylbenzène	10	104-51-8	183	134,2
Hydrocarbures aromatiques halogénés				
1,2-Dichlorobenzène	6	95-50-1	179	147,0
1,4-Dichlorobenzène	6	106-46-7	173	147,0
Chlorobenzène	6	108-90-7	132	112,6
Hydrocarbures insaturés non aromatiques				
1,3-Butadiène	4	106-99-0	-4,5	54,1
Cyclohexène	6	110-83-8	83	82,1
n-Heptène	7	592-76-7	94	98,2
Naphtalène	10	91-20-3	218	128,2
Hydrocarbures insaturés non aromatiques halogénés				
Chlorure de vinyle / Chloroéthylène	2	75-01-4	-13,4	62,5
Tétrachloréthène / Tétrachloroéthylène	2	127-18-4	121	165,8
Trichloroéthylène	2	79-01-6	87	131,4

Nom	Nbre C	N° CAS	T ébul. (°C)	M. mol. (g)
Hydrocarbures monoterpéniques				
(R)-(+)-Limonène	10	5989-27-5	176	136,2
α -Pinène	10	7785-26-4	156	136,2
β -Pinène	10	127-91-3	167	136,2
Hydrocarbures phénoliques et dérivés				
Hydroxybenzène / Phénol	6	108-95-2	182	94,1
2-Méthylcrésol / Crésol	7	95-48-7	190,9	108,1
3-Méthylcrésol / Crésol	7	108-39-4	202,2	108,1
4-Méthylcrésol / Crésol	7	106-44-5	201,9	108,1
Diméthylphénol	8	144700-02-7	203-222	122,2
Divers azotés				
Acétonitrile / Cyanure de méthyle	2	75-05-8	81,6	41,1
Ethanamide / Acétamide	2	60-35-5	221	59,1
Ethylamine	2	75-04-7	16,6	45,1
Acrylonitrile / 2-Propylènenitrile	3	107-13-1	77	53,1
Pentène nitrile	5	16529-66-1	144-147	81,1
Aniline / Aminobenzène / Phénylamine	6	62-53-3	184	93,1
Nitrobenzène	6	98-95-3	211	123,1
Benzonitrile / Cyanobenzène	7	100-47-0	208,8	103,1
Divers soufrés				
Dioxyde de soufre	0	7446-09-5	-10	64,1
Sulfure de carbone	1	75-15-0	46	76,1
Diméthylsulfoxyde	2	67-68-5	189	78,1

BIBLIOGRAPHIE

Norme NF EN ISO 16017-1 Echantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/ désorption thermique/ chromatographie en phase gazeuse sur capillaire. Partie 1 : échantillonnage par pompage, 2001.

Le screening, un outil pour l'identification des composés organiques volatils dans une atmosphère de travail, B.Oury, INRS. Hygiène et sécurité du travail, 3ème trimestre 2011 – 222/19.

HISTORIQUE ET AUTEURS

Version	Date	Modifications	Auteurs/Contributeurs
1	Octobre 2015	Création de la fiche	B. Oury
2	Mars	Révision éditoriale	M.Guillemot

CONTACT

INRS, Métrologie des polluants (metropol@inrs.fr)