

Guide pour la mise au point des méthodes de prélèvement et d'analyse des gaz et vapeurs organiques dans l'air des lieux de travail. Prélèvement par pompage et analyse par désorption thermique.

Introduction

Ce guide décrit un protocole pour la mise au point et la validation des méthodes de prélèvement et d'analyse par désorption thermique des substances organiques sous forme de vapeur et de gaz qui est utilisé pour les méthodes MétroPol et qui peut être appliqué par tout laboratoire souhaitant mettre au point ses propres méthodes. Il est conforme aux exigences normatives sur le sujet.

SOMMAIRE

Objectifs	3
Technique de la désorption thermique	3
Appareillage.....	4
Schémas simplifiés de la désorption thermique.....	4
Exigences et méthodes d'essais	5
Pompes de prélèvement.....	7
Sélection des conditions chromatographiques.....	7
Sensibilité du détecteur	7
Modes de dopage des tubes de désorption thermique	7

<i>Choix du support de collecte</i>	9
Critère de sélection	9
Test d'un ou plusieurs adsorbant(s) possible(s).....	9
Choix de l'adsorbant	10
<i>Sélection des conditions de désorption thermique</i>	12
Validation de la méthode	14
<i>Débit de prélèvement préconisé</i>	14
<i>Optimisation des conditions de désorption</i>	15
Optimisation du temps de désorption du tube	15
Optimisation de la température du piège froid	16
<i>Validation de la technique d'analyse</i>	16
Limite de détection instrumentale (LDi)	16
Limite de quantification analytique (LQa).....	16
Etude de la réponse analytique	17
<i>Vérification de l'efficacité de piégeage</i>	17
<i>Essai de claquage</i>	17
<i>Taux de récupération (ou rendement)</i>	18
<i>Conservation après prélèvement</i>	19
<i>Domaine d'application de la méthode</i>	21
<i>Calcul d'incertitudes</i>	21
Bibliographie	21
Auteurs	22
Historique	22

OBJECTIFS

Ce protocole répond à plusieurs objectifs :

- ◆ permettre à tout laboratoire d'effectuer lui-même la mise au point d'une méthode, dans le respect des procédures normalisées, selon des critères communs, bien définis et validés ;
- ◆ informer les utilisateurs des méthodes MétroPol des conditions dans lesquelles elles ont été mises au point, à charge pour eux de la valider dans les conditions réelles de mesurage ;
- ◆ donner au préleveur les éléments lui permettant d'élaborer sa stratégie expérimentale, en fonction des paramètres d'exposition ;
- ◆ assurer la validation des méthodes publiées dans la base MétroPol pour qu'elles soient mieux exportables et choisies comme méthodes de référence dans le cadre de la métrologie adaptée aux VLEP, au niveau national ou européen.

Le présent document est applicable au mesurage des gaz et vapeurs organiques dans l'air des lieux de travail.

Le prélèvement est effectué par pompage de l'air au travers d'un tube rempli d'un support de collecte adsorbant sur lequel le polluant est retenu. L'analyse quantitative du polluant est réalisée par chromatographie gazeuse après désorption thermique du tube.

Ce protocole de développement et de validation pour les méthodes de la base de données MétroPol fait référence aux normes européennes et françaises [1], [2], [3] et [4] portant sur la désorption thermique.

La norme NF EN ISO 16017-1 [1] portant sur le prélèvement et l'analyse des composés organiques volatils dans l'air donne des lignes directrices du domaine d'application de la désorption thermique :

- ◆ l'étendue des concentrations peut être comprise entre 0,5 µg/m³ et 100 mg/m³ environ. La limite supérieure est déterminée par la capacité d'adsorption de l'adsorbant utilisé et par la linéarité de réponse du détecteur. La limite inférieure dépend du niveau de bruit du détecteur et des niveaux de blanc des tubes de désorption ;
- ◆ les adsorbants utilisés en désorption thermique ont une capacité d'adsorption limitée. Par conséquent, la quantité totale de polluants sur le support doit être inférieure à 1 mg.

Remarque : au-delà de 100 mg/m³, la désorption thermique avec un prélèvement actif n'est pas adaptée. Par contre, si le débit de prélèvement passif de la substance à analyser est connu, on privilégiera cette technique, associée à un prélèvement passif.

Les mises au point sont habituellement effectuées pour un seul polluant. Les méthodes mises en œuvre pour les évaluations d'exposition devront être vérifiées dans les conditions réelles de mesurage, en particulier dans les cas d'atmosphères complexes (par exemple, présence de plusieurs polluants), de très faibles niveaux de concentration, d'hygrométrie ou de température élevée.

TECHNIQUE DE LA DESORPTION THERMIQUE

La technique de désorption thermique offre l'avantage d'une grande sensibilité par rapport aux méthodes traditionnelles de désorption par solvant. Les difficultés, liées en particulier à l'étalonnage du système et la présence éventuelle d'eau doivent être étudiées. Certains appareils de désorption thermique offrent la possibilité de « recollecter » une partie de l'échantillon injecté permettant ainsi une deuxième analyse dans le cas d'échantillons très concentrés (qui ont entraîné la saturation du détecteur). Les paramètres de l'analyse

seront ainsi optimisés et les résultats obtenus interprétés correctement. Si l'appareil d'analyse ne propose pas cette option et si de fortes concentrations sont attendues, il est conseillé de réaliser en parallèle un deuxième prélèvement à un débit plus faible [1].

APPAREILLAGE

Le système d'analyse est constitué d'un désorbeur thermique relié à un système chromatographique, lui-même équipé d'un détecteur adapté à la substance étudiée.

La désorption thermique du tube de prélèvement se déroule en plusieurs étapes :

- ◆ Vérification de l'étanchéité du tube par pressurisation sous hélium ou gaz inerte ;
- ◆ Purge de l'air pour éviter l'apparition d'artefacts d'oxydation sur le support de collecte ;
- ◆ Positionnement dans un four chauffé à haute température ;
- ◆ Entraînement des polluants par l'hélium (ou un autre gaz inerte) sur un piège froid (température entre -180°C et 20°C selon le type de piège) afin de les concentrer ;
- ◆ Montée rapide du piège en température (jusqu'à 250°C à 350°C à 40°C/s) ;
- ◆ Transfert de l'échantillon sous température régulée vers la colonne chromatographique.

Un système de « split » permet de diviser l'échantillon avant son arrivée sur le piège froid et/ou dans la colonne chromatographique. La partie analytique qui suit est alors tout à fait classique.

Il est à noter que l'utilisation d'un spectromètre de masse pour réaliser des analyses quantitatives peut présenter des difficultés avec un adsorbant fortement hydrophile susceptible de piéger beaucoup d'eau (par exemple lorsque le degré hygrométrique de l'air prélevé est élevé). La réponse du détecteur peut alors être affectée de façon importante par la présence d'eau, entraînant une grande dispersion des points d'étalonnage ainsi qu'une perte de sensibilité, incompatible avec les critères d'exigence de l'essai.

SCHEMAS SIMPLIFIES DE LA DESORPTION THERMIQUE

→ Sens de circulation du gaz vecteur

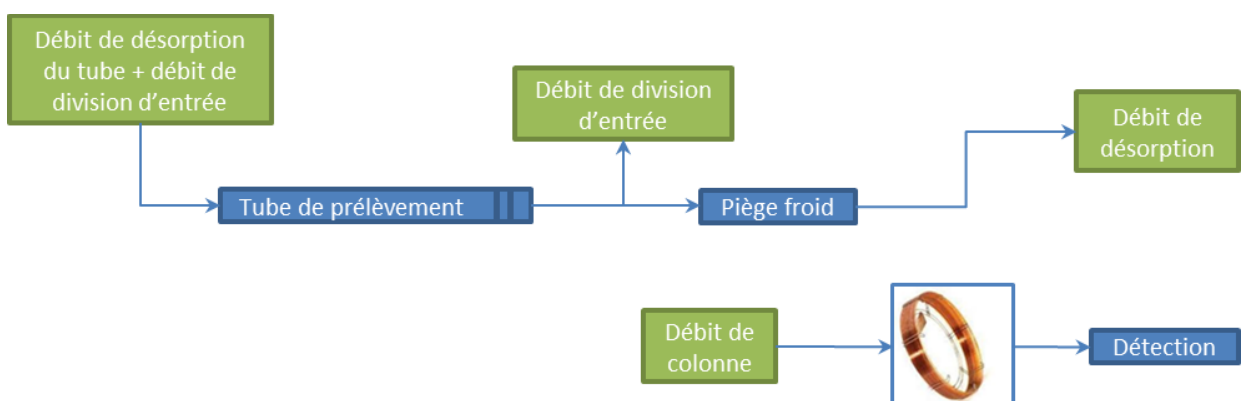


Figure 1 : Désorption primaire : désorption du tube de prélèvement

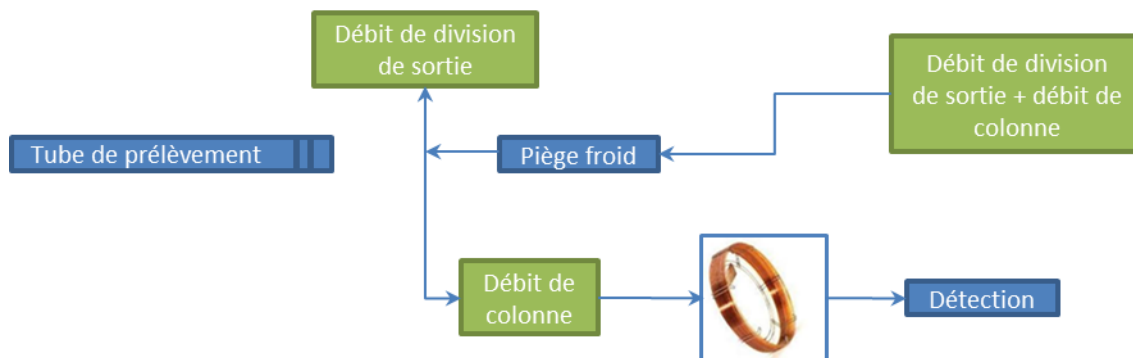


Figure 2 : Désorption secondaire : désorption du piège et analyse

EXIGENCES ET METHODES D'ESSAIS

Les essais à mener lors d'une mise au point de méthode visent à déterminer :

- ◆ le choix de l'adsorbant ;
- ◆ les paramètres du prélèvement ;
- ◆ les conditions de l'analyse instrumentale et ses caractéristiques (conditions de désorption, répétabilité, limite de détection, limite de quantification ...) ;
- ◆ le taux de récupération de la substance ;
- ◆ la capacité de l'adsorbant à piéger une quantité de substance donnée et à la retenir sur une période de référence (15 minutes ou 8 heures) ;
- ◆ les conditions et le rendement de conservation de la substance sur le tube de prélèvement de désorption thermique ;
- ◆ l'incertitude attendue sur les résultats de mesure.

Le laboratoire devra mener ces essais selon la chronologie représentée en Figure 3.

Nota : S'il s'avérait, pour une substance particulière, qu'un abaissement de VLEP (VLEP-8h sur 8 heures ou VLEP-CT sur 15 minutes) soit arrêté par le ministère chargé du Travail ou que le dispositif de prélèvement ne soit plus adapté aux situations industrielles à contrôler, la validation de la méthode proposée devrait être complétée après sa publication par des essais dont la nature et le nombre seraient à considérer au cas par cas. Par exemple : domaine de validation à étendre à des quantités dix fois plus faibles, capacité du dispositif de prélèvement à vérifier pour permettre des prélèvements sur des plages d'adsorbant plus petites, etc.

Dans les cas où seule une VLEP-CT existe, les essais décrits dans le guide sont à réaliser pour une période de référence de 15 minutes.

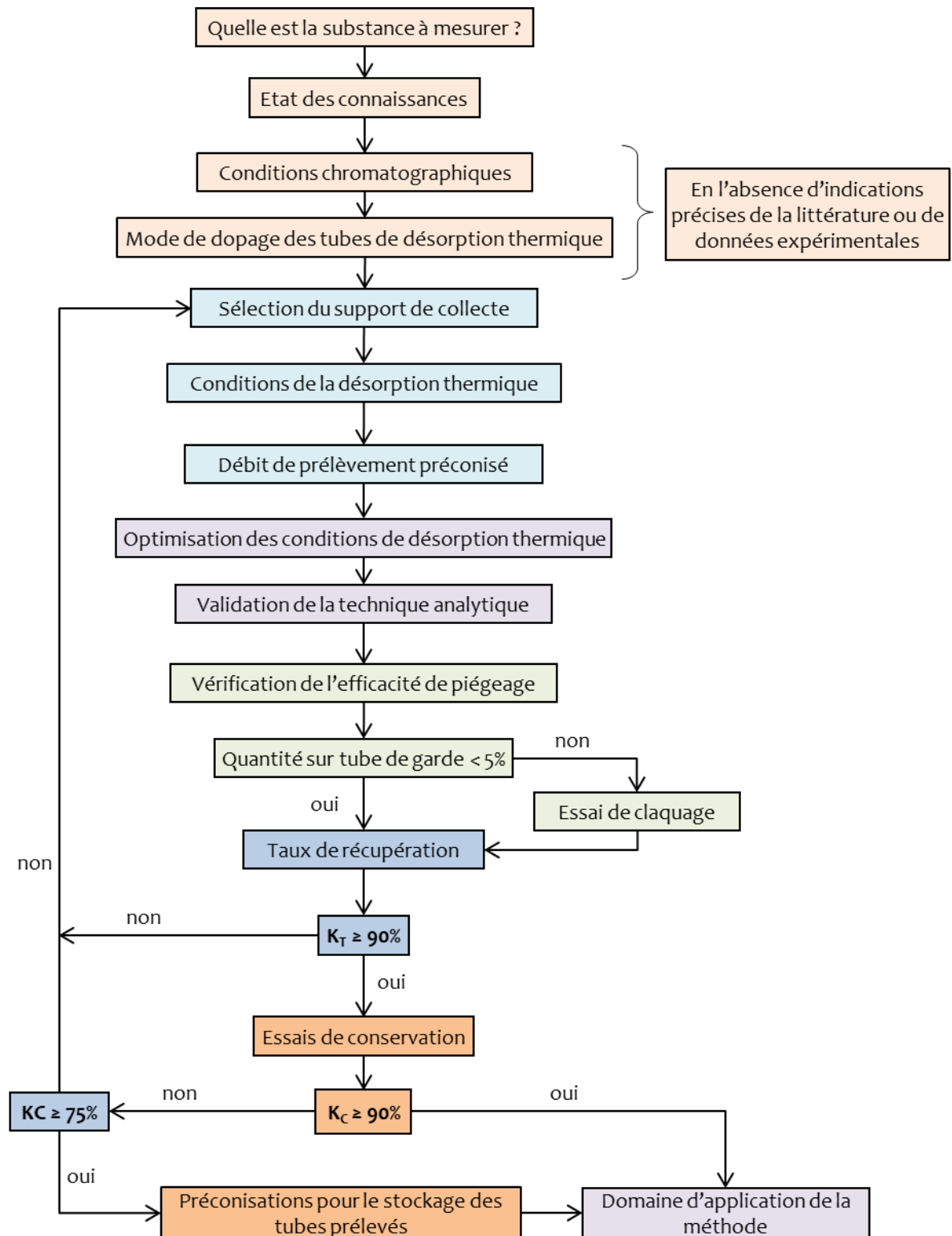


Figure 3 : Chronologie des essais pour la mise au point d'une méthode

POMPES DE PRELEVEMENT

Les pompes de prélèvement utilisées, aussi bien pour les essais de mise au point en laboratoire décrits ci-après que lors des mesurages sur les lieux de travail, devront satisfaire aux dispositions de la norme NF EN ISO 13137 [5]. Toute caractéristique supplémentaire requise concernant les pompes de prélèvement sera définie dans la méthode MétroPol publiée.

SELECTION DES CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES

La recherche bibliographique et la connaissance des propriétés physico-chimiques de la substance à analyser permettent de définir les éléments suivants les plus adaptés :

- ◆ Le choix du détecteur ;
- ◆ La colonne chromatographique ;
- ◆ La température de la colonne ;
- ◆ Les conditions de l'analyse chromatographique.

Sensibilité du détecteur

La norme NF EN ISO 16017-1 [1] précise par ailleurs que le détecteur doit être capable de détecter une injection de toluène de 0,5 ng avec un rapport signal/bruit de 5:1 au minimum.

Pour injecter 0,5 ng de toluène sur le détecteur, deux solutions sont possibles :

- ◆ Si l'appareillage de désorption thermique est muni d'un système d'injection de liquide, une solution contenant par exemple 25 µg de toluène/mL de solvant est préparée. Le rapport de split du chromatographe est réglé à 1/50. 1 µL de la solution est injecté, ce qui correspond à 0,5 ng de toluène. Le rapport signal/bruit doit être de 5/1 minimum ;
- ◆ Si l'appareillage de désorption thermique n'est pas muni d'un système d'injection de liquide, un tube de désorption thermique contenant du Tenax® TA est utilisé. Une quantité connue de toluène est déposée sur le support. Cette quantité tient compte des divisions successives appliquées lors de la désorption primaire et secondaire afin qu'il n'arrive sur le détecteur que 0,5 ng de toluène. Ce tube est ensuite analysé par désorption thermique.

MODES DE DOPAGE DES TUBES DE DESORPTION THERMIQUE

► Cas des gaz : dopage à partir d'atmosphères de référence :

- Préparer des mélanges étalons de la substance à partir d'une bouteille de gaz étalon et effectuer les dilutions nécessaires dans une cellule de verre (Figure 4) ou des sacs en Tedlar.
- Charger les tubes à adsorption en faisant passer un volume connu d'atmosphère de référence à l'aide d'une pompe faible débit, sans dépasser le volume de claquage. Un faible volume d'air (< 0,5 L) est prélevé sur un temps court (maximum 10 min) pour éviter une perte d'échantillon.

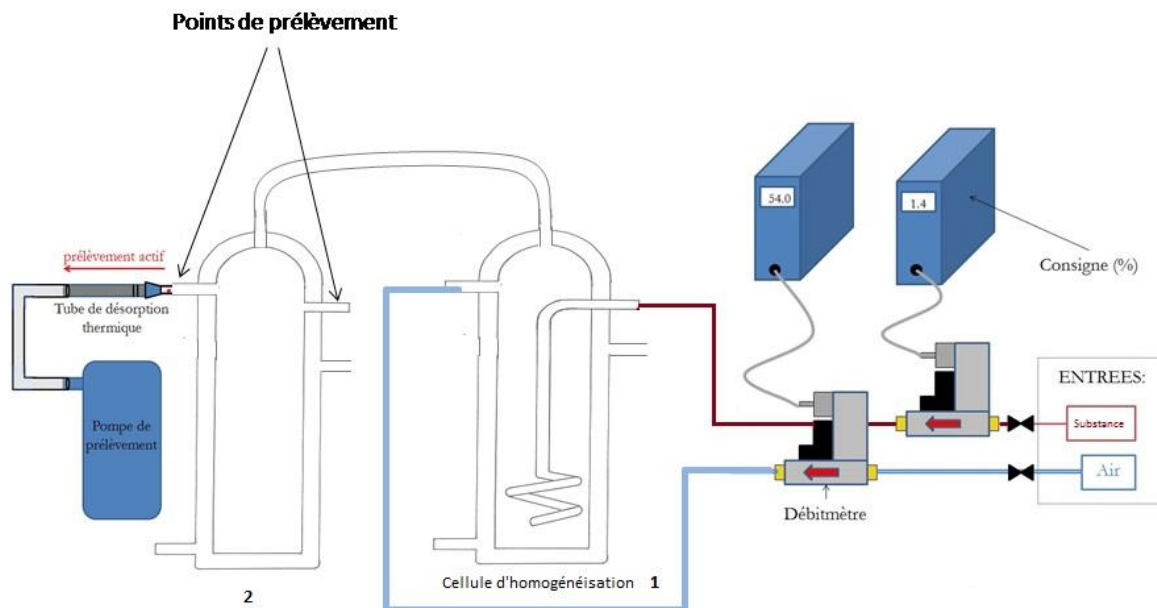


Figure 4: Exemple de montage pour le dopage à partir d'atmosphères de référence

► **Cas des substances très volatiles : dopage à partir de sac en Tedlar ou de canisters**

- Préparer des atmosphères de référence dans des sacs en Tedlar ou des canisters à partir d'une bouteille de gaz étalon ou à partir du produit pur s'il est liquide.
- Réaliser par dilution une gamme appropriée pour couvrir l'étendue des concentrations attendues pour le produit étudié.
- Injecter des aliquotes de l'atmosphère étalon à l'aide de seringues à gaz en procédant comme pour le dopage de solutions liquides.

► **Cas des composés volatils et des composés de faible tension de vapeur (inférieure à 500 Pa à température ambiante) : dopage à partir de solutions liquides :**

- Les tubes sont dopés à l'aide de la substance sous phase vapeur. Une quantité q de produit pur ou dilué dans un solvant approprié est entraînée sur le support de collecte à l'aide d'une pompe. Cette quantité q doit correspondre, sauf impossibilité technique, à la quantité de polluant qui serait prélevée dans une atmosphère dont la concentration en polluant serait respectivement égale à $1/10$ VLEP, $1/2$ VLEP, VLEP et 2 VLEP. Ce type de dopage nécessite d'utiliser pour la réalisation des solutions de référence, un solvant qui n'est pas retenu par le support d'adsorption. Par exemple le méthanol pour le dopage de tubes contenant du Tenax®.
- Injecter des aliquotes de solutions de référence dans les tubes de désorption, à partir d'une enceinte chauffée balayée par un gaz vecteur (un injecteur de chromatographe en phase gazeuse, un système commercialisé du type ATIS® (Figure 5) de chez SUPELCO ou tout autre système équivalent). Les aliquotes de solutions de référence sont vaporisées dans l'enceinte chauffée et transférées sur le tube à adsorption à l'aide d'un gaz vecteur. L'enceinte est balayée par un volume de gaz équivalent au minimum à 15 fois son volume, (par exemple balayage pendant 3 min avec un débit d'hélium de 75 mL/min pour l'ampoule du système ATIS®).
- Vérifier que toute la substance s'est évaporée du récipient de départ, dans l'enceinte chauffée, par rinçage du récipient avec le solvant de désorption et analyse de la solution de rinçage.

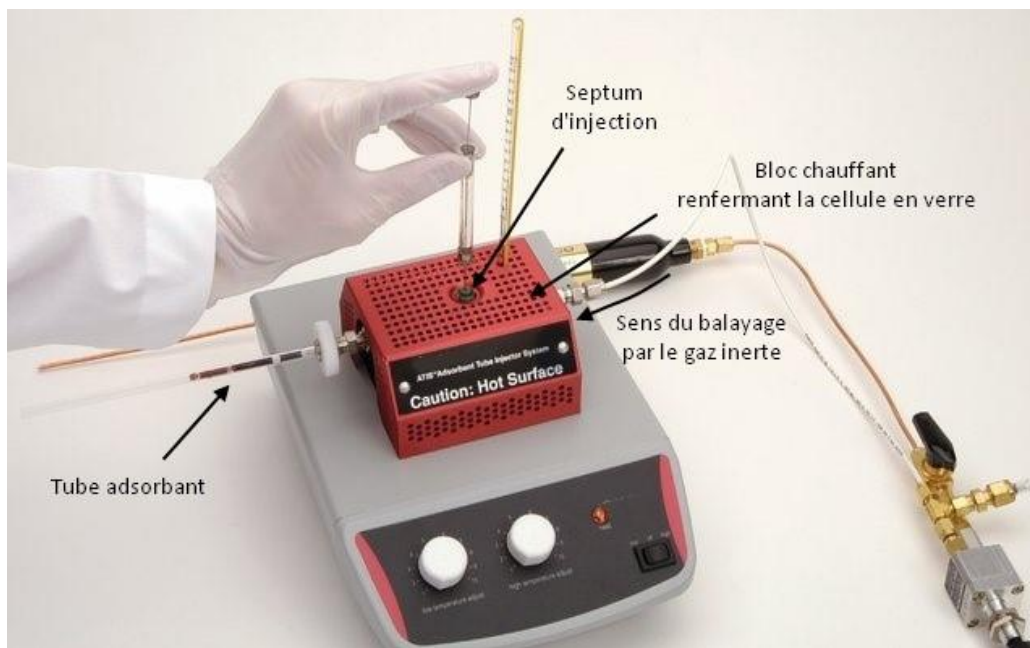


Figure 5 : Exemple de montage pour le dopage des tubes avec le système ATIS®

CHOIX DU SUPPORT DE COLLECTE

Critère de sélection

La norme NF-EN ISO 16017-1 [1] contient des lignes directrices concernant la sélection des adsorbants. Des tableaux indiquant des volumes de rétention et des volumes de prélèvement pour des vapeurs organiques sur différents tubes à adsorption sont également fournis.

Le choix de l'adsorbant est fonction de la nature des substances à analyser. Ce choix peut s'appuyer sur les normes françaises et européennes, des données du fabricant, des synthèses bibliographiques ou encore sur l'expérience de l'utilisateur. [1, 2, 6, 7, 8]

Les tubes de prélèvement doivent être compatibles avec l'appareillage de désorption thermique. Ils peuvent être pré-remplis par le fabricant ou confectionnés au laboratoire. Dans ce cas, l'adsorbant en vrac sera préalablement conditionné sous gaz inerte pendant 16 heures à une température d'au moins 25 °C en dessous de la température maximale donnée par le fabricant.

Les tubes de désorption thermique doivent être conditionnés à la température maximale de conditionnement préconisée par le fabricant avant leur première utilisation. Les cycles prélèvement-analyse peuvent ensuite se succéder sans reconditionnement intermédiaire, à condition que les tubes soient fermés hermétiquement. Le niveau de blanc des tubes doit être vérifié par désorption thermique en cas de période prolongée sans utilisation [1,2,8].

Test d'un ou plusieurs adsorbant(s) possible(s)

Un ou plusieurs supports compatibles avec l'échantillon à prélever sont sélectionnés pour être testés, mais il sera toujours préférable de choisir un tube de désorption thermique ne contenant qu'un seul adsorbant bien sélectionné. Sa capacité de rétention sera 2 (ou 3) fois plus importante que celle d'un tube multi-plages contenant 2 (ou 3) adsorbants différents.

Un support multi-plages est utilisé comme support de référence pour établir les courbes d'étalonnage et réaliser les tests de choix du support : Deux ou trois lits d'adsorbants peuvent être associés, par exemple le

Carbopack C (ou le Carbopack Y) qui piège les substances de nC8 à nC20, le Carbopack B piège les substances de nC5 à nC12 et le Carbosieve S III piège les substances de nC2 à nC5. Ce tube universel permet de prélever des substances de 3 à 20 atomes de carbone.

Choix de l'adsorbant

Réaliser l'essai suivant (schématisé en Figure 6) pour chaque adsorbant à tester.

- ▶ Conditionner les tubes pendant 30 min à la température maximale préconisée par le fabricant.
- ▶ Vérifier le niveau de blanc en analysant les tubes avec les paramètres analytiques habituels.
- ▶ Reconditionner les tubes si le niveau de blanc n'est pas acceptable.

Exigences de la norme NF EN 1076 [3]:

La valeur du blanc doit être inférieure à un dixième de la masse calculée recueillie par le dispositif de prélèvement pendant la durée de prélèvement recommandée, au débit d'air recommandé et à la concentration de :

- 1/10 VLEP pour les substances avec une valeur limite VLEP-8h ;
 - 1/2 VLEP pour les substances avec une VLEP-CT uniquement.
-
- ▶ Pour chaque adsorbant, préparer deux dispositifs, composés de deux tubes contenant le même adsorbant et montés en série, le deuxième tube servant de tube de garde ;
 - ▶ Préparer deux solutions liquides ou atmosphères étalons de polluant à concentration élevée permettant de déposer sur les dispositifs de prélèvement deux niveaux de charges q1 et q2 correspondant respectivement à 1/10 VLEP-8h et 2 VLEP-8h prélevés à 10 mL/min, sans dépasser 1 mg de substance ;
 - ▶ Doper chacun des deux dispositifs d'une quantité q1 ou q2 ;
 - ▶ Réaliser un pompage d'air au travers des dispositifs
 - ▶ Analyser chaque tube du dispositif dans des conditions de désorption standard. Vérifier que la désorption est complète par une deuxième désorption.
 - ▶ Etablir une courbe de calibration par dopage de tubes commerciaux multi-plages, de quantités q équivalentes à celles d'un prélèvement de 8 h à 1/10 VLEP, 1/2 VLEP, VLEP et 2 VLEP, sans dépasser 1 mg de substance.

A l'aide de la courbe de calibration, calculer la quantité de polluant recueilli sur les dispositifs dopés.

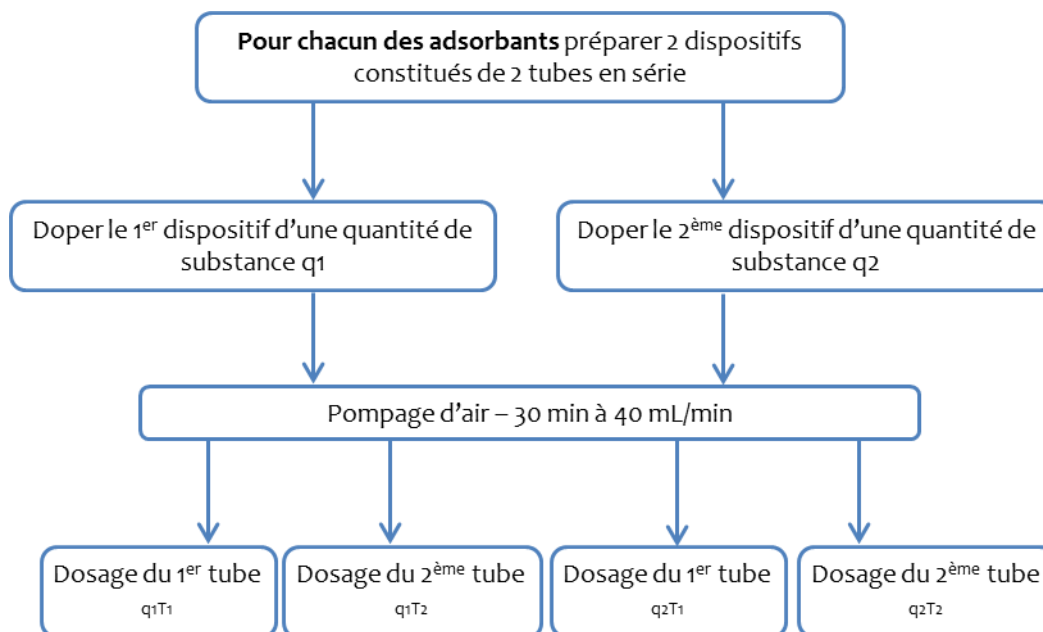


Figure 6 : Essai à réaliser pour le choix de l'adsorbant

Éliminer les supports pour lesquels le polluant a été retrouvé systématiquement sur le tube de garde. Choisir le support pour lequel la plus grande quantité de polluant a été trouvée. Si plusieurs adsorbants sont équivalents, donner la préférence à un adsorbant hydrophobe.

Tous les essais décrits ultérieurement seront réalisés sur le support sélectionné, y compris les courbes d'étalonnage.

Essai d'étanchéité des dispositifs de prélèvement

Pour évaluer l'étanchéité des tubes de désorption thermique, six dispositifs de prélèvement scellés sont exposés à une atmosphère d'essai dans les conditions d'exposition suivantes :

- ▶ Concentration : 2 VL ;
- ▶ Durée : 4 h ;
- ▶ Humidité relative : $(50 \pm 5) \%$;
- ▶ Température : $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

Analyser le groupe de dispositifs afin de déceler toute fuite éventuelle.

La fuite maximale, c'est-à-dire la masse de polluant à doser présente sur le tube doit être inférieure à m_a , en milligrammes, calculée selon l'équation suivante [3] :

$$m_a = \frac{1}{3} \times (k \times VL \times t \times 0,01 \times 10^{-3})$$

Où :

- $k = 0,1$ pour une VLEP-8h ou $0,5$ pour une VLCT-15 min
- VL : la VLEP-8h ou la VLCT-15 min
- $t = 240$ min pour une VLEP-8h ou 15 min pour une VLCT-15min

SELECTION DES CONDITIONS DE DESORPTION THERMIQUE

Des conditions standards d'analyse sont adoptées pour réaliser les essais d'optimisation de la désorption thermique. Ces conditions seront ensuite affinées pour les essais de validation de la méthode.

La désorption des tubes de prélèvement s'effectue en 3 étapes :

- ▶ Purge initiale de l'air et de l'eau :

Il est nécessaire de purger le tube de prélèvement avant l'analyse pour éliminer l'air et l'eau contenus dans le tube. Selon l'appareillage utilisé, il est possible de contrôler le débit, la température et le temps de purge.

- ▶ La désorption primaire (désorption du tube) :

Le tube de prélèvement est balayé par un flux de gaz inerte, pour transférer les composés adsorbés sur le piège froid maintenu à une température basse (-180 °C, à 20 °C). S'il est trop concentré, l'échantillon peut être divisé avant l'arrivée sur le piège. Une partie est alors éliminée par une fuite d'entrée régulée en débit, le reste est entraîné sur le piège avec un rapport de division égal à :

$$\frac{\text{débit de désorption}}{(\text{débit désorption} + \text{débit de division d'entrée})}$$

- ▶ La désorption secondaire (désorption du piège) :

Dès que les composés sont transférés sur le piège froid, la température de ce dernier est rapidement augmentée et le flux de gaz vecteur est inversé. Les composés sont alors désorbés et entraînés vers le chromatographe. L'échantillon peut encore être divisé en sortie de piège par une fuite de sortie, située entre le piège et la colonne, avec un rapport de division égale à :

$$\frac{\text{débit de colonne}}{(\text{débit colonne} + \text{débit de division de sortie})}$$

Les conditions de désorption doivent être optimisées afin de minimiser la perte d'échantillon. Lorsque l'option de « recollection » est sélectionnée, le débit de division de sortie est dirigé soit vers le même tube, soit vers un nouveau tube afin de « recollecter » une partie de l'échantillon en vue d'une seconde analyse.

Tableau 1 : règles générales préconisées pour l'optimisation des paramètres de désorption

Phase de désorption	Comment l'optimiser ?	Note
Purge initiale	Pour éliminer l'air, il suffit de purger le tube pendant 1 minute	Certains adsorbants hydrophiles peuvent adsorber beaucoup d'eau. Pour éviter qu'il ne se forme un bouchon de glace dans le piège froid, il convient de purger le tube plus longtemps, en chauffant éventuellement celui-ci, mais en veillant à ne pas perdre d'échantillon. Selon les appareils, il peut être possible de choisir le débit de purge et la température du tube.

Phase de désorption	Comment l'optimiser ?	Note
<p>Désorption primaire</p>	<p>La température de désorption du tube doit être aussi élevée que possible (entre 250 °C et 330 °C).</p> <p>Durée de désorption : de 5 à 20 min.</p> <p>Débit de désorption du tube de prélèvement (débit de gaz au travers du piège froid) : le plus bas possible pendant la désorption primaire.</p> <p>Le débit de division d'entrée sera choisi en fonction du domaine de concentration visé afin de ne pas saturer le détecteur. Il peut être nul lorsque les quantités sur le tube sont très faibles.</p> <p>Température du piège froid : doit permettre une bonne adsorption de l'échantillon.</p> <p>L'adsorbant contenu dans le piège froid doit être capable de retenir tous les composants désorbés dans les conditions de température et de débit d'utilisation.</p>	<p>Elle est limitée par :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▶ La nature de l'adsorbant (les températures maximales de conditionnement et de désorption sont données par le fabricant). ▶ La stabilité thermique de l'échantillon. <p>Entre 10 et 20 mL/min</p> <p>Le choix de l'adsorbant doit aussi tenir compte de la possible adsorption concomitante de vapeur d'eau. Dans ce cas il faudra préférer une température de piège supérieure à 0 °C lors de la désorption primaire.</p>
<p>Désorption secondaire</p>	<p>Choix de l'adsorbant du piège froid : sa capacité de rétention doit être assez faible pour éluer à température élevée tous les composants retenus lors de la désorption primaire, mais assez forte pour les retenir à basse température.</p> <p>La température du piège froid sera la plus élevée possible afin de désorber et transférer rapidement l'échantillon du piège vers la colonne analytique (entre 250°C et 350°C à une vitesse de 40°C/s).</p> <p>Le débit de gaz au travers du piège durant la désorption (débit de colonne + débit de division de sortie) : le plus élevé possible, mais il faut tenir compte de la perte de charge du piège (maximum 50 mL/min).</p>	<p>Exemples d'adsorbants pour le piège : Tenax® TA, Air Monitoring rempli de 2 lits d'adsorbants.</p> <p>Il est également possible de fabriquer un piège froid à partir d'un piège vide (fourni par le fabricant) et de l'adsorbant commercial adéquat vendu séparément.</p> <p>Limitée par :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▶ La nature de l'adsorbant du piège froid (température maximale donnée par le fabricant). ▶ La stabilité thermique de l'échantillon.

Phase de désorption	Comment l'optimiser ?	Note
Rapports de division	<p>2 choix sont possibles :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▶ division simple ▶ double division 	<p>Une seule division peut être utilisée si 0,33% à 60% de l'échantillon doivent arriver sur le détecteur. On sélectionne dans ce cas la division secondaire (débit de division de sortie).</p> <p>Une double division peut être utilisée si 0,001% à 20% de l'échantillon doivent arriver sur le détecteur.</p>
Recollection	Si la recollection est sélectionnée, le débit de division de sortie ne peut pas être inférieur à une valeur donnée, annoncée par le fabricant du désorbeur thermique, afin de permettre l'adsorption d'une partie de l'échantillon sur un tube de prélèvement.	
Températures de la ligne de transfert et de la vanne	Assez élevées pour prévenir les phénomènes de condensation.	

VALIDATION DE LA METHODE

DEBIT DE PRELEVEMENT PRECONISE

L'état des connaissances sur le dispositif choisi et sur la substance ou une substance proche permettra d'orienter le choix du débit de prélèvement.

Il est de la responsabilité du fabricant des dispositifs de prélèvement de satisfaire à l'exigence suivante [EN 1076] :

La perte de charge introduite par un prélèvement au débit préconisé, vérifiée sur au moins 20 dispositifs, ne doit pas dépasser 10 kPa* pour 95% d'entre eux.

Le test est effectué sur un banc de contrôle équipé d'un calibre de pompes de prélèvement avec débitmètre indicatif de perte de charge.

Les essais de validation qui suivent (et qui font appel à un prélèvement d'air au travers du dispositif) seront alors réalisés au débit choisi.

Selon la norme NF EN ISO 16017-1, le volume d'échantillon doit être compris entre 1 litre et 10 litres et la masse

* L'unité de pression usuellement utilisée pour les faibles pertes de charge est le pouce d'eau (") avec 10 kPa = 40 pouces d'eau (40").

totale de l'échantillon ne doit pas dépasser 1 mg sur le tube. De plus, la durée de prélèvement peut varier entre 15 min s'il existe une VLEP-CT pour la substance étudiée, et jusqu'à 8 heures pour une VLEP-8h. Le débit de prélèvement est déterminé en conséquence.

A titre d'exemple, le Tableau 2 indique quelques débits compatibles avec les exigences de l'essai :

Tableau 2 : exemples de plages de débits compatibles avec la désorption thermique

Temps de prélèvement	VLEP-CT		VLEP-8h	
	Débit de prélèvement	Volume prélevé	Débit de prélèvement	Volume prélevé
15 min	70 mL/min	1,05 L	/	/
240 min	/	/	40 mL/min	9,6 L
480 min	/	/	10 mL/min	4,8 L

Il conviendra d'adapter le débit de telle sorte que la quantité totale prélevée sur le tube soit inférieure à 1 mg de substance.

Deux tubes seront montés en série afin de s'assurer que la capacité totale de piégeage du support n'est pas dépassée au débit retenu ($q < 5\%$ de la quantité dopée sur le tube de garde).

OPTIMISATION DES CONDITIONS DE DESORPTION

Optimisation du temps de désorption du tube

Doper 4 tubes avec une quantité équivalente à celle d'un prélèvement de 8 heures à 2 VLEP au débit de prélèvement déterminé plus haut (maximum 1 mg).

Analyser les tubes en faisant varier le temps de désorption par tranche de 5 min.

Commencer par exemple avec un temps de désorption de 20 min. Vérifier que la désorption est complète par une deuxième désorption.

- ◆ S'il n'est pas retrouvé de polluant à la deuxième désorption, diminuer le temps de désorption de 5 min pour chaque nouveau tube analysé, soit une désorption de 15 min pour le 2ème tube, 10 min pour le 3ème tube et 5 min pour le 4ème tube.
- ◆ Déterminer le temps de désorption minimum pour une récupération complète de l'échantillon à la première désorption.

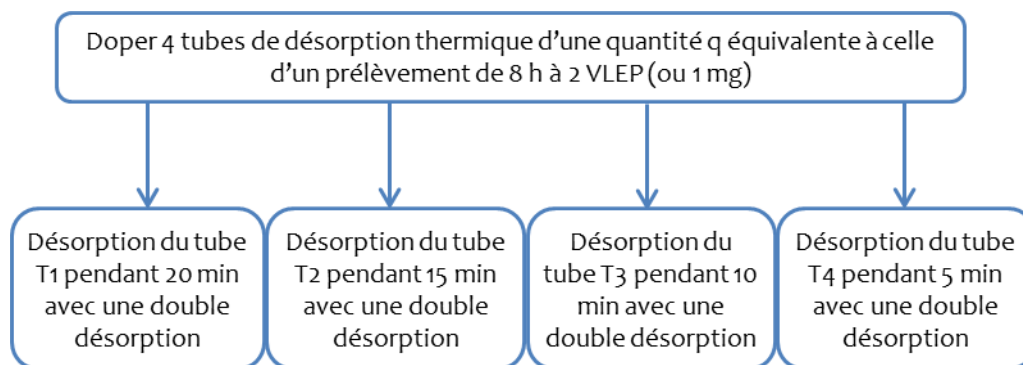


Figure 7 : Essai à réaliser pour optimiser le temps de désorption du tube

Optimisation de la température du piège froid

Doper 5 tubes avec une quantité équivalente à celle d'un prélèvement de 8 heures à 2 VLEP au débit de prélèvement déterminé au préalable (maximum 1 mg).

Par exemple, pour un matériel équipé d'un refroidissement par effet Peltier, analyser les tubes en faisant varier la température du piège froid en commençant par la température la plus basse, par exemple -30°C , -10°C , 0°C , 10°C et 30°C , avec le temps de désorption du tube déterminé au paragraphe précédent.

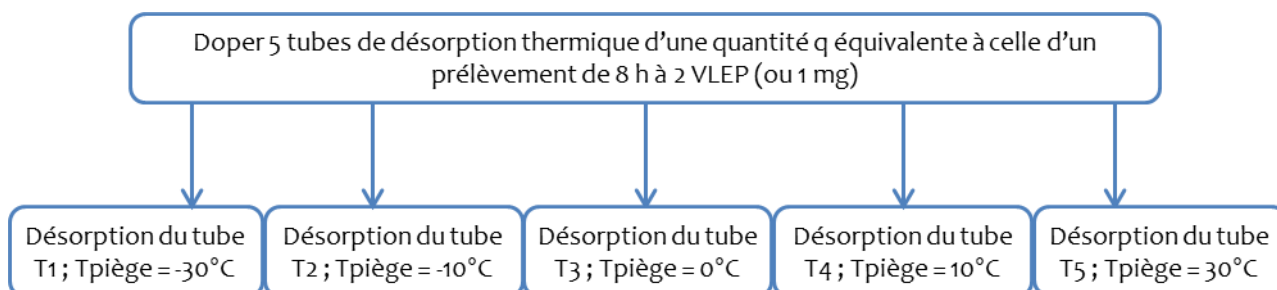


Figure 8 : Essai à réaliser pour optimiser la température du piège froid

Choisir la température basse du piège de telle sorte qu'il n'y ait pas de perte d'échantillon.

Si l'adsorbant sélectionné comme piège froid est hydrophile, il est préférable de travailler à des températures supérieures à 0°C pour éviter la formation de glace.

VALIDATION DE LA TECHNIQUE D'ANALYSE

Limite de détection instrumentale (LDi)

La LDi permet de vérifier le bon fonctionnement de l'instrument de dosage. Elle peut être déterminée selon la technique habituelle du laboratoire, en précisant cette technique (par exemple, 3 fois la concentration équivalente au bruit de fond mesuré lors de l'analyse d'un tube de désorption thermique de la substance à doser), dans les conditions de l'appareillage permettant d'atteindre la plus basse LDi.

Limite de quantification analytique (LQa)

La limite de quantification analytique correspond à la plus petite quantité d'analytes quantifiable avec un niveau de confiance donné. Elle doit être déterminée sur dix tubes de prélèvement dopés avec des masses appropriées de la substance à doser. Le protocole comprend l'ensemble des étapes de traitement et d'analyse du tube de prélèvement :

- ◆ Estimer une limite anticipée (par exemple, équivalente à 10 fois le bruit de fond mesuré lors de l'analyse d'une solution de la substance à doser).
- ◆ Doper dix tubes de prélèvement de telle manière que les concentrations massiques soient proches de la limite anticipée.
- ◆ Effectuer l'analyse des dix tubes de prélèvement dopés.
- ◆ Calculer la moyenne Q_m , l'écart-type σ et le coefficient de variation (σ/Q_m) sur les 10 résultats de dosage.
- ◆ Estimer la justesse du résultat (écart entre Q_m et la quantité réelle).

La limite de quantification (LQa) proposée pour la substance à doser est bien égale à la limite anticipée si les deux critères (justesse sur le résultat moyen Q_m et coefficient de variation) sont inférieurs ou égaux à 20%.

Etude de la réponse analytique

- ◆ Doper des tubes avec des quantités de substance comprises entre la limite de quantification et la quantité maximale à doser. Trois tubes seront dopés pour chaque point de calibration.
- ◆ Effectuer l'analyse de ces tubes par désorption thermique.
- ◆ Etudier la fonction d'étalonnage et le domaine de concentrations associé.

Pour les substances pour lesquelles aucune VLEP n'a été établie, la gamme de concentrations choisie pour les tests de validation peut être équivalente à [10 LQa – 200 LQa].

VERIFICATION DE L'EFFICACITE DE PIEGEAGE

Le tube de désorption thermique doit pouvoir retenir sur le support adsorbant, plus de 95% de la quantité de substance prélevée au bout de 8 heures (ou 30 minutes pour le suivi d'une VLEP-CT), sur tout le domaine d'application de la méthode. La vérification est effectuée sur au moins trois dispositifs de prélèvement constitués, pour cet essai, de deux tubes de désorption thermique en série, assemblés à l'aide de raccords, le deuxième tube servant de tube de garde.

Les premiers tubes des dispositifs de prélèvement sont dopés à l'aide de la substance sous phase vapeur en utilisant la même procédure de dopage que précédemment, d'une quantité au moins équivalente à un prélèvement de 9 h à 2 VLEP-8h (ou 30 min à 2 VLEP-CT), suivi d'un balayage d'air au travers des dispositifs pendant 9 heures, avec un taux d'humidité relative de 80%. Les tubes sont ensuite analysés en désorption thermique.

Critère d'acceptation : quantité récupérée sur le 1^o tube > 95% de la quantité totale récupérée et quantité de substance présente dans le 2^o tube < 5% de la quantité totale récupérée [3].

Si la quantité dosée sur le 2^o tube est supérieure à 5% de la quantité totale récupérée, effectuer l'essai de claquage du dispositif de prélèvement.

ESSAI DE CLAQUAGE

Lorsqu'il a été montré que l'efficacité de piégeage du tube de désorption thermique était dépassée pour une charge correspondant à 9 heures de prélèvement à 2 VLEP-8h, le laboratoire doit estimer le volume de claquage et la capacité du tube de désorption thermique selon l'essai décrit ci-dessous :

Prélever une atmosphère d'essai selon l'un des modes de dopage décrits dans le paragraphe « Modes de dopage des tubes de désorption thermique » (page 7) avec au minimum trois tubes de désorption thermique, dans les conditions d'exposition suivantes :

- ▶ atmosphère générée : substance en phase vapeur à une concentration équivalente à 2 VLEP-8h (sauf exception justifiée),
- ▶ débit : débit préconisé dans la méthode,
- ▶ humidité relative : $(80 \pm 5) \%$,
- ▶ température : $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

Le volume de claquage correspond au volume de prélèvement (au débit préconisé) pour lequel la concentration en substance, mesurée dans l'air après passage sur la plage de piégeage, atteint 5% de la concentration de la substance dans l'air prélevé (Co).

Dans de telles conditions la perte en masse de la substance piégée est généralement inférieure à 0,25% de la quantité totale [9].

La capacité de piégeage (dans un contexte de mono-pollution et dans les conditions de débit, humidité et température décrites) peut alors être estimée égale au produit du volume de claquage par la concentration de l'atmosphère générée. Elle correspond à la quantité maximale de substance que l'on peut fixer sans perte sur le tube de désorption thermique et s'exprime en masse de substance par unité de masse d'adsorbant.

Dans l'impossibilité de pouvoir effectuer idéalement ce test dans des conditions d'exposition réelles et de multi-pollution probables, **il conviendra que l'utilisateur des tubes de désorption thermique s'assure lors des mesurages dans l'air des lieux de travail, que les volumes prélevés soient toujours inférieurs aux deux tiers du volume de claquage.**

TAUX DE RECUPERATION (OU RENDEMENT)

Le taux de récupération est étudié sur le domaine d'application tel que préconisé par la norme NF EN ISO 16017-1 [1], sur une gamme de concentrations de 1/10 VLEP-8h à 2 VLEP-8h.

L'essai doit être mené pour 4 niveaux de charges, 6 échantillons étant analysés pour chaque niveau de charge (Tableau 3).

Tableau 3 : exemples de protocole d'essai de détermination du taux de récupération de substances possédant une VLEP-8h et/ou une VLEP-CT

Niveau de charge équivalent	Essais à réaliser pour une substance avec une VLEP-8h uniquement	Essais à réaliser pour une substance avec une VLEP-CT uniquement	Essais à réaliser pour une substance avec une VLEP-8h et une VLEP-CT	
			Si VLEP-CT = 2 VLEP-8h	Si VLEP-CT = 5 VLEP-8h
[Quantité de substance doper sur les tubes = niveau de VLEP testé * durée * débit Exemple pour VLEP-8h = 0,5 mg/m ³ ou VLEP-CT seule = 0,5 mg/m ³ ; durée 15 min, ou 8 h, débit 40 mL/min]				
1/10 VLEP-CT		X (0,03 µg)	X (0,06 µg)	X (0,15 µg)
1/2 VLEP-CT		X (0,15 µg)		
VLEP-CT		X (0,30 µg)		
1/10 VLEP-8h	X (0,96 µg)		X (0,96 µg)	X (0,96 µg)
2 VLEP-CT		X (0,60 µg)	X (1,20 µg)	X (3 µg)
1/2 VLEP-8h	X (4,80 µg)			
VLEP-8h	X (9,60 µg)			
2 VLEP-8h	X (19,20 µg)		X (19,20 µg)	X (19,20 µg)

- ◆ Analyser les tubes par désorption thermique (quantité dosée = q_T).
- ◆ Calculer, pour chaque niveau de charge (1/10 VLEP-8h, 1/2 VLEP-8h, VLEP-8h et 2 VLEP-8h)
 - le rendement de récupération moyen sur les 6 valeurs K_{Ti} : $\overline{K_T}$ (%);
 - l'écart-type sur les 6 valeurs K_{Ti} ;
 - le coefficient de variation CV sur les 6 valeurs K_{Ti} : $\frac{\sigma}{K_T} \times 100$ (%)

La récupération est considérée comme complète si, pour chaque niveau de charge, le rendement K_T est supérieur ou égal à 95%, avec CV \leq 10% [3]

Aucune correction n'est alors exigée sur le calcul des concentrations.

Si $K_T > 95\%$ est impossible à obtenir pour l'un des niveaux de concentration, une correction peut être effectuée sur les résultats d'analyse en introduisant K_T (validé pour le niveau de concentration) dans le calcul des concentrations.

Si $K_T < 75\%$, le support de prélèvement ne convient pas.

CONSERVATION APRES PRELEVEMENT

Cet essai permet de vérifier l'absence de perte significative de substance (au regard de l'incertitude attendue sur les résultats des mesures dans les conditions de l'analyse) lorsque les dispositifs de prélèvement sont restés 7 jours à température ambiante puis stockés 3 semaines à 4°C avant d'être analysés.

Essai à réaliser pour 2 niveaux de concentration (1/10 VLEP, 2 VLEP) et sur 18 échantillons par niveau de concentration : Dix-huit tubes de prélèvement sont dopés à l'aide de la substance pure, ou diluée dans un solvant approprié, entraînée sur le support de collecte par pompage d'air pendant 30 min au minimum, et au débit préconisé pour le type de VLEP, pour s'assurer d'un rendement de dopage de 100%.

Sur les dix-huit dispositifs dopés par niveau de charge, douze sont alors stockés à température ambiante pendant 7 jours dans des conditions pouvant être adaptées aux besoins du laboratoire et six tubes sont analysés le jour même. Au bout de 7 jours, six des douze tubes stockés sont analysés et les six autres sont stockés 3 semaines à 4°C avant d'être analysés.

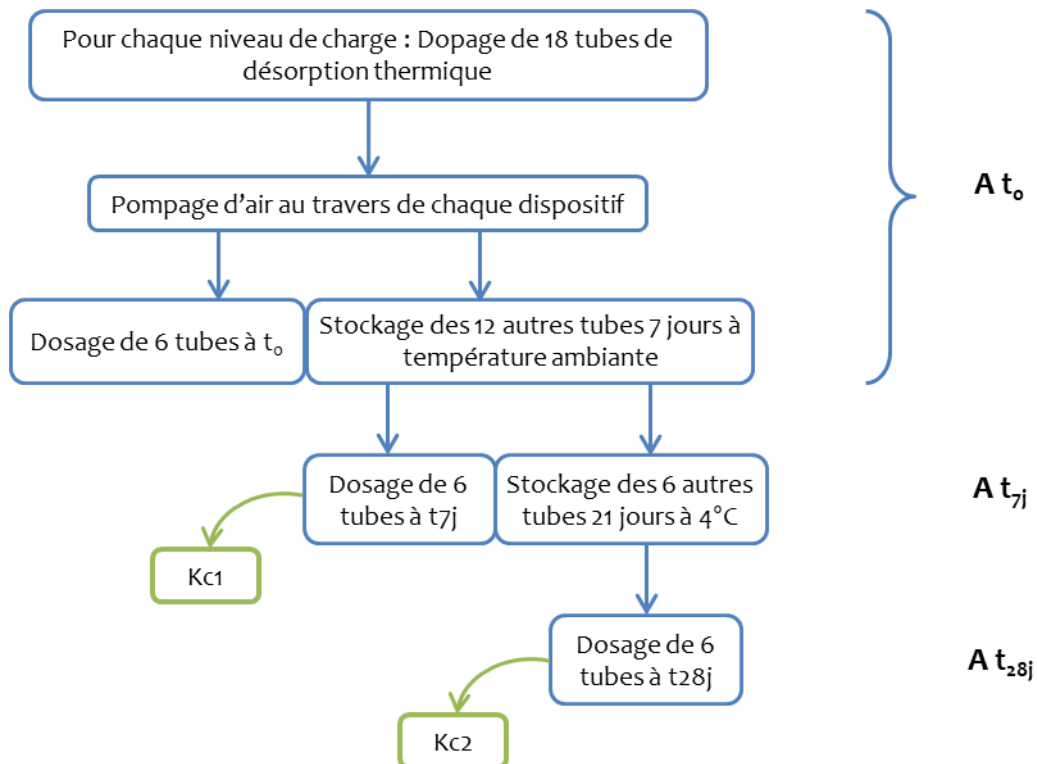


Figure 9 : Essai à réaliser pour tester la conservation de la substance sur les tubes

Le rendement de conservation est calculé de la manière suivante :

$$K_{Ci} = \frac{q_{txi}}{q_{t0}} \times 100 (\%)$$

Avec :

q_{tx} : quantité de substance dosée à $t_0 + x$ jours ;

q_{t0} : quantité de substance calculée pour t_0 ($q \times K_{t0}$) ;

q : quantité entraînée sur le support de collecte.

- ▶ Si $K_{C1} \geq 90\%$, procéder à la suite de l'essai ;
- ▶ Si $K_{C2} \geq 90\%$: la récupération est satisfaisante, aucune correction des résultats de dosage n'est nécessaire ;
- ▶ Si $K_{C2} < 90\%$ (mais $> 75\%$) : préconiser une analyse des tubes de désorption thermique prélevés dans un délai de 7 jours maximum ;
- ▶ Si $K_{C1} < 90\%$, refaire un test de conservation à 4 °C à partir du 1^{er} jour
- ▶ Si $K_{C1}(4^\circ) \geq 90\%$, procéder à la suite de l'essai ;
- ▶ Si $K_{C2}(4^\circ) \geq 90\%$: préconiser une conservation des tubes de désorption thermique prélevés à 4 °C (dès le prélèvement) ;
- ▶ Si $K_{C2}(4^\circ) < 90\%$: préconiser une conservation des tubes de désorption thermique prélevés à 4 °C (dès le prélèvement) et une désorption dans un délai de 7 jours maximum ;
- ▶ Si $K_{C1}(4^\circ) < 90\%$, revoir le choix de l'adsorbant du tube de désorption thermique.

DOMAINE D'APPLICATION DE LA METHODE

Lorsque les essais précédents ont été réalisés et les données obtenues jugées conformes aux exigences des normes NF EN ISO 16017-1 et NF EN 1076, la méthode est proposée pour des quantités dosées sur le tube de désorption thermique correspondant à un domaine de concentrations compris entre 1/10 VLEP et 2 VLEP, pour un prélèvement maximum de 8 h au débit préconisé, sauf exceptions justifiées. Pour les substances pour lesquelles aucune VLEP n'a été établie, le domaine d'application de la méthode sera établi en fonction de la gamme des concentrations choisies pour les tests de validation (par exemple, entre 10 et 200 fois la limite de quantification LQa).

CALCUL D'INCERTITUDES

L'utilisateur de la méthode, en connaissance des paramètres influents, devra effectuer la détermination de l'incertitude sur ses propres résultats dans les conditions réelles de son intervention.

Cette estimation comprendra par exemple :

- ◆ **pour le prélèvement**, les incertitudes associées au volume d'air prélevé (mesure et stabilité du débit de la pompe, durée du prélèvement), à la conservation de l'échantillon, au transport de l'échantillon ;
- ◆ **pour l'analyse**, les incertitudes associées au taux de récupération, à la variabilité de la méthode et à l'étalonnage.

L'incertitude de mesure peut être déterminée selon la norme NF EN 1076 (partie 8.4) [3]. L'incertitude globale devra respecter les exigences données dans la norme NF EN 482 [4].

NOTE : Un exemple de détermination est également fourni dans la norme NF EN 14662-2 [10].

BIBLIOGRAPHIE

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

[2] Norme NF EN ISO 16017-2 : Octobre 2003. Echantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire. Partie 2 : échantillonnage par diffusion.

[3] NF EN ISO 22065 : Novembre 2020. Air des lieux de travail — Gaz et vapeurs — Exigences pour l'évaluation des procédures de mesure à l'aide de dispositifs de prélèvement par pompage.

[4] NF EN 482 : Juillet 2012. Exposition sur les lieux de travail. Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques.

[5] Norme NF EN ISO 13137 : Décembre 2013. Atmosphère des lieux de travail – Pompes pour l'échantillonnage individuel des agents chimiques et biologiques – Exigences et méthodes d'essai.

[6] SUPELCO : Technical support : a tool for selecting an adsorbent for thermal desorption applications : <http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/Supelco/objects/11400/11342.pdf>

[7] LHUILLIER F., MOULUT O., PROTOIS J.C., INRS, Cahier de notes documentaires, ND 2126-179-00 : Nouveaux supports pour le prélèvement de polluants atmosphériques : <http://www.inrs.fr>

[8] Perkin Elmer, Thermal desorption Data Sheet No.17, Packing, Conditioning and Storing Thermal Desorption Sample Tubes

[9] HARPER M. Evaluation of solid sorbent sampling methods by breakthrough volume studies. Ann. Occup. Hyg., 1993, 37(1), pp. 65-88.

[10] Norme NF EN 14662-2 : Décembre 2005. Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène.

AUTEURS

Marianne GUILLEMOT

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

HISTORIQUE

Version	Date	Modifications
1	Octobre 2022	Création de la fiche