

Congrès

THERMODÉSORPTION: AVANTAGES ET LIMITES POUR L'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION AU RISQUE CHIMIQUE

Maison de la RATP, Paris, 21 mars 2013

Compte-rendu de la journée technique « Thermodésorption et santé au travail »

Cette journée organisée par l'INRS avait pour but de présenter la thermodésorption – technique analytique utilisée pour identifier et quantifier les agents chimiques organiques volatils, largement utilisée dans les domaines de l'environnement et de l'air intérieur – afin d'inciter à une plus large utilisation de cette technique dans le domaine de la santé au travail.

THERMODESORPTION: ADVANTAGES AND LIMITATIONS FOR ASSESSING EXPOSURE TO CHEMICAL RISKS – *The aim of this day organised by INRS was to present thermodesorption – an analytical technique used for identifying and quantifying volatile chemicals, and whose use is widespread in the fields of the environment and of interior air – in order to encourage wider use of this technique in occupational health.*

EDDY
LANGLOIS,
INRS,
département
Métrologie
des polluants.

Organisée par l'INRS, cette journée a permis de présenter les avantages et les limites de la technique de thermodésorption par rapport aux techniques d'analyses conventionnelles utilisant des solvants. L'objectif est de favoriser son développement dans les laboratoires en charge de l'évaluation de l'exposition aux agents chimiques. Cent vingt personnes de provenances assez diverses y ont assisté: laboratoires, industriels, médecins du travail, préventeurs... Cette journée s'est articulée en deux parties: la première a été consacrée aux applications déjà validées et utilisées dans le domaine de la santé au travail ou bien dans d'autres domaines comme l'air intérieur ou l'environnement. Puis ont été présentés des travaux de recherche laissant augurer de nouvelles applications de la technique dans un avenir proche.

Les techniques conventionnelles d'évaluation de l'exposition aux agents chimiques organiques reposent sur le principe du piégeage des substances polluantes présentes dans l'air à la surface d'un matériau poreux: c'est le phénomène d'adsorption. Dans une seconde

étape différée, au laboratoire, ces substances sont décrochées de ces matériaux poreux à l'aide de solvants organiques pour caractérisation et quantification par des techniques analytiques: il s'agit de l'étape de désorption. Dans un très grand nombre de cas, le matériau adsorbant est le charbon actif et le solvant de désorption le sulfure de carbone. Ce type de technique présente l'avantage d'être bien maîtrisé par les laboratoires tant du point de vue du processus analytique que de l'étalonnage. Cependant, il existe un certain nombre d'inconvénients à ces techniques: l'utilisation de solvants toxiques, le manque de sensibilité, le nombre de manipulations difficilement automatisables et sources d'erreur.

Certains polymères poreux peuvent être utilisés comme matériau d'absorption. Ils mettent en jeu des interactions moins fortes avec les polluants piégés que le charbon actif. De ce fait, les substances piégées peuvent être facilement désorbées sous l'effet de la température: c'est le phénomène de désorption thermique ou thermodésorption.

Cette technique présente l'avantage de supprimer totalement l'utilisation des solvants et permet une

automatisation complète de l'analyse. De plus, elle est extrêmement sensible car tous les polluants piégés peuvent être analysés et les supports de prélèvement sont réutilisables car non dégradés par l'action des solvants. Elle présente néanmoins certaines limites comme le caractère non universel des supports thermodésorbables, les difficultés des opérations d'étalonnage et les faibles possibilités de réanalyse des échantillons.

Largement implantée et utilisée dans le domaine de l'environnement et de l'air intérieur depuis plus d'une dizaine d'années, la thermodésorption peine à se faire une place en santé au travail. Pourtant, dans les pays anglo-saxons, certaines méthodes d'évaluation des expositions par thermodésorption sont aujourd'hui normalisées. Partant du principe que cette frilosité et ce manque de confiance sont en partie liés à la méconnaissance de cette technique, l'INRS a souhaité, lors de cette journée, présenter objectivement les avantages et les limites actuelles de la technique pour favoriser son développement dans les laboratoires.

Les quatre premiers exposés présentent donc des exemples concrets d'analyses réalisées dans le cadre de l'évaluation de l'exposition de travailleurs à des polluants chimiques et illustrent la fiabilité et les avantages de la technique.

Analyses en différé par thermodésorption de l'atmosphère des sous-marins

Ingrid ALLIO, Laboratoire d'analyses de surveillance et d'expertise de la marine (LASEM de Brest)

La vie à bord d'un sous-marin est un contexte particulier puisque les personnes y évoluent dans le cadre d'activités professionnelles, domestiques et de loisir. Par conséquent, les analyses d'exposition revêtent un caractère particulièrement complexe: de nombreuses substances sont en présence avec des variations notables en concentration au cours du temps.

L'association de plusieurs techniques d'analyses - directes et indirectes - peut répondre avantageusement à cette complexité. L'analyse en différé de l'atmosphère des sous-marins fait appel à un échantillonnage dynamique par piégeage des composés en présence dans l'atmosphère sur tube adsorbant. Les échantillons sont acheminés au laboratoire à l'issue de la patrouille et sont analysés par désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à une double détection: détecteur à ionisation de flamme pour la quantification et spectromètre de masse pour l'identification.

L'exploitation des résultats d'analyses et des comptes-rendus de patrouille permet de connaître a posteriori la qualité de l'air respiré au cours de la patrouille et, le cas échéant, de détecter une pollution et de corrélérer les résultats avec les activités menées à bord.

La thermodésorption en ambiance de travail: applications et avantages

Laurent BILTERYST, Annabelle CINGOZ, et Sébastien MORO, laboratoire CERTECH (Belgique)

La thermodésorption peut être utilisée dans de nombreuses applications: émission des matériaux, pollution de l'air intérieur et de l'air ambiant mais également en ambiance de travail. En santé au travail, l'utilisation la plus répandue est l'évaluation de l'exposition des travailleurs dans le but de comparer les concentrations obtenues aux valeurs limites réglementaires existantes. La très bonne sensibilité de la thermodésorption permet la quantification des composés dont la valeur limite est faible comme, par exemple, pour certains composés CMR (cancérogènes - mutagènes - reprotoxiques).

La thermodésorption peut également être un outil utile pour évaluer l'émissivité d'un matériau, d'un procédé ou des produits de dégradation pouvant apparaître lors d'un mélange de plusieurs réactifs. Cette technique est également adaptée à l'analyse olfactive. En effet, lorsqu'elle est couplée à l'analyse dite de *sniffing*, c'est-à-dire le recours au nez humain, elle permet de mettre en évidence les composés responsables de l'odeur globale ressentie dans le local où le prélèvement est réalisé. Cette analyse associée à l'étude d'émissivité de matériaux ou de mélanges permet d'identifier et d'incriminer les sources responsables de l'odeur.

L'ensemble de ces prestations est proposé et réalisé de manière routinière par le laboratoire belge CERTECH.

La méthode de screening des polluants volatils présents dans les atmosphères de travail, présentation et bilan de trois années d'utilisation.

Benoît OURY, laboratoire de Chimie analytique organique (CAO), INRS

L'exposition des salariés aux agents chimiques volatils peut être complexe en raison de la diversité des sources. Pour répondre à cette problématique et identifier ces substances volatiles présentes dans une atmosphère complexe, l'INRS a développé une méthode de prélèvement et d'analyse, dite de *screening*.

L'échantillonnage consiste à prélever pendant quelques minutes un certain volume d'air, à l'aide d'une petite pompe, au travers d'un tube renfermant plusieurs plages successives d'absorbants associés pour leur capacité à piéger différentes familles chimiques. L'analyse par désorption thermique permet de s'affranchir de la dilution inhérente à la désorption par solvant et confère à la séparation chromatographique couplée à la détection spectrométrique une grande efficacité et une excellente sensibilité. De plus, l'ajout d'une quantité connue d'un marqueur dans le tube avant le prélèvement facilite une quantification grossière et





© Serge Morillon/INRS

l'estimation des niveaux d'exposition des salariés aux composés identifiés. Sur cette base, le préventeur peut alors hiérarchiser les risques potentiels et construire une campagne de mesures mieux ciblée sur les polluants à suivre prioritairement. Mais cette technique connaît des limites: elle n'est ni exhaustive, ni universelle et l'absence de substances détectées n'induit pas forcément de l'atmosphère étudiée. Moyen supplémentaire dans la panoplie de l'hygiéniste, cet outil de diagnostic est optimisé pour identifier le maximum de composés volatils et orienter la démarche de prévention pour une meilleure efficacité.

Evaluation de l'exposition professionnelle au protoxyde d'azote par prélèvement passif et thermodésorption: mise au point et validation sur le terrain.

Eddy LANGLOIS, Véronique BLACHÈRE et Williams ESTÈVE, laboratoire CAO, INRS

Le protoxyde d'azote est un gaz incolore et inodore largement utilisé en milieu hospitalier, lors des anesthésies en association avec un agent anesthésique puissant ou bien lors d'actes médicaux bénins en tant qu'analgésique.

En l'absence de méthode d'évaluation d'exposition individuelle fiable, l'INRS a développé un dispositif de prélèvement passif par diffusion, utilisant un support adsorbant de type zéolithe. Ce tamis moléculaire piège efficacement le protoxyde d'azote et présente l'avantage d'être désorbable thermiquement. Cependant, les interactions entre le gaz et le support étant faibles, une partie du protoxyde d'azote piégé peut être libérée du support lors du prélèvement et de la conservation: il s'agit du phénomène de rétrodiffusion. Le dispositif a été dimen-

sionné de manière à réduire au maximum l'impact de la rétrodiffusion sur la qualité du résultat: la zone de diffusion a été allongée et garnie de mousse afin de réduire la mobilité des molécules.

La méthode utilisant ce dispositif a été validée en laboratoire et sur le terrain, en secteur hospitalier et dans l'industrie agro alimentaire. Lors des interventions la comparaison des résultats obtenus à l'aide de cette méthode à ceux obtenus avec les méthodes à lecture directe et de prélèvement en sac montre une excellente corrélation.

La méthode validée est publiée dans le recueil MétroPol (MétroPol 111) et est utilisée en routine par les laboratoires de chimie des CARSAT pour l'évaluation des expositions professionnelles.

Les trois exposés suivants concernent des études dans lesquelles la thermodésorption est utilisée comme technique d'identification ou de quantification. Les adaptations originales de la technique réalisées dans ces études laissent entrevoir de nouvelles applications prometteuses.

Application de la désorption thermique à la mesure de composés organiques semi-volatils dans les particules en suspension

Fabien MERCIER, Philippe GLORENNEC, Olivier BLANCHARD, Barbara LE BOT, EHESP Rennes, Sorbonne Paris Cité, Inserm, UMR 1085 IRSET, France

Dans son environnement quotidien, l'Homme est exposé à un très grand nombre de composés organiques volatils (COV) et de plus en plus à des composés organiques semi-volatils (COSV). Pour ces derniers, les expositions se font par inhalation, mais aussi par contact dermique et ingestion de

poussières déposées au sol et sur le mobilier. Les niveaux de contamination par cette voie sont assez peu connus en France, en particulier pour les particules en suspension.

L'évaluation de la contamination des particules en suspension par les COSV requiert la mise au point de méthodes d'analyse performantes à partir d'une faible quantité d'échantillon. La grande sensibilité de la désorption thermique en fait une technique de choix pour ce type d'analyse.

Une méthode d'analyse multi-résidus par désorption thermique puis chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (TD-GC/MS) a ainsi été développée, validée et testée sur des échantillons réels pour une liste de 55 COSV préalablement sélectionnés en fonction de leur intérêt sanitaire et des possibilités analytiques.

La thermodésorption: un outil pour la détermination des polluants émis lors de la dégradation thermique de matériaux

Marianne GUILLEMOT, Benoît OURY, Sandrine MELIN, laboratoire CAO, INRS

La mise en forme, l'utilisation ou la transformation des matériaux plastiques implique parfois des expositions ponctuelles à des agents chimiques dangereux, voire à des agents CMR. Des protocoles analytiques ont été mis au point pour simuler la dégradation thermique de ces matériaux. La dégradation thermique est réalisée sous air afin de reproduire au mieux les conditions réelles et l'analyse des effluents est réalisée en différé par thermodésorption.

La nature des produits libérés lors de la dégradation thermique est très variable en fonction du type de polymères, d'additifs et de charges utilisés dans ces matériaux mais également en fonction de la température du procédé de transformation. Le support utilisé pour piéger ces produits en sortie de la thermobalance est un tube multibed, capable de retenir une large gamme de composés chimiques à température ambiante et de les libérer totalement lors de la thermodésorption.

La thermodésorption est donc une technique incontournable pour déterminer de manière la plus complète possible les produits de dégradation thermique de matériaux.

L'ensemble des résultats obtenus au terme de cette étude sera regroupé sous la forme d'une base de données accessible sur le site internet de l'INRS.

Evaluation d'une méthode alternative de désorption thermique assistée par micro-ondes, compatibilité avec les prélèvements actifs et passifs de COV sur charbon actif

Williams ESTEVE, Eddy LANGLOIS, laboratoire CAO, INRS

Un des inconvénients majeurs de la thermodésorption est l'impossibilité de désorber efficacement

tous les composés adsorbés sur le charbon actif qui est le support universel pour les prélèvements atmosphériques. Dans cette étude, une technique de désorption thermique assistée par micro-ondes couplée à la chromatographie en phase gazeuse a été optimisée pour palier cette carence. Son principe est le suivant: l'apport énergétique n'est pas réalisé par chauffage mais par focalisation d'un faisceau de micro ondes sur le support adsorbant. La forte quantité d'énergie apportée au dispositif permet une désorption rapide et totale des polluants.

Cette technique de désorption appliquée au prélèvement actif des BTX (benzène, toluène et m-xylène), sur les tubes céramiques utilisés pour la désorption a montré une bonne efficacité après optimisation des conditions analytiques. Cependant, la faible quantité de charbon actif utilisée dans les tubes de céramique servant au prélèvement et à la désorption représente une limite en termes de capacité de piégeage. Le prélèvement passif, pour lequel les débits de prélèvement sont faibles compte tenu de la géométrie des tubes de céramique a semblé une alternative plus adaptée. Une évaluation préliminaire des débits de prélèvement par prélèvement passif direct sur neuf tubes en céramique a été effectuée en utilisant un banc de génération d'atmosphère contrôlée. Les résultats homogènes ont confirmé les faibles débits de prélèvement, rendant la technique de désorption assistée par micro-ondes compatible avec les prélèvements passifs directement effectués sur les tubes servant à la désorption.

Les deux tables rondes qui ont suivi les demi-journées de présentations ont été l'occasion de discussions riches sur l'utilité de la technique pour le domaine de la santé au travail. S'il est incontestable que la technique est couramment utilisée de manière routinière dans le domaine de l'environnement et de l'air intérieur, il est important d'être conscient de toutes ses limites et de toutes les précautions associées à son utilisation. En outre, il est totalement illusoire de penser que la thermodésorption peut se substituer complètement aux analyses conventionnelles d'extraction par solvants. Il convient plutôt de garder à l'esprit que la thermodésorption est un bon complément à ces techniques traditionnelles.

En ce qui concerne les développements futurs associés à la technique elle-même, il semble qu'il y ait aujourd'hui assez peu à attendre des évolutions du matériel d'analyse puisque de gros progrès ont déjà été réalisés. En revanche, le développement de nouveaux supports adsorbants ou la modification de supports existants pourraient bien être les enjeux scientifiques et techniques de ces prochaines années pour favoriser le développement de la thermodésorption. ●