

LE « SCREENING », UN OUTIL POUR L'IDENTIFICATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS DANS UNE ATMOSPHÈRE DE TRAVAIL

L'exposition aux agents chimiques volatils des salariés sur leur lieu de travail est parfois complexe. La méthode décrite dans cet article a pour objectif d'aider le préventeur à identifier les substances présentes dans une atmosphère et à sélectionner celles à évaluer prioritairement.

La technique proposée consiste à prélever un échantillon atmosphérique au travers d'un tube renfermant plusieurs plages successives d'adsorbants associés pour leur capacité à piéger différentes familles chimiques. Le comportement de trois tubes multi-phases commercialisés a été étudié avec des substances présentant différentes caractéristiques, en présence d'humidité et pour des volumes et des débits d'échantillonnage variables. Les tubes Carbotrap™ 300 et 349 ont été retenus pour leur efficacité.

Après désorption thermique, séparation chromatographique et détection spectrométrique, la plupart des polluants piégés sur ces tubes sont identifiés avec une sensibilité suffisante, de l'ordre de 10 ppb pour un prélèvement de 2 litres. Le dopage des tubes avec un marqueur ajoute à la méthode une possibilité d'évaluation semi-quantitative du niveau de l'exposition au composé identifié et permet une hiérarchisation des risques. La validation a été menée dans 23 entreprises. Les prélèvements ont permis d'identifier les polluants présents dans les atmosphères et une évaluation plus spécifique menée conjointement a confirmé ces résultats.

Cette méthode, mise à la disposition des préventeurs, est un outil de diagnostic puissant pour l'identification des composés organiques volatils dans l'atmosphère des lieux de travail.

INTRODUCTION

Dans l'enceinte d'un atelier, l'exposition des salariés résulte généralement de la dispersion dans l'atmosphère des vapeurs de produits utilisés simultanément ou séquentiellement. En milieu professionnel, l'exposition aux composés organiques volatils (COV) est fréquente, multiple et parfois complexe. Lorsque le

risque chimique est identifié, des solutions doivent être mises en œuvre pour limiter ou supprimer l'exposition : les produits toxiques sont substitués par d'autres moins nocifs, l'air est épuré ou la personne se protège avec un masque. En revanche, lorsque l'atmosphère contient des vapeurs diverses et méconnues, le danger est plus diffus, moins identifié. L'atmosphère des ateliers peut alors renfermer, outre les vapeurs des produits ori-

- Composés organiques volatils
- Mesure
- Échantillonneur

► *Benoît OURY, INRS, département
Métrologie des polluants*

A SCREENING TOOL FOR IDENTIFYING VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN A WORKPLACE ATMOSPHERE

Exposure to volatile compounds in workshops can be complex. The method described should be of assistance to the industrial hygienist concerned with determining which compounds are really present in a workplace atmosphere. The technique involves sampling air through a multi-bed adsorbent tube containing successive adsorbent layers combined because of their capacity for trapping organic compounds embracing different ranges of carbon chain length.

Behavior of 3 commercialized multi-phase tubes was studied using substances exhibiting different characteristics in the presence of moisture, and for different sample volumes and rates. Carbotrap 300 and 349 tubes were selected for their efficiency.

Following thermal desorption, chromatographic separation and spectrometric detection, pollutants trapped in these tubes were identified with enough sensitivity (of the order of 10 ppb) in a 2 liter quantity. The process was enhanced by doping the tubes with a marker, which offered the opportunity to semi-quantify the major compounds identified and hence to prioritize risks.

Validation was conducted at 23 companies. Samples were used to identify pollutants in the atmosphere; a more specific, jointly performed, assessment confirmed most of the results.

This method, available to preventionists, is a powerful diagnostic tool for identifying volatile organic compounds in workplace air.

- Volatile organic compounds
- Measurement
- Sampler

ginels, divers autres polluants : vapeurs de composés présents en impuretés, produits issus d'ateliers voisins, produits secondaires issus de réactions intermédiaires ou de la dégradation d'autres produits au long du procédé industriel... Parce que ces substances sont diffusées, souvent non perceptibles et donc ignorées, les risques sont d'autant plus grands pour la santé des salariés exposés. Leur protection passe donc, dans un premier temps, par l'identification des substances présentes dans l'air afin de déterminer les risques potentiels à évaluer prioritairement.

Actuellement, aucune technique universelle n'est capable de détecter et d'identifier tous les COV toxiques contenus dans une atmosphère. Les différentes techniques de prélèvement disponibles, qu'elles soient actives à l'aide d'une pompe ou passives à l'aide d'un badge, sont largement utilisées pour évaluer l'exposition professionnelle à certaines familles de COV. Chaque technique n'explore qu'une partie plus ou moins étendue du domaine des COV et la spécificité de ces méthodes de prélèvement et d'analyse ne permet de quantifier qu'un risque préalablement soupçonné. Cette suspicion du risque est basée sur l'observation des produits utilisés, de leur toxicité, de leur volatilité, des quantités mises en œuvre et repose fortement sur les connaissances et l'expérience de l'observateur.

Doter les préventeurs d'un outil efficace pour identifier un large spectre de substances organiques volatiles, constitue l'objet de ce travail. Cette étape est essentielle pour discerner et hiérarchiser les risques encourus par des salariés dans une atmosphère multipolluée (cf. Figures 1 et 2). L'outil de diagnostic doit être simple, pratique et nécessiter peu de matériel afin d'être utilisé dès la première visite d'un atelier. Actuellement, des détecteurs portables sont disponibles qui permettent de mesurer, en temps réel, les concentrations de polluants organiques en phase vapeur : détecteurs à photo-ionisation, détecteurs à cellules électrochimiques dédiés et capteurs à semi-conducteurs [5]. 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 ne permet pas l'identification des composés, seule la collecte des polluants suivie d'une analyse chimique permet cette détermination.

FIGURE 1

L'importance de l'identification des polluants dans la démarche générale de prévention des risques



* Valeur limite d'exposition professionnelle

FIGURE 3

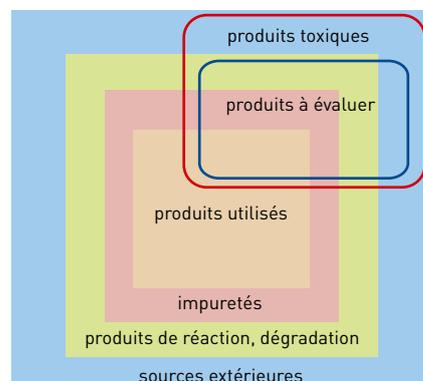
Canister, ampoules et sac de prélèvement



Pour prélever un échantillon représentatif des polluants présents dans une atmosphère, la technique la plus simple consiste à enfermer un volume de cette dernière dans un contenant hermétique et inerte tel un canister (conteneur métallique), un sac en matière souple ou une ampoule en verre [6, 7] (cf. Figure 3). Encombrants, peu maniables, délicats à dépolluer et nécessitant des étapes postérieures de concentration pour obtenir une sensibilité analytique suffisante, ces modes de prélèvement ont été écartés car ils ne répondent pas aux critères de facilité d'emploi et de sensibilité recherchés. La technique retenue, dite du « screening », est basée sur l'adsorption des polluants sur des supports granulaires et satisfait à ces impératifs. Si, curieusement, peu d'articles décrivent des applications propres au domaine de

FIGURE 2

Cible de la technique, l'identification des COV à évaluer prioritairement dans une atmosphère de travail



l'exposition professionnelle [8, 9], elle est largement utilisée dans le domaine de l'environnement et de la pollution intérieure [10 - 13]. La mise au point a donc consisté à reprendre cette technique pour l'adapter au contexte plus particulier de l'évaluation de l'exposition aux COV dans l'atmosphère des lieux de travail. Les limites de la méthode et ses lacunes ont ensuite été explorées par les biais de validations en laboratoire mais surtout dans des entreprises aux activités très diverses.

ENCADRÉ 1

Les composés organiques volatils (COV – VOC en anglais) constituent une part importante des produits toxiques volatils auxquels nous pouvons être exposés lors d'une pollution atmosphérique d'origine professionnelle ou environnementale ; anthropique (sous l'action de l'homme) ou naturelle (émissions de plantes...). La définition des COV reste ambiguë et repose sur des critères chimiques (formulation) et physique (tension de vapeur ou température d'ébullition) [1]. Les COV sont des agents chimiques qui, à l'exclusion du méthane CH₄, contiennent du carbone et de l'hydrogène. L'hydrogène peut être substitué par d'autres atomes comme les halogènes, l'oxygène, le soufre, l'azote, le silicium et le phosphore, à l'exception des oxydes de carbone, des carbonates et bicarbonates inorganiques. Plusieurs milliers de substances sont identifiés comme COV et toutes les familles chimiques sont susceptibles de donner des COV, particulièrement les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les amines, les esters, les éthers, les acides carboxyliques, les dérivés nitrés, soufrés, chlorés...

La directive européenne n° 1999/13/CE [2] utilise un critère physique, la tension de vapeur saturante, pour décrire un COV : « composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15°K (20°C) ». Le décret n° 2006-623 du 29 mai 2006 [3] les définit à partir de leur température d'ébullition, inférieure ou égale à 250°C mesurée à la pression standard de 101,3 kPa. La norme ISO 16000-6:2004 [4] distingue, selon leur point d'ébullition, les composés organiques très volatils, volatils et semi-volatils.

LE SCREENING

La méthode de screening comporte trois étapes :

- le prélèvement actif, à l'aide d'une pompe, d'un échantillon de l'atmosphère et la concentration des polluants qu'elle contient sur un assemblage particulier d'adsorbants ;

- la récupération des composés adsorbés et leur séparation par la désorp-

FIGURE 4

Principe général de la technique tendant à identifier les COV dans une atmosphère

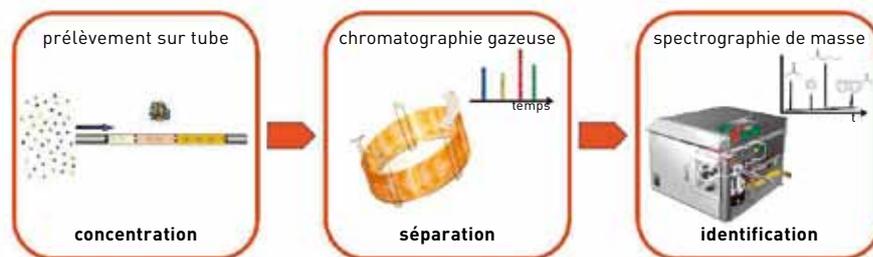
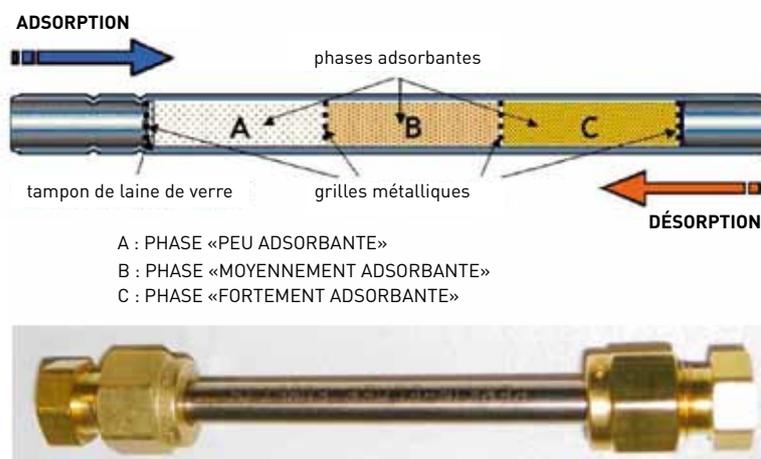


FIGURE 5

Tube multiphasés ; coupe schématique et photographie avec ses embouts Swagelok™ en laiton



tion thermique couplée à la chromatographie en phase gazeuse ;

- la détection et l'identification de chaque composé par la spectrométrie de masse.

La Figure 4 représente les différentes étapes de ce processus analytique.

PRINCIPE DU PIÉGEAGE ET DE L'ANALYSE

Les supports poreux adsorbants sont très largement utilisés pour prélever les polluants présents dans une atmosphère : charbons actifs, résines, tamis moléculaires... Pour le prélèvement « actif », l'atmosphère échantillonnée est entraînée par une pompe, au travers de la phase granulaire adsorbante contenue dans le tube. Les molécules se fixent sur la surface ou dans les pores des grains par des mécanismes sans modification chimique des composés piégés (physiorption). Après le prélèvement, l'apport calorifique, engendré lors de la désorp-

tion thermique par le chauffage de la phase granulaire à plus de 300°C, libère ces molécules pour l'analyse. Compte tenu du nombre important de COV qu'il est possible de retrouver dans l'atmosphère et de leur diversité, aucun adsorbant n'est universel et ne peut tous les piéger. En revanche, l'association de plusieurs adsorbants permet d'élargir notablement l'éventail des produits piégés, les tubes de prélèvement dédiés à l'identification des COV sont constitués sur ce modèle et associent des adsorbants placés en série (cf. Figure 5). Le principe est d'associer des adsorbants ayant un fort pouvoir de fixation pour piéger les composés les plus volatils avec des adsorbants moins puissants pour les composés les plus lourds et les plus polaires. L'association permet ainsi de récupérer un large spectre de composés qui seront libérés simultanément lors de l'analyse. L'information recueillie correspond en théorie à celle obtenue par l'emploi conjoint de plusieurs tubes de prélèvement spécifiques de certaines classes de COV. Le prélèvement avec ce

type de support ne peut être qu'actif par passage de l'atmosphère au travers du tube à l'aide d'une pompe à faible débit de façon à ce que l'atmosphère échantillonnée soit au contact des différents supports granulaires. Le prélèvement passif par diffusion des gaz au travers de chaque phase sans l'aide d'une pompe n'est pas envisageable, le temps d'exposition du tube serait bien trop long pour l'objectif fixé.

Les tubes utilisés pour les prélèvements sont réutilisables. Avant chaque utilisation, ils sont conditionnés à haute température (350°C) sous un flux d'hélium pour éliminer toute contamination. L'obturation des extrémités avec des embouts de type Swagelock™ les protège efficacement de toute pollution avant et après le prélèvement [14].

MATÉRIEL ET MÉTHODE

L'analyse

Le prélèvement est réalisé à un débit proche de 50 cm³.min⁻¹ à l'aide d'une pompe au débit réglé. Lors de l'analyse, la récupération des composés adsorbés en surface ou dans les pores des grains de l'adsorbant est réalisée à l'aide d'un pré-concentrateur par désorption thermique. A haute température (≥ 300°C) les molécules ne sont plus retenues par le support et sont entraînées par un flux d'hélium à travers un piège de faible volume. Ce dernier renferme deux phases adsorbantes, Carbotrap™ B et Carbosieve™ SIII, refroidies par effet Peltier à -30°C sur lesquelles les analytes extraits thermiquement du tube de prélèvement se condensent et se concentrent. Par chauffage « flash » du piège jusqu'à 280°C (40°C/s), ils sont alors injectés dans la colonne séparatrice du chromatogramme en phase gazeuse. La colonne est adaptée pour la séparation des COV, colonne capillaire peu ou moyennement polaire, à faible relargage de phase (bleeding). Par exemple : 6% cyanopropylphényle 94% méthylpolysiloxane ou équivalente ; 30 m x 0,25 mm ou 60 m x 0,32 mm, film 1,8 µm. Le long de cette colonne, les analytes sont séparés en fonction de leur masse et de leur polarité. En sortie de la colonne, le spectromètre de masse couplé à la bibliothèque de spectres du NIST¹ identifie les différentes espèces. Ce procédé est très sensible du fait de l'absence de dilution de l'échantillon dans un solvant.

Les paramètres instrumentaux concourants à la qualité de l'analyse sont

TABLEAU I

Composition des tubes et principales caractéristiques des phases utilisées

		Type du support	Granulométrie mesh	Surface d'échange m ² /g	Masse mg	Domaine
Air Toxics	Phase 1	Carbotrap™ B	20/40	100	160	C5 - C12
	Phase 2	Carboxen™ 1000	40/60	1200	70	C3 - C5
C 300	Phase 1	Carbopack™ C	40/60	10	300	C12 - C20
	Phase 2	Carbopack™ B	40/60	100	125	C5 - C12
	Phase 3	Carbosieve™ SIII	40/60	820	225	C2 - C6
C 349	Phase 1	Carbopack™ Y	40/60	24	90	C12 - C20
	Phase 2	Carbopack™ B	40/60	100	115	C5 - C12
	Phase 3	Carboxen™ 1003	40/60	1000	150	C3 - C5

nombreux. La plupart d'entre eux ont été fixés en fonction des informations issues du concepteur de l'appareil ou d'études précédemment publiées [16, 17]. La séparation chromatographique et la détection par spectrométrie de masse n'ont pas nécessité de mises au point particulières. Ces techniques sont largement utilisées et les paramètres de fonctionnement maîtrisés et communs à l'ensemble des protocoles préconisés par le NIOSH² [18] ou l'EPA³ [11, 12]. Seule la durée de la désorption thermique a été allongée pour augmenter la restitution des composés les plus lourds.

Pour éviter toute pollution du système analytique par des produits partiellement désorbés et/ou élués, un protocole est appliqué pour chaque série d'analyses : le piège est purgé à haute température avant la désorption d'un tube vide, chaque tube est ensuite désorbé et analysé deux fois consécutivement pour éviter toute pollution croisée avec le tube suivant.

Les tubes pour le prélèvement

Il n'a pas été envisagé de mettre au point un tube multi-phases particulier mais d'utiliser une référence déjà commercialisée répondant à nos attentes.

Trois tubes ont été testés, à savoir :

■ le tube Air Toxics⁴ et le tube Carbotrap™ 300 dédiés aux méthodes de l'EPA pour l'environnement (air, eaux, sols, intérieur);

■ le tube Carbotrap™ 349 adapté à la méthode 2549 du NIOSH d'évaluation des atmosphères de travail.

Le *Tableau I* regroupe les caractéristiques de chaque tube. Les supports adsorbants utilisés permettent en théorie le prélèvement d'un très grand nombre de composés, ceux ayant une volatilité comparable aux molécules organiques com-

portant une chaîne carbonée comprise entre 2 et 20 atomes de carbone [19 - 24].

Pour sélectionner le(s) tube(s) le(s) plus adapté(s) pour la réalisation de l'objectif, les trois références ont été dopées à l'aide de diverses atmosphères polluées. Atmosphères constituées de produits différant par leur masse molaire et leur polarité, mais aussi atmosphères plus complexes réalisées à partir de mélanges standards commercialisés renfermant, pour l'un le « Japanese Indoor Air Standards Mix » 53 produits et pour l'autre 60 produits, tous représentatifs de plusieurs familles chimiques. De l'ensemble de ces essais, il ressort que les références Carbotrap™ 300 et 349 sont les mieux adaptées. Le traitement manuel des chromatogrammes a permis d'identifier plus de 90 % des composés présents, l'utilisation du logiciel AMDIS⁵ développé par le NIST optimise ce pourcentage à plus de 97,5 % - 52/53, le 53e étant masqué par un autre composé et 59/60 pour la seconde atmosphère test (cf. *Figures 6 et 7*). Le tube Air Toxics reste le moins performant pour les composés supérieurs à C₁₂ et les composés très légers. Le nombre de phases plus limité et de leur faible volume expliquent cette efficacité plus restreinte. Cette référence est plus adaptée aux contraintes et aux concentrations de l'environnement.

¹ National institute of standards and technology, Mass spectral library, V. 2008, 192 000 spectres référencés.

² National institute for occupational and safety health

³ U.S. environmental protection agency

⁴ Les tubes multi-phases et les adsorbants cités dans le présent article sont ceux utilisés.

Ces références sont produites par un fabricant et identifiées par un nom de marque enregistré.

Elles sont cependant disponibles auprès de plusieurs fournisseurs différents.

⁵ Automated mass spectral deconvolution and identification system software for interpretation

Lors de ces essais, l'influence de l'humidité, du volume et du débit de prélèvement ont également été évaluées. Ces facteurs limitent surtout l'efficacité de l'adsorption des produits les plus légers (C2 - C3) [25, 26]. Pour identifier ce problème et réduire ses effets, un protocole pour le prélèvement et l'analyse a été instauré, il inclut un suivi gravimétrique des tubes pour estimer la masse d'eau prélevée et, le cas échéant, une purge dans le sens du prélèvement avec de l'hélium pour « sécher » le tube. Le lecteur trouvera le détail de ce protocole dans la méthode n°107 du recueil de méthodes de prélèvement et d'analyse de l'air pour l'évaluation de l'exposition professionnelle aux agents chimiques, base de données Métropol de l'INRS [27].

En se basant sur les résultats de ces essais, la limite de détection de la méthode se situe au niveau du ppb, pour deux litres d'air prélevés, mais peut varier de 10 ppb à 1/10 de ppb pour certains composés.

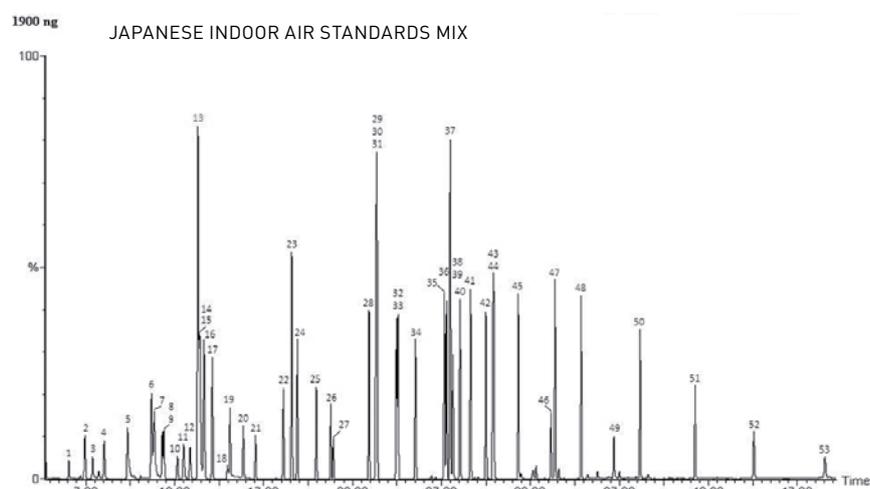
EXPÉRIMENTATIONS EN ENTREPRISES, ENSEIGNEMENTS ET RÉSULTATS

Les premières validations en entreprises confirment la capacité des tubes à piéger un très grand nombre de produits et l'efficacité de la méthode analytique pour les identifier. Lors des premiers essais en entreprises, dans la construction navale de loisir et la plasturgie, l'analyse des prélèvements a permis d'identifier plus d'une cinquantaine de produits dans chaque atmosphère étudiée. L'apport de la technique en termes de prévention apparaît alors paradoxalement assez restreint. En effet, l'identification de plusieurs dizaines de produits dans une atmosphère représente une masse d'informations importante mais peu profitable si les niveaux de concentration ne sont pas estimés pour évaluer puis hiérarchiser les risques. La technique, pour être utile, doit orienter le professionnel de la métrologie sur les polluants à mesurer prioritairement.

Pour combler cette lacune, les tubes de prélèvement ont été dopés avant utilisation avec un traceur lors des validations suivantes. Le traceur choisi, appelé aussi

FIGURE 6

Chromatographe d'une atmosphère échantillonnée sur un tube Carbotrap™ 349 et contenant 53 composés organiques volatils (Téb. de -30°C à 25°C)

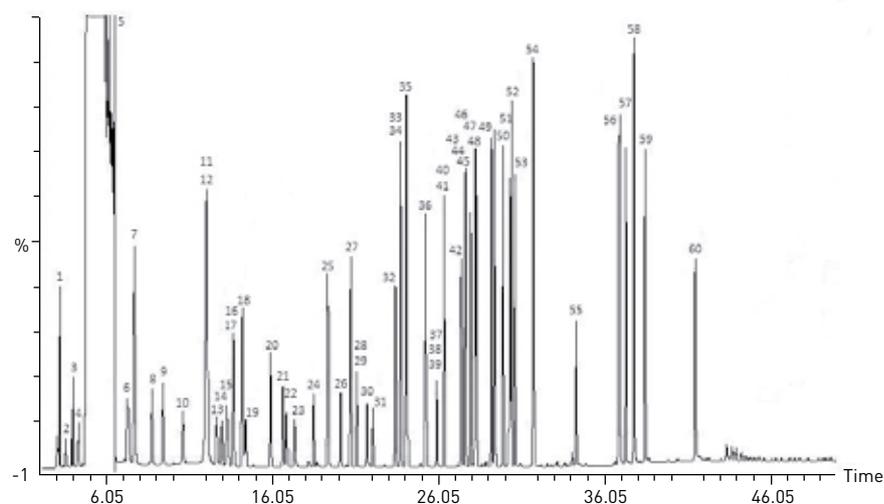


1 : Éthanol - 2 : Acétone - 3 : 2-Propanol - 4 : Méthylène chloride - 5 : Hexane - 6 : 1-Propanol
7 : 2,4-Diméthylpentane - 8 : 2-Butanone - 9 : éthyl-acétate - 10 : Chloroforme -
11 : 1,1,1-Trichloroéthane - 12 : Tétrachlorure de carbone - 13 : Benzène hexadeutérioré
14 : Benzène - 15 : 1,2, Dichloroéthane - 16 : Isooctane - 17 : n-Heptane - 18 : n-Butanol
19 : Trichloroéthylène - 20 : 1,2, Dichloropropane - 21 : Bromodichlorométhane
22 : 4-Méthyl-2-pentanone - 23 : Toluène - 24 : n-Octane - 25 : tétrachloréthène - 26 : n-Butyl acétate
27 : Dibromochlorométhane - 28 : éthylbenzène - 29 : m-Xylène - 30 : p-Xylène - 31 : n-Nonane
32 : o-Xylène - 33 : Styrene - 34 : (1S)-(-)-α-Pinène - 35 : 3-éthyltoluène - 36 : 4-éthyltoluène
37 : 1,3,5-Triméthylbenzène - 38 : n-Décane - 39 : β-Pinène - 40 : 2-éthyltoluène
41 : 1,2,3-Triméthylbenzène - 42 : (R)-(+)-Limonène - 43 : 1,4-Dichlorobenzène
44 : 1,2,4-Triméthylbenzène - 45 : n-Undécane - 46 : Nonanol - 47 : 1,2,4,5-triméthylbenzène
48 : n-Dodécane - 49 : Décanol - 50 : n-Tridécane - 51 : n-Tétradécane - 52 : n-Pentadécane
53 : n-Héxadécane

FIGURE 7

Chromatographe d'une atmosphère échantillonnée sur un tube Carbotrap™ 349 et contenant 60 composés organiques volatils (Téb. de -30°C à 25°C)

56 PRODUITS IDENTIFIÉS SUR 57 POSSIBLES
+ 3 IMPURETÉS OU PRODUITS DE DÉGRADATION



étalon interne, est le benzène perdeutérioré où chaque atome d'hydrogène est remplacé par un atome de deutérium. La probabilité de trouver cette molécule dans une atmosphère de travail est nulle et sa volatilité le place au centre de l'éventail des COV

les plus couramment rencontrés. Une quantité précise de benzène perdeutérioré est vaporisée dans un volume connu de gaz inerte, azote ou hélium, une fraction précise de ce volume gazeux est ensuite utilisée pour doper les phases adsorbantes

contenues dans chaque tube. Par comparaison de la réponse du détecteur de masse pour chaque polluant avec celle de la référence déposée dont la concentration est connue et en posant la convention que la plupart des substances répondent à la spectrométrie de masse avec une intensité voisine, il est possible d'estimer l'ordre de grandeur de la concentration des polluants prélevés⁶. Mieux encore, en dopant un tube avec l'étalon interne et les substances étudiés en concentration connue, le rapport de réponse entre chaque polluant et le benzène deutérié peut être déterminé et permettre une quantification un peu plus précise de l'analyte. Ces rapports regroupés dans un abaque faciliteront les futures estimations. Le dopage des tubes avec l'étalon interne nécessite la manipulation de 3 à 5 microlitres de benzène perdeutéié (C_6D_6) et le respect des règles de protection propres à sa toxicité.

EVALUATION DANS UNE FABRIQUE DE PEINTURES

Trois tubes de prélèvement CarbotrapTM 349 ont été utilisés au centre d'un atelier pour caractériser les émissions produites lors de la fabrication de peintures à base de solvants organiques. Sur chaque support deux litres de l'atmosphère ont été échantillonnés en une quarantaine de minutes. Quarante quatre produits sont identifiés dans ces prélèvements, signature chimique de l'activité : hydrocarbures C_5 à C_{10} , alcools, cétones, acétates et amines. L'appoint du traceur C_6D_6 permet d'évaluer l'ordre de grandeur des concentrations dans l'air des différents produits. La *Figure 8* et le *Tableau II* exposent ces résultats ainsi que ceux des mesures réalisées sur le personnel avec des tubes et des badges renfermant du charbon actif, adsorbant spécifique des hydrocarbures.

Les résultats de ces prélèvements exploratoires réalisés avec les tubes destinés au « screening » sont pertinents pour une première définition du risque encouru par les salariés dans cet atelier. De nombreux produits toxiques ou agents chimiques sont identifiés et parmi ceux-ci, pour sept produits, l'ordre de grandeur des concentrations déterminées est cohérent avec les expositions mesurées au niveau des voies aériennes supérieures des employés, sur des laps de temps longs et à l'aide de méthodes spécifiques de ces produits. Les résultats « screening » estiment le risque, au regard des valeurs limites d'exposition professionnelle et hiérarchisent les priorités. Dans cette

FIGURE 8

Chromatographe d'une atmosphère d'atelier de fabrication de peintures, échantillonnée sur un tube Carbotrap 349 et contenant 44 composés organiques volatils

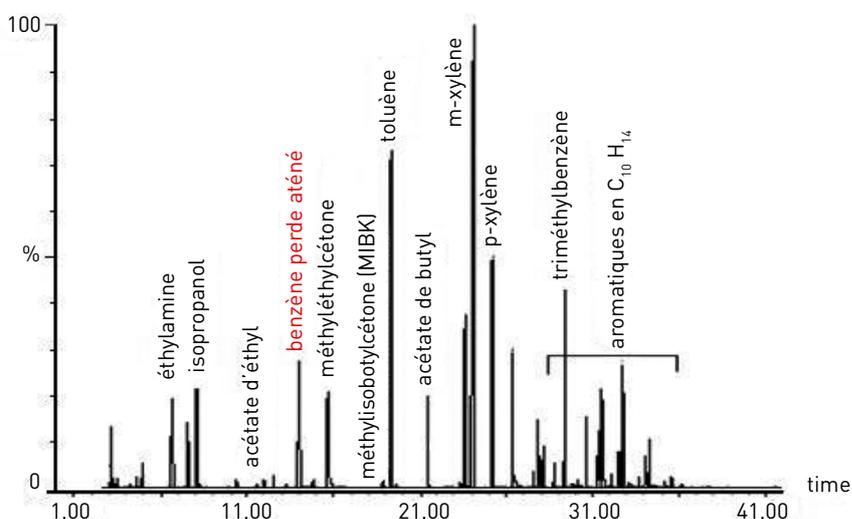


TABLEAU II

Résultats obtenus avec les supports « screening » et les supports charbon actif, comparaison aux valeurs limites d'exposition professionnelle

Type nombre de prélèvement	Tube screening	Tube et badge charbon actif	VLEP ppm
	Ambiance 3	Personnel 2	
Xylènes	7 à 11 ppm	4 et 5 ppm	50
Toluène	3 à 10 ppm	8 et 12 ppm	50
Méthyl éthyl cétone	1 à 2 ppm	2 et 3 ppm	200
Méthyl isobutyl cétone	1 à 2 ppm	0,3 et 2 ppm	20
Isopropanol	2 à 4 ppm	0,7 et 3 ppm	-
Acétate d'éthyle	< 1 ppm	non détecté	400
Acétate de butyle	≈ 1 ppm	0,6 et 1 ppm	150
37 autres produits ont été identifiés dont beaucoup d'aromatiques en C10 H14	< 1 ppm pour chaque produit détecté	Non détecté ou non recherché	-

fabrication de peintures, les priorités pourraient être d'évaluer plus précisément l'exposition aux solvants benzéniques, toluène et xylènes mais aussi à la méthylisobutyl-cétone (MIBK).

EVALUATION SUR UN POSTE DE MOULAGE DE POLYAMIDE

D'autres essais ont testé la robustesse de la méthode, en particulier aux abords de procédés thermiques dans lesquels de la matière peut réagir, se dégrader et générer des produits secondaires. Les fiches de données de sécurité (FDS) des produits utilisés sur ces procédés indiquent la possible nature des émanations générées. En l'absence de ces indications, la technique développée et utilisée au laboratoire permet d'identifier de nombreux effluents

gazeux issus d'un test de dégradation thermique. Le matériau étudié est chauffé à la température désirée, il émet des effluents gazeux qui sont prélevés au travers du tube de screening puis identifiés analytiquement. La comparaison de ces résultats avec ceux donnés dans la fiche de données de sécurité renseigne sur l'efficacité de la méthode. L'exemple ci-dessous illustre ces observations.

⁶ Cette convention paraît abusive au regard des différences de fragmentations enregistrées selon la masse et la géométrie des molécules. Dans les mélanges synthétiques utilisés pour cette étude, un rapport maximum de 10 a été observé entre la réponse de la substance répondant le mieux à la spectrométrie de masse et celle répondant le moins. Ce rapport important est néanmoins compatible avec l'objectif de l'évaluation approximative des niveaux de concentration des polluants.

Le polyamide est un polymère thermoplastique, mis en forme sur une presse à la température de 280°C, il peut atteindre accidentellement 350°C. Le personnel qui travaille autour de cette presse se plaignant régulièrement de désagréments, les produits de dégradation du polyamide ont été suspectés. Dans un premier temps un « screening » au laboratoire des vapeurs libérées pendant la dégradation d'un échantillon de polyamide à 350°C a permis de vérifier les indications de la Fiche de Données de Sécurité (colonnes 1 et 2 du Tableau III). Dans un second temps un screening de l'atmosphère aux abords de la presse en période de production (colonne 3, Tableau III) a fourni des enseignements sur l'exposition réelle. Dans cet exemple, les résultats du screening indiquent qu'en mode normal d'utilisation de la presse, le jour de l'investigation, le polyamide chaud ne semble pas dégager d'effluents particuliers ; par contre divers produits issus des activités environnantes viennent polluer l'atmosphère de ce poste de travail, à savoir :

- la présence de butane, gaz propulseur des bombes aérosols de silicone employée sur les presses pour le démoulage,

- la présence de tétrahydrofurane, dissolvant des coulures de plastique,

- la présence de solvants chlorés provenant du poste de dégraissage automatisé situé dans un atelier voisin,

- la présence d'une coupe d'alcanes caractéristique de celle utilisée dans les fontaines à solvant disposées dans les ateliers voisins.

DISCUSSION

La technique de screening décrite dans cet article a été validée dans 23 entreprises. La méthode de prélèvement n'a posé aucun problème aux six équipes différentes qui l'ont testée. D'utilisation simple, sans difficulté particulière et mobilisant peu de matériel, elle ne nécessite aucune formation spécifique pour l'utilisateur. Le dopage préalable du tube par un étalon interne deutérié apporte un prolongement à la méthode originelle de « screening » jusqu'à présent décrite, elle permet une estimation semi-quantitative utile pour repérer les risques à évaluer prioritairement.

Les secteurs industriels visités appartiennent à des domaines divers, plastur-

TABLEAU III

Comparaison entre les polluants attendus, les polluants identifiés par screening des effluents issus de la dégradation thermique au laboratoire et les polluants effectivement identifiés par screening aux abords du poste de travail de moulage à 250°C du polyamide

Polluants « attendus » Fiche Données de Sécurité Dégradation > 280°C	Polluants identifiés Screening d'une dégradation thermique sous air à 350°C	Polluants identifiés Screening dans l'atmosphère du poste de moulage à 250°C
Cyclopentanone	Cyclopentanone, cyclohexanone ...	-
Acroléine	-	-
Alcènes de bas poids moléculaire	Pentène, pentadiène, benzène ...	-
Nitriles de bas poids moléculaire	Acétonitrile, propane nitrile, benzonitrile ...	-
Acétaldéhyde et alcools	Butanol, glycol, phénol ...	-
Amides	-	-
Trace d'acide cyanhydrique	Trace d'acide cyanhydrique	-
Trace de phosphine	-	-
-	-	Butane
-	-	Tétrahydrofurane
-	-	Trichloéthylène
tétrachloroéthylène	-	-
-	-	Coupe alcanes C9 à C14-17

gie, retraitement des déchets, construction navale, fabrication de peintures, cosmétique... La technique d'analyse et d'identification des produits prélevés au travers des tubes associant les trois phases adsorbantes a démontré sa robustesse dans ces entreprises, les produits identifiés trouvent leurs sources dans l'atelier et/ou les ateliers voisins généralement dans les produits employés et leurs impuretés. Dans une zone d'un des ateliers d'une entreprise, le screening a mis en évidence la présence de benzène à une concentration proche de la VLEP alors qu'aucun indice ne pouvait laisser présager cette exposition. Des prélèvements spécifiques menés quelques semaines plus tard ont confirmé cette pollution dont l'origine probable était l'utilisation ponctuelle d'un nettoyant formulé artisanalement avec une essence. Ainsi, au long des diverses validations, lorsque des évaluations spécifiques pour certains composés ou famille de composés ont été menées, elles ont toujours confirmé la présence des polluants préalablement identifiés par le screening.

A l'inverse, dans un cas de « sick building syndrome » (SBS ou syndrome des habitations malsaines) où des personnels installés dans des locaux récents se plaignaient de diverses pathologies et présentaient des signes cliniques patents, aucun polluant n'a pu être identifié dans l'atmosphère incriminée, que ce soit avec

la méthode de screening ou les méthodes plus spécifiques des divers polluants suspectés tels les aldéhydes. Ce constat traduit les limites de la technique peu ou pas efficace vis à vis de certains COV ou aéro-contaminants étrangers aux COV (d'origine micro-biologique, par exemple) pour lesquels la méthode est inadaptée.

Les caractéristiques des phases adsorbantes employées dans les tubes et la technique d'analyse imposent aussi des limites à la technique et peuvent déboucher, le cas échéant, à la création de « faux » positifs et/ou négatifs :

- Faux positifs résultant de l'identification de composés absents dans l'atmosphère observée mais issus de mécanismes postérieurs au prélèvement, de formation ou de dégradation des COV : produits thermolabiles dégradés lors de la désorption thermique, oxydation de certains terpènes, dissociation de certains alcools légers donnant des aldéhydes, des cétones et d'autres alcools, absents originellement dans l'atmosphère prélevée, par exemple [28].

- Faux négatifs résultant de l'ignorance de composés effectivement présents dans l'atmosphère, fortement polaires ou à point d'ébullition très bas, qui sont pas ou partiellement retenus par les adsorbants et/ou la colonne et dont l'évaluation n'est, au mieux, que qualitative (cas de certaines amines). Inversement, il peut

en être de même pour les composés les moins volatils qui peuvent être retenus sur la phase granulaire et partiellement récupérables.

CONCLUSIONS

La caractérisation de l'exposition des salariés dans les atmosphères de travail est complexe. L'outil pratique de diagnostic développé permet de mieux caractériser les atmosphères de travail contenant des composés organiques volatils et vient combler un manque dans l'arsenal des méthodes utilisées pour évaluer l'exposition des salariés. L'adsorption sur les tubes multibeds Carbotrap™ 349 ou 300 associée à la désorption thermique permet la détermination d'une très large gamme de substances. L'ajout d'un marqueur dans le tube donne la possibilité de quantifier, en première approximation, le niveau de l'exposition au composé

identifié. La sensibilité de la méthode est suffisante pour estimer pour de nombreux polluants le centième de la valeur limite d'exposition professionnelle. Cette identification et évaluation du risque sont des informations essentielles pour le préventeur confronté à une multipollution issue de procédés libérant des produits non identifiés ou résultant de l'exposition changeante et peu traçable de salariés se déplaçant dans des environnements variés. Dans ce dernier cas, le prélèvement sera individuel et portera sur une durée plus longue.

Outil supplémentaire dans la panoplie de l'hygiéniste chargé de préserver notre santé au travail, cette technique de diagnostic est optimisée pour identifier le maximum de COV dans une atmosphère mais n'est ni exhaustive ni universelle. A contrario, l'absence de substances détectées par cette technique n'induit pas forcément l'innocuité de l'atmosphère étudiée. Les validations menées dans divers secteurs industriels ont permis de conforter la pertinence et l'utilité de

cette méthode, mais elle ne doit pas suppléer l'observation et l'analyse. Un prélèvement d'atmosphère effectué pendant une quarantaine de minutes, en un seul point, lors de la visite d'un atelier, n'est pas représentatif d'une exposition. Il permet simplement d'identifier les polluants prélevés et d'évaluer très approximativement l'exposition. Le professionnel en charge de la métrologie doit interpréter ces informations à la lumière de son expérience et de sa connaissance de l'atelier et décider, si nécessaire, d'une campagne de prélèvements ciblée sur les polluants à évaluer prioritairement ; campagne menée avec des méthodes spécifiques, des durées de prélèvement suffisantes et une stratégie adaptée pour garantir la qualité de l'évaluation.

Reçu le : 07/07/2011
Accepté le : 29/07/2011

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LE CLOIREC P., - Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement, Ed. Lavoissier, Technique et Documentation, Paris, 1998, 734 p.
- [2] Directive n° 1999/13/CE du Conseil Européen du 11 mars 1999.
- [3] Décret no 2006-623 du 29 mai 2006 relatif à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules. NOR : DEVPO640026D. 30 mai 1999, Journal Officiel de la République Française, Texte 59/162.
- [4] Norme ISO 16000-6 : 2004, - Air intérieur -- Partie 6 : Dosage des composés organiques volatils dans l'air intérieur des locaux et enceintes d'essai par échantillonnage actif sur le sorbant Tenax TA, désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse utilisant MS/FID, 2004, 25 p.
- [5] GALLAND B., CARVAHLO V., MARTIN P. - Évaluation des détecteurs à photo-ionisation embarqués dans les détecteurs de gaz portables multigaz. Hygiène et sécurité du travail, 2008, 212, 2293-212-08, pp. 19-28.
- [6] CAMEL V., CAUDE M. - Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air. Journal of Chromatography A, 1995, 710, 1, pp. 3-19.
- [7] EPA Method TO-14A – Compendium of Methods for the Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air using Specially Prepared Canisters with Subsequent Analysis by Gas Chromatography - U.S. Environmental Protection Agency, EPA/625/R-96/010b, January 1999.
- [8] WU C.-H., FENG C.-T., LO Y.-S., LIN T.-Y. et al. - Determination of volatile organic compounds in workplace air by multi-sorbent adsorption/thermal desorption-GC/MS. Chemosphere, 2004, 56, 1, pp. 71-80.
- [9] WU C.-H., LIN M.-N., FENG C.-T., YANG K.-L. et al. - Measurement of toxic volatile organic compounds in indoor air of semiconductor foundries using multi-sorbent adsorption/thermal desorption coupled with gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 2003, 996, 1-2, pp. 225-231.
- [10] Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) 80 – Volatile organic compounds in air – Health and Safety Laboratory, August 1995.
- [11] EPA Method IP-1B – Compendium of Methods for the Determination of Air Pollutants in Indoor Air - U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/4-90/010, April 1990.
- [12] EPA Method TO-17 – Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air Using Sampling Onto Sorbent Tube - , U.S. Environmental Protection Agency, EPA/625/R-96/010b, January 1999.
- [13] BEGEROW J., JERMANN E., KELES T., KOCH T. et al. - Screening method for the determination of 28 volatile organic compounds in indoor and outdoor air at environmental concentrations using dual-column capillary gas chromatography with tandem electron-capture-flame ionization detection. Journal of Chromatography A, 1996, 749, 1-2, pp. 181-191.
- [14] WANG D.K., AUSTIN C.C. - Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: an overview. Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 386, pp. 1089-1098.
- [15] HELMIG D. - Artifact-free preparation, storage and analysis of solid adsorbent sampling cartridges used in the analysis of volatile organic compounds in air. Journal of Chromatography A, 1996, 732, 2, pp. 414-417.
- [16] Mc CLENNY W.-A., OLIVER K.-D., JACUMIN Jr H.-H., DAUGHTREY Jr E.-H. - Ambient level volatile organic compounds (VOC) monitoring using solid adsorbents - Recent US EPA studies. Journal of Environmental Monitoring, 2002, 4, pp. 695-705.
- [17] GROTE A.A., KENNEDY E.R. - Workplace monitoring for volatile organic compounds using thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Environmental Monitoring, 2002, 4, pp. 679-684.
- [18] NIOSH - Volatile organic compounds (Screening) - Method 2549 – Manual of Analytical Methods, Fourth Edition, May 1996, p 8.
- [19] DETTMER K., ENGEWALD W. - Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2002, 373, pp. 490-500.
- [20] HARPER M. - Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. Journal of Chromatography A, 2000, 885, 1-2, pp. 129-151.
- [21] PANKOW J.F., LUO W., ISABELLE L.M., BENDER D.A. et al. - Determination of a wide range of volatile organic compounds in ambient air using multi-sorbent adsorption/thermal desorption and gas chromatography/mass spectrometry. Analytical Chemistry, 1998, 70, 24, pp. 5213-5221.
- [22] LHUILLIER F., MOULUT O., PROTOIS J.C. - Nouveaux supports pour le prélèvement de polluants atmosphériques - Etude comparative. Hygiène et sécurité du travail, 2000, ND 2126-179-00, pp. 15-28.
- [23] RIBES A., CARRERA G., GALLEGO E., ROCA X. et al. - Development and validation of a method for air-quality and nuisance odors monitoring of volatile organic compounds using multi-sorbent adsorption and gas chromatography/mass spectrometry thermal desorption system. Journal of Chromatography A, 2007, 1140, 1-2, pp. 44-55.
- [24] PENG C.-Y., BATTERMAN S. - Performance evaluation of a sorbent tube thermal sampling method using short path thermal desorption for volatile organic compounds. Journal of Environmental Monitoring, 2000, 2, 4, pp. 313-324.
- [25] GAWOWSKI J., GIERCZAK T., JEO A., NIEDZIELSKI J. - Adsorption of water vapour in the solid sorbents used for the sampling of volatile organic compounds. The analyst, 1999, 124, pp. 1553-1558.
- [26] SANCHEZ J.M., SACKS R.D. - On-line multi-bed sorption trap for VOC analysis of large-volume vapor samples: injection plug width, effects of water vapor and sample decomposition. Journal of Separation Science, 2005, 28, 1, pp. 22-30.
- [27] Recueil de méthodes Métropol, fiche n° 107, INRS/MP, 2009, <http://www.inrs.fr/>
- [28] KORNACKI W., FASTYN P., GAWOWSKI J., GIERCZAK T. et al. - Chemical transformations of alcohols sampled with the use of adsorptive enrichment on the carbon adsorbent traps followed by thermal desorption. The analyst, 2005, 130, pp. 632-636.