

DÉTERMINATION DE SOLVANTS DANS L'AIR, ÉCHANTILLONNÉS SUR TUBE DE CHARBON ET DOSÉS PAR CHROMATOGRAPHIE PHASE GAZEUSE SPECTROMÉTRIE DE MASSE (CG-SM)

Simon Aubin^a, Lucie René^a et Zélie Fortin^a

^a Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail

L'échantillonnage actif préconisé pour l'évaluation de concentrations de solvants dans l'air en milieu de travail n'a pas beaucoup changé depuis plusieurs années. En ce sens, l'échantillonnage avec tubes de charbon et l'analyse sur chromatographie phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme (CG-DIF) constitue une méthode fiable en terme de résultats d'analyses et robuste au point de vue laboratoire. Cependant, la complexité des mélanges de solvants rencontrés et la déficience parfois observée au niveau de la documentation disponible sur le site de travail font que la méthode de dosage au laboratoire peut souffrir d'un manque de spécificité, rendant ainsi possible une mauvaise interprétation des résultats. Une méthode de dosage d'une quarantaine de solvants par CG-SM en simultanée a été développée et validée au laboratoire de l'IRSST. L'utilisation de la spectrométrie de masse (SM) permet de confirmer avec un degré de confiance beaucoup plus grand que le DIF la structure moléculaire de composés analysés. Cette méthode assure les mêmes seuils de détection que la méthode CG-DIF (mêmes valeurs minimales rapportées) tout en procurant la possibilité de quantifier ou au minimum identifier sur le champ des substances dont la présence n'était pas suspectée sur le terrain. Cette méthode permet aussi une meilleure productivité du laboratoire et simplifie le traitement des analyses à effectuer en délai urgent.

Introduction

L'utilisation des substances organiques volatils de type solvant est depuis longtemps répandue en milieu de travail de par leurs propriétés chimiques et physiques intéressantes et applicables à une multitude de procédés industriels. Comme leur nom l'indique, leur capacité à solubiliser autres substances et matériaux d'intérêt et/ou à s'évaporer rapidement en font des substances de choix à utiliser dans toutes sortes d'applications au travail. Cependant, leur volatilité fait en sorte que ces substances, souvent toxiques, se retrouvent dans l'air à des concentrations pouvant être problématiques pour le travailleur. Depuis plus de 25 ans, la technique d'échantillonnage préconisée par les spécialistes en hygiène du travail consiste à utiliser un milieu adsorbant pour capter les substances chimiques lors d'un échantillonnage actif (tube de charbon) ou passif (dosimètre) pour ensuite effectuer l'analyse en laboratoire par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (CG-DIF).

Cette méthode fiable et robuste a fait ses preuves autant sur le terrain qu'au laboratoire. Cependant, la complexité des mélanges de solvants rencontrés et la

déficience parfois observée au niveau de la documentation disponible sur le site de travail font que la méthode de dosage au laboratoire peut souffrir d'un manque de spécificité, rendant ainsi possible une mauvaise interprétation des résultats. En effet, le principe de fonctionnement du détecteur à ionisation de flamme (DIF) permet d'identifier les différents composés présents dans l'échantillon d'une manière indirecte seulement, ne se fiant pratiquement qu'au temps de rétention chromatographique. De plus, ce mode de détection rend l'analyse plus vulnérable aux interférences chromatographiques ainsi qu'aux composés dont la présence n'était pas suspectée dans le milieu échantillonné.

L'objectif de ce développement de méthode était d'utiliser la spécificité de la spectrométrie de masse pour améliorer l'identification des solvants échantillonnés en milieu de travail et de rendre l'analyse de laboratoire plus robuste pour un grand nombre de composés sur un tube de charbon actif.

Méthodologie

L'échantillonnage s'effectue sur tube de charbon actif (2 sections : 100 mg / 50 mg) tel que spécifié dans le guide d'échantillonnage des contaminants de l'air de l'IRSST [1] pour les composés présentés au **Tableau 1**.

Le traitement de l'échantillon constitue en une désorption effectuée à l'aide de disulfure de carbone auquel a été ajouté 4 étalons internes utilisés pour la quantification. Le volume de désorption est de 1 mL et les deux sections du tube sont analysées séparément. Après 30 minutes d'agitation, l'extrait est prêt à être injecté dans le chromatographe.

Un chromatographe phase gazeuse Agilent modèle 6890N couplé à un spectromètre de masse Agilent modèle 5975 muni d'un autoéchantillonneur Agilent modèle 7683B ont été utilisés pour le développement de cette méthode. Les paramètres instrumentaux du CG-MS étaient les suivants :

Volume d'injection :	0,2 µL
Temp. Injecteur :	220°C
Ratio split :	1/40
Pression tête colonne :	27.5 psi
Gaz vecteur :	hydrogène
Colonne chromato. :	HP-1, 15 m, d.i. 0,1 mm, film 0,1 µm
Programme four :	40°C, 2 min, 10°C/min, 80°C, 2 min.
Spectromètre de masse :	balayage de 30 à 300 amu

Le principe d'échantillonnage par charbon actif, qu'il soit actif ou passif, est depuis longtemps validé dans la littérature scientifique alors seul l'aspect analytique en laboratoire a été validé. Pour se faire, l'approche utilisée était des solutions en équilibre de phase, c'est-à-dire que les composés chimiques visés étaient mis en solution à diverses concentrations dans le disulfure de carbone contenant les étalons internes et mis en contact avec du charbon actif, représentant le contenu d'un tube d'échantillonnage afin de bien valider tous les aspects de précision et d'exactitude de la méthode analytique [2]. Les composés chimiques pour lesquels la méthode a été validée sont présentés au **Tableau 1**.

Tableau 1. Composés analysés par la méthode CG-SM

Composés	No. CAS
Acétate d'amyle normal	628-63-7
Acétate de butyle normal	123-86-4
Acétate de butyle secondaire	105-46-4
Acétate de méthyle	79-20-9
Acétate de propyle normal	109-60-4
Acétate d'éthyle	141-78-6
Acétate d'isobutyle	110-19-0
Acétate d'isopropyle	108-21-4
Acétone	67-64-1
Alcool butylique normal	71-36-3
Alcool éthylique	64-17-5
Alcool isobutylique	78-83-1
Alcool isopropylique	67-63-0
Benzène	71-43-2
Carbone, tétrachlorure de	56-23-5
Chloroforme	67-66-3
Chlorure de méthylène	75-09-02
Cumène	98-82-8
Cyclohexane	110-82-7
Diisobutylcétone	108-83-8
Dioxane	123-91-1
Éther diéthylique	60-29-7
Éthylbenzène	100-41-4
Heptane normal	142-82-5
Hexane normal	110-54-3
Méthyléthylcétone	78-93-3
Méthylisobutylcétone	108-10-1
Méthyl n-amylcétone	110-43-0
Méthylpropylcétone	1107-87-9
Méthylchloroforme	71-55-6
Méthylcyclohexane	108-87-9
Nonane	111-84-2
Octane	111-65-9
Pentane normal	109-66-0
Perchloroéthylène	127-18-4
Styrène (monomère)	100-42-5
Tétrahydrofurane	109-99-9
Toluène	108-88-3
Trichloroéthylène	79-01-6
Triméthylbenzènes	25551-13-7
Xylènes (isomères o, m, p)	1330-20-7

Résultats

La méthode analytique développée s'avère être adéquate pour l'analyse simultanée de tous les composés présentés au **Tableau 1**. Les seuils de détection, et par conséquent les valeurs minimales rapportées, sont dans tous les cas égaux ou inférieurs à ceux en vigueur depuis plusieurs années par CG-DIF au laboratoire de l'IRSST[1]. Les données statistiques nécessaires à la validation de la méthode et couvrant les aspects de précision et d'exactitude ont toutes été évaluées et respectent les critères établis.

Le développement de la méthode a cependant dû faire l'objet de quelques compromis. On notera que l'analyse quantitative de mélange d'hydrocarbures (e.g. naphtas ou solvant standard) ainsi que celle de l'alcool propylique normal et de l'acétate d'éthylglycol, est impossible à réaliser.

Le spectromètre de masse fonctionnant en mode balayage permet l'identification des composés avec un degré de confiance de beaucoup supérieur au DIF tout en étant rarement sujet aux interférences chromatographiques. De plus, lorsqu'un ou des composés inattendus par le demandeur du service analytique sont présents dans l'échantillon, ils peuvent être quantifiés sur le champ s'ils font partie de la liste du **Tableau 1** ou encore probablement identifiés par le spectromètre de masse sans ce que cela nécessite une analyse supplémentaire.

Conclusion

Le dosage par CG-SM d'une quarantaine de solvants simultanément dans l'air en milieu de travail a été validé en laboratoire. En plus d'apporter une plus grande spécificité et par conséquent une identification plus fiable des composés analysés, la détection par spectrométrie de masse permet d'analyser un plus grand nombre de composés sur le même tube de charbon. Un éventail plus large d'échantillons peut donc être regroupé dans les séquences d'analyses d'où un gain notable de productivité est observé au laboratoire. Pour cette même raison, les analyses demandées en délai ur-

gent (pour retrait préventif par exemple) pourront être plus facilement insérées dans les séquences d'analyses déjà en cours.

L'implantation de cette méthode au Services et expertises de laboratoire de l'IRSST est présentement en cours pour les tubes de charbon. Dans un avenir rapproché, la majorité des solvants pouvant être prélevés dans l'air par le dosimètre passif 3M[®] [3] pourront être dosé par CG-SM..

Références

- [1] IRSST, Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air en milieu de travail, 8^e édition, 2005.
- [2] IRSST, Manuel qualité du laboratoire d'analyses de l'IRSST, Instruction de travail I-G-020, 2007.
- [3] <http://www.irsst.qc.ca/files/documents/PubIRSST/guide3M.pdf>