

## Article original

# Analyse des composés organiques volatiles dans l'air ambiant par couplage espace de tête – chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse après désorption chimique

## *Analysis of volatile organic compounds in ambient air using head space – gas chromatography / mass spectrometry after chemical desorption*

Vincent Cirimele\*, Matthieu Etter, Marion Villain, Pascal Kintz

Laboratoire ChemTox, Parc d'Innovation, 3 rue Grüniger, 67400 Illkirch Graffenstaden, France

**Résumé** – L'objectif de ce travail a consisté à mettre en place une méthode pour la détection et la quantification simultanée de 50 composés organiques volatiles (COVs) dans des prélèvements d'air. À l'aide de pompes calibrées, le prélèvement est réalisé par aspiration de l'air ambiant à travers des tubes de charbon actif. Le charbon actif ayant servi à piéger les COVs est récupéré pour être extrait par du disulfure de carbone, en présence de benzène- $d_6$  utilisé en tant qu'étalon interne. Après dilution du solvant avec de l'eau, 5 mL sont introduits dans un flacon serti pour volatilisation par chauffage 20 min à 90 °C et sous pression d'hélium. Un aliquot de phase vapeur est prélevé et injecté dans un système GC/MS. La séparation chromatographique des COVs est réalisée sur colonne capillaire de polyéthylène glycol (Optima-WAX, 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) à l'aide d'une rampe de température allant de 35 à 150 °C à 5 °C/min. Le détecteur est utilisé en mode ionisation par impact électronique à 70 eV pour une acquisition des spectres en mode complet de 35 à 185 uma. Cinquante COVs sont simultanément détectés et quantifiés par la méthode développée et validée, du pentane élué à 1,62 min au naphthalène élué à 21,57 min, en passant par des hydrocarbures aliphatiques, cycliques et aromatiques, des alcools, des esters, des aldéhydes et des cétones. Les limites de quantification déterminées (5 à 25 µg/tube) sont en accord avec les valeurs seuils admises par la législation en vigueur. L'efficacité de la méthode a pu être vérifiée à travers plusieurs applications.

**Mots clés** : COVs, air ambiant, désorption chimique, GC/MS

**Abstract** – The aim of this work was to develop a screening procedure for the detection and quantification of 50 volatile organic compounds (VOC) in ambient air by HS-GC/MS after chemical desorption and its application to the measurement of workplace atmosphere. The air to be analyzed is drawn onto active charcoal cartridges by active and controlled pumping. The cartridges are broken and the charcoal matrix extracted using carbon disulfide in presence of the internal standard (benzene- $d_6$ ). An aliquot of the solvent is diluted in water and introduced in a tube for headspace preparation. Tubes are warmed 20 min at 90 °C, pressurized under helium and an aliquot is injected onto a GC/MS system. Chromatographic separation of VOC is optimized on a polyethylene glycol capillary column (Optima-WAX, 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm) using an oven temperature raising from 35 to 150 °C at 5 °C/min. Detection is achieved on a mass spectrometer operating in electronic impact mode of ionization at 70 eV. Acquisition is realized in full scan mode for masses ranging from 30 to 180 amu. Fifty VOC can be simultaneously detected by the developed and validated method, from pentane eluted at 1.62 min to naphthalene eluted at 21.57 min, including aliphatic, cyclic and aromatic hydrocarbons, alcohols, esters, aldehydes and ketones. Quantification limits are within the range of 5 to 25 µg/tube, which is acceptable in regard to regulated exposure limit values. The suitability of the method was verified through different applications.

**Key words**: VOC analysis, ambient air, solvent desorption, GC/MS

Reçu le 2 septembre 2008, accepté après modifications le 22 septembre 2008  
Publication en ligne le 31 janvier 2009

\* Correspondance : Vincent Cirimele, Tél : + 33 (0)3 90 400 540, Fax : + 33 (0)3 90 400 541, [vcirimele@labochemtox.com](mailto:vcirimele@labochemtox.com)

## 1 Introduction

Les composés organiques volatiles (COVs) sont des molécules qui peuvent contenir des atomes H et C mais aussi d'autres éléments tels que O, N, Cl, F, P, S,... et des métaux et/ou métalloïdes, et qui sont presque totalement à l'état de vapeur dans les conditions normales de température et de pression. Ils comprennent 210 espèces et 23 grandes familles. Ces composés peuvent être d'origine naturelle (terpènes) mais bien souvent ce sont des contaminants principalement issus de l'activité humaine [1]. Les secteurs d'activités les plus fortement émetteurs de COV sont les transports routiers, l'industrie, l'agriculture, et le secteur tertiaire. Les autres polluants atmosphériques pouvant être cités sont les contaminants biologiques (bactéries, pollens, champignons), les contaminants physiques (métaux, particules, poussière, la radioactivité), et les contaminants chimiques dont font partie les COVs avec les gaz (CO, O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, fluorocarbons), les dioxines et les furanes.

La toxicité des COVs est due d'une part à leur toxicité directe, mais également à la formation de composés secondaires. Différents troubles liés aux COVs ont été identifiés, allant d'irritations cutanées et/ou des yeux, jusqu'à des effets cancérigènes et mutagènes en passant par des maux de tête, des troubles cardiaques, digestifs, rénaux, hépatiques et du système nerveux [2]. Les fréquences et délais d'apparition de ces troubles varient en fonction de la durée d'exposition, du type de polluant, de la sensibilité du sujet et de nombreux facteurs plus ou moins identifiés.

En France, si la réglementation est inexistante à ce jour pour l'air intérieur (bureaux, appartements), des valeurs guides sont recommandées par l'OMS en ce qui concerne l'air atmosphérique [2]. De même pour la qualité de l'air au poste de travail, des valeurs limites et moyennes d'exposition sont recommandées par l'INRS (Institut National de Recherche et de Santé pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles) selon la base de données Métropol [3].

Afin de compléter les investigations toxicologiques classiquement réalisées sur échantillons biologiques, l'analyse d'air en poste de travail est apparue comme un paramètre complémentaire et essentiel à la surveillance biologique ou *biomonitoring* afin de mieux évaluer le degré d'exposition professionnelle des salariés. À cette fin, une méthode de détection et dosage simultanés de 50 COVs à partir de prélèvements d'air a été mise en place et validée pour répondre aux demandes des services de médecine du travail.

## 2 Matériels et méthodes

### 2.1 Produits chimiques

Les étalons de COVs ont été fournis par LGC Promochem (Molsheim, France) et Sigma (St Quentin Fallavier, France) et préparés en solution méthanolique. Le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) a été acquis chez LGC Promochem.

Les tubes de charbon actif proviennent de chez Arelco (Fontenay-sous-Bois). Ils sont composés de deux zones contenant 400 et 200 mg de charbon actif, une première partie (400 mg) utilisée pour le prélèvement, la seconde (200 mg) utilisée comme témoin du bon déroulement du prélèvement.

### 2.2 Prélèvement

À l'aide de pompes calibrées, le prélèvement est réalisé par aspiration contrôlée (en durée et en débit) de l'air ambiant à travers des tubes de charbon actif préalablement ouverts [3,4]. Les tubes sont alors rebouchés et conservés au réfrigérateur à +4 °C et à l'abri de toute source de solvant jusqu'à l'analyse.

### 2.3 Procédure analytique

Dans un local exempt de tout solvant organique, le charbon actif ayant servi à piéger les COVs (zone 1 composée de 400 mg de charbon actif) est récupéré pour être extrait par du CS<sub>2</sub>, 1 heure sous agitation horizontale à 95 cycles/min, en présence de 5 µg de benzène-d<sub>6</sub> utilisé en tant qu'étalon interne. Après dilution au dixième du solvant avec de l'eau, 5 mL sont introduits dans un flacon serti pour volatilisation (Agilent HS7694E) par chauffage 20 min à 90 °C et sous pression d'hélium (15 psi). Un aliquot de phase vapeur (1 mL) est prélevé dans une boucle chauffée à 100 °C et injecté dans un système GC/MS de chez Agilent (chromatographe 6890N couplé à un détecteur de masse 5973) par l'intermédiaire d'une ligne de transfert chauffée à 115 °C et d'un injecteur à 240 °C. La deuxième partie du tube (zone 2 composée de 200 mg de charbon actif) subit, en parallèle, strictement le même processus analytique.

La séparation chromatographique des COVs est réalisée sur colonne capillaire de polyéthylène glycol (Optima-WAX, 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm, Macherey-Nagel) à l'aide d'une rampe de température allant de 35 à 150 °C à raison de 5 °C/min et d'un débit constant d'hélium de 1,0 mL/min (qualité N60, pureté 99,9999%). Le détecteur est utilisé en mode ionisation par impact électronique à 70 eV pour une acquisition des spectres en mode complet de 35 à 185 uma.

### 2.4 Paramètres de validation

La limite de quantification de la méthode a été approchée comme étant la plus faible concentration de COV déposée sur 400 mg de charbon actif pouvant être quantifiée avec une précision < 30 %.

Pour vérifier la réponse du détecteur, 400 mg de charbon actif préalablement dopé en quantité croissante de COVs (5 à 200 µg) ont été analysés selon le mode opératoire décrit.

La précision de la méthode a été évaluée après dopage de 400 mg de charbon actif avec 100 µg de chaque COV et réalisation de 10 analyses le jour même et 5 analyses 5 jours consécutifs.

Le taux de récupération des COVs a été déterminé par comparaison des aires obtenues après dopage de 400 mg de charbon actif avec 100 µg de chaque COV et analyse selon le mode opératoire décrit, avec les aires obtenues par injection directe des composés.

**Tableau I.** Liste des 50 COVs détectés et quantifiés par la méthode développée, avec temps de rétention, ions d'identification et limites de quantification respectifs.

Composé	Temps de rétention (min)	<i>m/z</i> quantifiants	<i>m/z</i> qualifiants	LQ (µg/tube)
pentane + isopentane	1,62	43	42-41	20
chlorométhane	1,69	50	52-49	5
hexane	1,71	57	86-41	5
heptane	1,89	43	100-71-57-41	25
1,1-dichloroéthane	2,54	61	98-96-63	5
cyclohexane	2,02	84		25
methylcyclohexane	2,12	83	98-55	5
furanne	2,20	68	39	5
acétone	2,34	43	58	5
tétrahydrofuranne	2,68	42	72-41	5
tétrachlorométhane	2,77	117	119-82-47	5
1,1,1-trichloroéthane	2,78	97	119-117-99-61	5
acétate d'éthyle	2,87	43	70-61	5
butanone	3,01	43	72-57	5
dichlorométhane	3,24	49	86-84	5
benzène	3,41	78	52-51	5
benzène-d <sub>6</sub>	3,41	84		5
isopropanol	3,47	45		5
éthanol	3,57	45	46	25
trichloroéthylène	4,11	130	132-95	5
acétonitrile	4,17	41	40-39	5
méthylisobutylcétone	4,44	43	100-58	5
chloroforme	4,56	83	85-47	5
tétrachloroéthylène	4,61	166	168-164	5
toluène	4,90	91	92-65	5
1,2-dichloroéthane	5,38	62	98-49	5
1,4-dioxane	5,44	88	58-43	5
éthylbenzène	6,60	91	106-51	5
<i>p</i> -xylène	6,79	91	106-77	5
<i>m</i> -xylène	6,94	91	106-51	5
1-méthoxy-2-propanol	7,15	45	47	5
butanol	7,54	56	43-41	5
cumène	7,71	105	120-77	5
<i>o</i> -xylène	7,99	91	106-51	5
2-méthoxyéthanol	8,31	45		20
propylbenzène	8,59	91	120-65	5
chlorobenzène	8,70	112	114-77	5
acétate de 1-méthoxy-2-propyle	9,24	43	87-72-58	5
1,2,3-triméthylbenzène	9,51	105	120-91-77	5
styrène	9,85	104	103-51	5
1,2,4-triméthylbenzène	10,46	105	120-91-77	5
cyclohexanone	10,90	55	98-42	5
1,3,5-triméthylbenzène	11,67	105	120-91-77	5
2-butoxyéthanol	14,00	57	87-41	5
1,4-dichlorobenzène	14,59	146	148-111	5
acétate de butoxyéthyle	15,26	57	56-43	5
1,2-dichlorobenzène	15,66	146	148-111	5
1,3,5-trichlorobenzène	16,20	128	182-184	5
1,2,4-trichlorobenzène	19,20	128	182-184	5
naphtalène	21,57	128	127-51	5

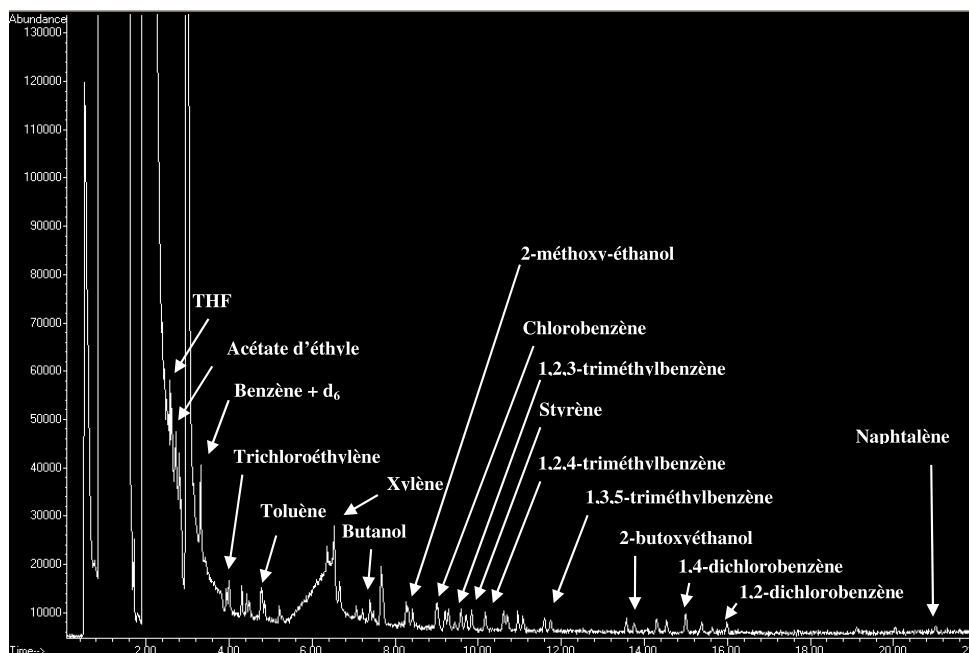
### 3 Résultats et discussion

#### 3.1 Validation de la méthode

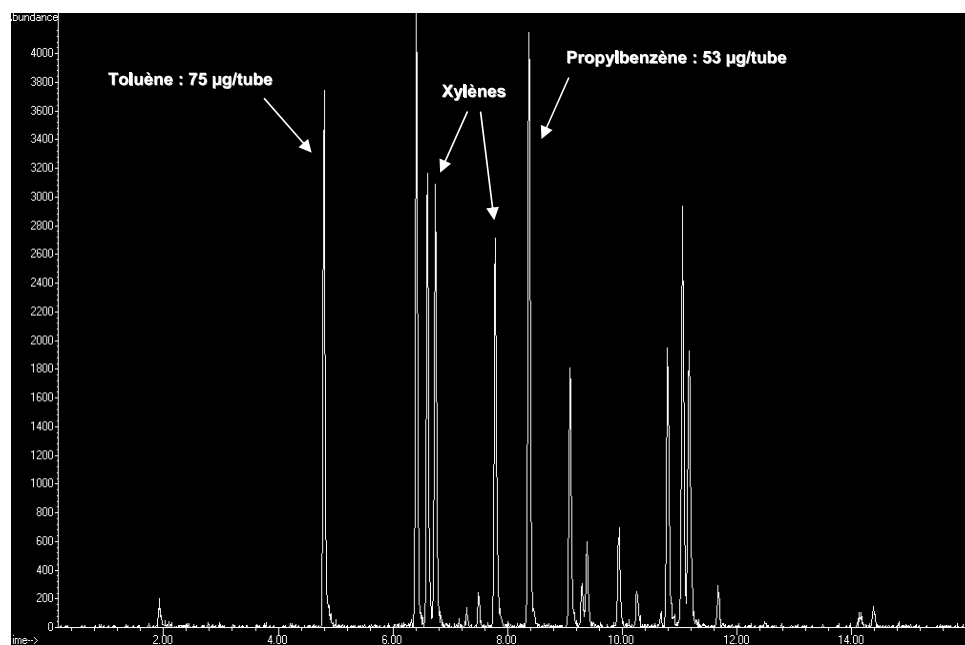
Cinquante COVs sont simultanément détectés et quantifiés par la méthode développée, du pentane élué à 1,62 min au naphtalène élué à 21,57 min, en passant par des hydrocarbures aliphatiques, cycliques et aromatiques (methylcyclohexane,

benzène, heptane, toluène, xylènes, styrène, dichloroéthane, tétrachloroéthylène), des alcools (éthanol, isopropanol), des esters (éthylacétate, méthoxyéthanol), des aldéhydes et des cétones (tableau I). Un tracé ionique classique pour un calibrateur à 5 µg/tube est illustré dans la figure 1.

Les limites de quantification (5 à 25 µg/tube), déterminées avec un coefficient de variation au-delà des 20 % généralement



**Fig. 1.** Chromatogramme ionique en mode spectre complet (35 à 185 uma) pour un calibrateur préparé à la concentration finale de 5 µg/tube (limite de quantification).



**Fig. 2.** Chromatogramme ionique d'un échantillon d'air prélevé dans un atelier industriel.

admis, permettent d'atteindre des niveaux de concentration bien inférieurs aux valeurs limites et moyennes d'exposition (VLE et VME) recommandées par l'INRS [3].

La linéarité de la réponse du détecteur a été vérifiée pour des concentrations variant des limites de quantification de chaque COV à 200 µg/tube. À cette même valeur, leurs taux de récupération sont toujours supérieurs à 80 % avec une reproductibilité inférieure à 30 %.

### 3.2 Validation des résultats d'analyse

La présence d'un COV sera validée uniquement si :

- le résultat quantitatif dans la zone 1 de charbon actif ayant servi au prélèvement est supérieur ou égal à la LQ ; et
- le résultat quantitatif dans la zone 2, dite de contrôle, ne dépasse pas 5 % de valeur enregistrée dans la zone de prélèvement.

**Tableau II.** COVs les plus fréquemment rencontrés lors de l'étude menée dans les ateliers d'une industrie d'incinération (nombre total d'échantillons = 59).

COVs	Concentrations enregistrées ( $\mu\text{g}/\text{tube}$ )
acétone	6-1766
ACN	22-34
benzène	6
butanol	11-43
butanone	10-203
butoxyéthylacétate	18
chloroforme	5-4005
chlorométhane	11
cumène	16
cyclohexane	38-232
éthanol	39-488
acétate d'éthyle	8-475
éthylbenzène	8-59
hexane	5-433
isopropanol	7-1100
méthylcyclohexane	5-50
dichlorométhane	5-2201
MIBK	8-45
pentane	69
propylbenzène	53
THF	11-505
toluène	6-244
tétrachlorométhane	21
tétrachloroéthylène	183
trichloroéthylène	24
styrène	11-82
xylène, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -	5-140
1,2-dichlorobenzène	14
1,2,3-triméthylbenzène	6-82
1,2,4-triméthylbenzène	5-22
1-méthoxy-2-propanol	6-117
1-méthoxy-2-propyl acetate	311-148

Dans ce cas, la valeur rendue sera égale à la somme des résultats de la zone 1 et de la zone 2.

Dans le cas où la détermination dans la zone 2 est supérieure à 5 % de la valeur dans la zone 1, le prélèvement est invalidé pour cause de saturation de la zone de prélèvement.

## 4 Applications

La mise en place de cette méthode en routine pour le dosage des COVs dans l'air a permis de répondre à plusieurs demandes de services de pathologie professionnelle dont 3 exemples d'application sont rapportés ci-dessous.

Une première demande émanant de la médecine du travail en charge d'une société de production de matériel électrique a conduit notre laboratoire au dosage de styrène dans l'air. Les niveaux de concentrations enregistrés variaient de 4,3 à 67,1  $\text{mg}/\text{m}^3$  d'air ambiant. Les valeurs retrouvées étaient toujours inférieures à la VLE admise de 215  $\text{mg}/\text{m}^3$ .

Dans le cadre de la surveillance des salariés d'une industrie de la parfumerie, la recherche d'alcool éthylique dans l'air en poste de travail a révélé des teneurs allant de 4,2 à 227  $\text{mg}/\text{m}^3$ .

**Tableau III.** Prévalence des COVs dans les ateliers d'une industrie d'incinération (nombre total d'échantillons = 59).

COVs	Nombre d'échantillons positifs
dichlorométhane	29
xylène, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -	22
acétone	18
toluène	17
acétate d'éthyle	13
hexane	12
éthanol	10
isopropanol	10
autres COVs	< 10
benzène	1

Les valeurs sont toujours restées très largement en dessous des VME et VLE admissibles de 1900 et 9500  $\text{mg}/\text{m}^3$ , respectivement.

Enfin, la recherche large spectre des 50 COVs détectables par notre méthode appliquée à des ateliers d'une industrie d'incinération a permis de doser dans 95 % des échantillons testés plusieurs COVs avec des concentrations variant de 5 à quelques centaines de  $\mu\text{g}/\text{tube}$  (tableau II). Une prévalence du dichlorométhane, des xylènes (figure 2), de l'acétone, du toluène (figure 2), de l'acétate d'éthyle, de l'hexane, de l'éthanol et de l'isopropanol a pu être notée dans ce domaine d'activité ainsi que la présence de benzène dans un cas (tableau III). À nouveau, les valeurs enregistrées sont restées inférieures aux seuils recommandés et publiés dans la base de données Métropol de l'INRS.

## 5 Conclusions et perspectives

L'analyse d'air pour la surveillance des salariés au poste de travail peut s'avérer complémentaire à la surveillance biologique individuelle.

Dans le domaine de l'analyse de l'air, la désorption chimique, coûteuse en temps technique et nécessitant l'utilisation de solvants toxiques, devrait rapidement être relayée par le couplage en ligne désorption thermique-GC/MS, évitant ainsi toute manipulation de l'échantillon grâce à l'automatisation complète de l'analyse. Cette méthode permet également l'augmentation des cadences analytiques.

## Références

1. Cirimele V. Substances volatiles, dans Kintz P (éditeur). Toxicologie et Pharmacologie Médico-légale. Amsterdam : Elsevier 1998 : 659-683.
2. Air Quality Guidelines for Europe, World Health Organization, Second Edition. WHO Regional Publications: European Series N° 91. 2000.
3. <http://www.inrs.fr/>, site consulté le 1<sup>er</sup> septembre 2008.
4. Norme NF X 43-267 Air des lieux de travail : Prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques.