

thermo désorption

et santé au travail



Programme

Journée animée par Paul Guenoun

21 mars 2013

Maison de la RATP
Espace du Centenaire
189, rue de Bercy, Paris 12^e

8h45 – 9h30

Accueil des participants

9h30 – 9h40

Allocution d'ouverture
Didier Baptiste, INRS

9h40 – 10h00

La désorption thermique : principes,
techniques, avantages et limites
Eddy Langlois, INRS

10h00 – 10h30

Analyses en différé par thermodésorption
de l'atmosphère des sous-marins
Ingrid Allio, LASEM

10h30 – 11h00

La thermodésorption en ambiance
de travail : Applications et avantages
Laurent Bilteryst, CERTECH

11h00 – 11h20

Pause

11h20 – 11h50

La méthode de screening des polluants
volatils présents dans les atmosphères
de travail, présentation et bilan
de 3 années d'utilisation
Benoît Oury, INRS

11h50 – 12h20

Évaluation 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, Williams Estève,
INRS

12h20 – 12h45

Échanges entre les intervenants
et les participants

12h45 – 13h45

Déjeuner

13h45 – 14h15

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

14h15 – 14h45

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

14h45 – 15h00

Pause

15h00 – 15h30

Évaluation 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, INRS

15h30 – 16h00

Échanges entre les intervenants
et les participants

16h00 – 16h15

Synthèse technique
Pierre Goutet, INRS

16h15 – 16h30

Allocution de clôture
Benoît Courier, INRS

16h30

Fin de la journée

Rapidement passée du statut de technique d'avenir à celui de technique de routine pour la mesure de pollution atmosphérique en air intérieur et en environnement, la désorption thermique peine aujourd'hui à se faire une place dans le domaine de la santé au travail.

Pourtant les avantages de cette technique sont nombreux, et si elle ne peut pas répondre à toutes les attentes de l'évaluation de l'exposition professionnelle aux agents chimiques elle satisfait à ses exigences dans un grand nombre de cas.

L'objectif de cette journée est de présenter les avantages, les possibilités, les évolutions et les limites de cette technique dans le cadre de l'évaluation de l'exposition professionnelle. Les présentations s'articuleront autour de deux axes :

- Les réalisations aujourd'hui possibles à l'aide de cette technique pour l'évaluation de l'exposition des travailleurs, tant du point de vue qualitatif que quantitatif ;
- les développements en cours, dans les laboratoires de l'INRS et ailleurs, afin de proposer de nouvelles méthodes fiables et sensibles.

Cette journée technique sur la désorption thermique et son application en santé au travail est particulièrement destinée à tous ceux qui s'intéressent ou travaillent pour la prévention de l'exposition professionnelle du risque chimique et qui pourraient être amenés à l'utiliser : laboratoires privés ou publics d'analyse, médecins du travail, IPRP, personnes en charge de l'évaluation des risques en entreprise...



La désorption thermique : principes, techniques, avantages et limites

Eddy LANGLOIS

Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS)

Département Métrologie des Polluants, Laboratoire de Chimie Analytique Organique

1, rue du Morvan, CS60027, 54519 Vandoeuvre Cedex

Si les principes de la méthode sont connus et exploités depuis plusieurs dizaines d'années, c'est dans les années 1990 avec l'automatisation du passage d'échantillon, que la désorption thermique prend véritablement son essor en tant que technique analytique de routine en laboratoire.

Aujourd'hui incontournable dans certains domaines tels que l'environnement ou l'air intérieur, cette technique présente l'avantage d'être extrêmement sensible de ne nécessiter aucune manipulation au laboratoire et aucune utilisation de solvant.

Son principe est le suivant : les polluants chimiques piégés sur un ou plusieurs supports adsorbants à l'intérieur du dispositif de prélèvement, sont désorbés sous l'effet de la température pour être à nouveau adsorbés sur un piège froid, il s'agit de l'adsorption secondaire ou encore de cryofocalisation. Le piège froid est ensuite chauffé très rapidement de manière à diriger tous les polluants vers la colonne chromatographique dans un intervalle de temps très court.

La division du débit de désorption avant et après l'adsorption secondaire permet d'ajuster les quantités de polluants introduites dans la colonne en fonction des gammes d'étalonnages du détecteur.

Les principales limites actuelles de cette technique sont le caractère non universel et non idéal des adsorbants thermodésorbables, les difficultés d'étalonnage pour certaines substances, et les possibilités limitées de ré-analyse d'un échantillon.



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

Ingrid ALLIO

*LASEM de Brest : Laboratoire d'Analyses de Surveillance et d'Expertise de la Marine
8, rue Portzmoguer, BP 1, 29240 BREST ARMÉES*

L'analyse en différé de l'atmosphère des sous-marins consiste à évaluer l'exposition des personnels, notamment aux composés organiques volatils, pendant la durée d'une patrouille. Cette évaluation est menée dans la majorité des cas en vue d'une comparaison à des valeurs limites propre à ce contexte particulier. Ces analyses ont un caractère particulièrement complexe : de nombreuses substances en présence (plus de 120 molécules différentes recherchées), variations notables en concentration des échantillons...

L'évaluation de l'exposition des personnels des sous-marins est une préoccupation de longue date pour le ministère de la défense (Marine nationale, Direction générale de l'armement, service de santé des armées...). Cette évaluation existe depuis la fin des années 80 et fait appel à un ensemble de mesures effectuées sur site (mesures en temps réel) et en différé (faute de moyens satisfaisants en temps réel) selon un plan d'échantillonnage prédéfini et dûment mis en œuvre par les personnels médicaux du sous-marin (infirmiers et médecin). Les difficultés de mise en œuvre de l'échantillonnage et l'absence de méthode normalisée dans le contexte particulier qui nous intéresse, il y a de cela plus de 25 ans, ont incité le laboratoire à développer une méthode interne. L'analyse en différé de l'atmosphère des sous-marins fait appel à un échantillonnage dynamique (prélèvements ponctuels) par piégeage des composés en présence dans l'atmosphère sur tube adsorbant (échantillonneur, fabriqué à façon, fermé par fusion du verre avant et après l'échantillonnage). Par précaution, des doubles sont réalisés pour permettre une confirmation en cas de casse, de résultats atypiques, mais également pour fournir une estimation de la variabilité de cette étape. 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 ; un diviseur d'échantillon en sortie de colonne chromatographique dirige une fraction équivalente de l'échantillon vers deux détecteurs : détecteur à ionisation de flamme (DIF : pour la quantification) et spectromètre de masse (SM : 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 échant de déceler une pollution et/ou de corréler les résultats avec les activités menées à bord.



La thermodésorption en ambiance de travail : Applications et avantages

L. BILTERYST, A. CINGOZ, S. MORO

Centre de Ressources Technologiques en Chimie (CERTECH)

Rue Jules Bordet, Zone industrielle C, B7180 SENEFFE - BELGIUM

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 hygiène industrielle, l'utilisation la plus répandue est l'évaluation de l'exposition des travailleurs (ambulatoire ou en poste fixe) dans le but de comparer les concentrations obtenues aux valeurs limites réglementaires existantes. Pour ce faire, il existe une multitude d'adsorbants qui possèdent leurs propres caractéristiques permettant un piégeage efficace de polluants très variés. Ces adsorbants peuvent être utilisés en mode actif (utiliser avec une pompe de prélèvement) ou en mode passif (utilisation seule, sans aucune pompe de prélèvement) suivant le temps d'échantillonnage imposé ou la quantité nécessaire pour atteindre les limites de quantification souhaitées. L'avantage principal de la thermodésorption par rapport aux autres techniques conventionnelles utilisées pour évaluer la qualité de l'air est qu'il n'y a aucune dilution de l'échantillon lors de l'analyse. Cette technique permet donc de quantifier des composés dont la valeur limite est faible comme, par exemple, pour certains composés CMR (cancérogènes – mutagènes – reprotoxiques). De plus, la sensibilité de cette technique permet également de comparer certaines expositions aux valeurs limites de courtes durées (VLCT) en mode passif !

Lors d'une évaluation du risque, il est parfois nécessaire d'effectuer des études d'émissivité au laboratoire afin d'identifier les polluants susceptibles de se retrouver dans l'ambiance de travail. C'est notamment le cas lors de recherches de composés de dégradation ou lorsque les fiches de sécurité sont incomplètes. Dans ce cas, la thermodésorption peut 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 sniffing, 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 mélange permet d'identifier et d'incriminer les sources responsables de l'odeur.

La thermodésorption est donc une technique adaptée pour évaluer l'exposition des travailleurs à une multitude de polluants tout en permettant d'analyser des échantillons peu concentrés. Ceci permet d'évaluer des expositions de composés à l'état de traces mais également sur des périodes d'échantillonnage de très courtes durées.



La méthode de screening des polluants volatils présents dans les atmosphères de travail, présentation et bilan de 3 années d'utilisation

Benoît OURY

Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS)

Département Métrologie des Polluants, Laboratoire de Chimie Analytique Organique

1, rue du Morvan, CS60027, 54519 Vandoeuvre Cedex

L'exposition des salariés aux agents chimiques volatils sur leur lieu de travail peut être complexe : diversité des sources, formation de produits secondaires, impuretés, mouvements d'air transférant des pollutions extérieures au local... 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 », qui s'inscrit comme l'étape préalable dans la démarche générale de prévention du risque chimique par inhalation.

Cette technique nécessite peu de matériel pour le prélèvement, facile à mettre en œuvre elle fait appel pour l'analyse à des équipements déjà présents dans un certain nombre de laboratoires concernés. 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. Lors de l'analyse, l'utilisation de la désorption thermique permet de s'affranchir de la dilution inhérente à la désorption solvant et confère à la séparation chromatographique couplée à la détection spectrométrique une efficacité et une sensibilité qui permettent d'identifier les polluants piégés sur le tube à des concentrations de quelques ppb pour 2 litres d'air prélevés. L'ajout d'une quantité connue d'un marqueur dans le tube avant le prélèvement facilite une quantification grossière et 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 : campagne menée avec des méthodes spécifiques, des durées de prélèvement suffisantes et une stratégie adaptée pour garantir la qualité de l'évaluation.

Cette méthode, employée par certaines équipes depuis trois ans pour identifier les polluants présents dans les atmosphères de travail, est aussi souvent utilisée, du fait de son aspect pratique et rapide, pour lever ou confirmer une suspicion d'exposition à un polluant particulier.

Cette technique connaît des limites, elle n'est ni exhaustive, ni universelle et l'absence de substances détectées n'induit pas forcément l'innocuité de l'atmosphère étudiée. Moyen supplémentaire dans la panoplie de l'hygiéniste chargé de préserver notre santé au travail, cet outil de diagnostic est optimisé pour identifier le maximum de composés volatils et orienter la démarche de prévention pour une meilleure efficacité.



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

Eddy LANGLOIS, Véronique BLACHERE, Williams ESTEVE

Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS)

Département Métrologie des Polluants, Laboratoire de Chimie Analytique Organique

1, rue du Morvan, CS60027, 54519 Vandoeuvre Cedex

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 comme analgésique.

L'INRS a été sollicité pour développer une méthode d'évaluation d'exposition pratique et fiable, les seules méthodes existantes étant des méthodes avec appareil à lecture directe transportable ou des méthodes de prélèvement en sac ou canister. Par ailleurs, certains dispositifs de prélèvement passifs disponibles dans le commerce n'ont pas fournis de résultats suffisamment fiables pour être utilisés en routine.

Un dispositif de prélèvement passif par diffusion a donc été développé, utilisant un support 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.

Nous avons donc modifié les dispositifs de prélèvement classiques pour réduire la rétrodiffusion et validé l'utilisation de ce dispositif selon les exigences des normes EN 838 et EN 482 en laboratoire par exposition dans des atmosphères contrôlées de protoxyde d'azote.

Cette méthode a ensuite été validée sur le terrain et nous présentons deux exemples d'évaluation réalisés : l'un en secteur hospitalier, l'autre dans l'industrie agro alimentaire. Lors de ces 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.



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

Fabien MERCIER^{1,2}, Philippe GLORENNEC^{1,2}, Olivier BLANCHARD^{1,2}, Barbara LE BOT^{1,2}

(1) EHESP Rennes, Sorbonne Paris Cité, France

(2) Inserm, UMR 1085 IRSET, France

L'homme passe la plus grande partie de son temps dans divers locaux (habitation, lieu de travail, école...). Le développement récent de nouveaux matériaux de construction et produits de consommation a introduit de nouvelles substances organiques dans nos lieux de vie telles que les plastifiants, les retardateurs de flamme ou les pesticides, substances pour la plupart considérées comme composés organiques semi-volatils (COSV). Les expositions environnementales et professionnelles à ces contaminants contribuent avec les expositions alimentaires à l'exposition totale. Elles se font par inhalation (phases gazeuse et particulaire de l'air intérieur), mais aussi par contact dermique et ingestion de poussières déposées au sol et sur le mobilier. Malgré ces considérations, les niveaux de contamination demeurent méconnus en France, en particulier pour les particules en suspension. Ces dernières n'ont que très peu été étudiées et les études disponibles sont pour la plupart dédiées aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

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. Or les techniques d'extraction les plus souvent utilisées, telles que l'extraction assistée par ultra-sons ou l'extraction par liquide pressurisé, requièrent des quantités relativement importante d'échantillon. La désorption thermique constitue alors une alternative intéressante de par les nombreux avantages qu'elle offre : technique automatisée rapide et simple à mettre en œuvre, consommation nulle en solvant organique et sensibilité accrue du fait de l'introduction directe d'une grande partie des substances désorbées dans le système de chromatographie en phase gazeuse.

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 incluant des HAP, des muscs, des pesticides organochlorés, organophosphorés et pyréthrinoïdes, des phtalates, des polybromodiphényléthers (PBDE) et des polychlorobiphényles (PCB). Les limites de quantification instrumentales sont de 10 pg (HAP, muscs, pesticides organophosphorés, PBDE, PCB et certains pesticides organochlorés et pyréthrinoïdes), 100 pg (phtalates et autres pesticides organochlorés) et 1000 pg (autres pesticides pyréthrinoïdes), correspondant respectivement à des limites de quantification de 1, 10 et 100 pg/m³ pour 20 m³ d'air prélevé.



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

Marianne GUILLEMOT, Benoît OURY, Sandrine MELIN

Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS)

Département Métrologie des Polluants, Laboratoire de Chimie Analytique Organique

1, rue du Morvan, CS60027, 54519 Vandoeuvre Cedex

La problématique des émissions de composés toxiques dues à une élévation de température lors de la mise en forme, la transformation ou l'utilisation de certains matériaux est un sujet d'importance dans le domaine de la santé au travail.

L'INRS mène actuellement une étude, initiée par de nombreuses demandes des CARSAT et des médecins du travail, sur la détermination des produits de dégradation thermique des plastiques.

Cette étude répond à la nécessité d'identifier les agents chimiques dangereux et les agents CMR auxquels peuvent être exposés les salariés, même de manière accidentelle.

Les protocoles mis au point afin d'être représentatifs de la dégradation thermique des matériaux sont basés sur deux techniques : la thermogravimétrie, permettant le suivi de la perte en masse de l'échantillon en fonction de la température, et la pyrolyse, qui autorise des montées en température très rapides.

Dans les deux cas, la dégradation thermique est réalisée sous air afin de reproduire au mieux les conditions réelles. L'analyse des effluents nécessite une étape de séparation du mélange obtenu par chromatographie, excluant la possibilité d'injecter en direct les produits de dégradation sous air. Une phase de piégeage des différents composés sur un ou plusieurs supports adaptés est alors nécessaire. L'analyse est réalisée en différé après 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. Les propriétés du support utilisé lors de la dégradation thermique par pyrolyse sont améliorées par cryogénie.

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. Cet outil permettra, à partir d'une référence de plastique, de connaître la majorité des produits de dégradation auxquels est susceptible d'être exposé le salarié.



Évaluation 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

Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS)

Département Métrologie des Polluants, Laboratoire de Chimie Analytique Organique

1, rue du Morvan, CS60027, 54519 Vandoeuvre Cedex

Une technique de désorption thermique assistée par micro-ondes couplée à la chromatographie en phase gazeuse a été optimisée. Sa compatibilité avec l'évaluation des expositions professionnelles aux polluants organiques par prélèvements actifs et passifs sur charbon actif a ensuite été étudiée. La technique de désorption appliquée au prélèvement actif des BTX (benzène, toluène et m-xylène), utilisés comme premiers modèles de contaminants organiques volatils, directement sur les tubes céramiques utilisés pour la désorption a montré une bonne efficacité après optimisation des conditions analytiques. La récupération s'est avérée complète pour 50 mg de charbon actif préalablement conditionné à 800°C, et pour des prélèvements effectués à faible débit de pompage ($<100 \text{ cm}^3$). Cependant, la faible quantité de charbon actif utilisée dans les tubes de céramique servant au prélèvement et à la désorption pourrait représenter une limite en termes de capacité de piégeage, notamment dans des zones industrielles fortement polluées. 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, en effet, confirmé les faibles débits de prélèvement ($U_{\text{benzene}} = 0.13 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $U_{\text{toluene}} = 0.11 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $U_{\text{xylene}} = 0.11 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), rendant la technique de désorption assistée par micro-ondes compatible avec les prélèvements passifs directement effectués sur les tubes servant à la désorption.