

# La SBSE utilisée pour l'analyse de l'air

**Stéphane BOUTOU**  
**Laboratoire EXCELL**



# Le laboratoire Excell en bref

Crée en **1992** par **Pascal Chatonnet** (Docteur en Œnologie et Ampélologie) et **Dominique Labadie** (Œnologue) ,  
**le laboratoire Excell est spécialisé en analyses fines de traces et en conseil**, avec 3 filiale en Espagne, au Chili et en Argentine.





# Le laboratoire Excell en bref

## • Spécialités:

- Contaminants secteur agroalimentaire: pesticides, organohalogénés, solvants, phénols volatils, phthalates, édulcorants, mycotoxines, colorants, amines biogènes, HAP, BFR, conservateurs, composés soufrés, crésols, microbiologie, tanins...
- Contrôles physiques: bouchage, emballage (perméabilité, dimension, force d'extraction...)
- Contrôle des matériaux: composition, émissions
- Analyse de l'air (lieu de travail, air intérieur): aldéhydes, COV
- Contact alimentaire: migration globale et migration spécifique (amines aromatiques, bisphénol, monoéthylène glycol ...)
- Expertises juridiques, conseil, audit

## • Secteurs concernés:

- Agroalimentaire (vin, spiritueux, soft drink, fruits et légumes, laiterie...) et industries connexes (tonnellerie, bouchonniers, verrier, emballage, polymère...)
- Industrie pharmaceutique
- Matériaux (peinture, isolant...), architectes, maîtrise d'ouvrage
- Collectivités territoriales, (analyse de l'air), transitaires (containers)

## • Matériels en France:

- 6 GC/MS, 1 GC/MSMS, 1 LC/MSMS, 1 HPLC/DAD/FLD, FTIR, PCR real time, Microscopie, banc d'essais, Chambres d'émissions, µChambres (SPME, LLE, SBSE, SPE, soxhlet, Quechers)

- En rouge, les analyses sous accréditation COFRAC

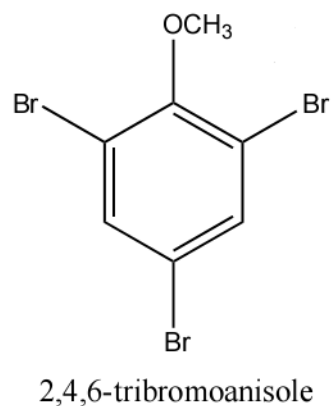
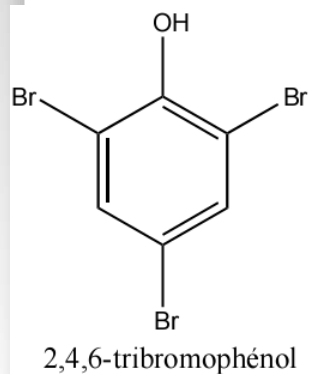


# Problématique

## Problématique initiale:

Fin 2005 – Un client tonnelier du laboratoire voit sa livraison refusée en arrivant en Amérique du Nord alors que le contrôle qualité en amont était conforme.

- Forte odeur de « moisi » sur les barriques (Problématique similaire pour des canettes, produits pharmaceutiques, des matériaux en cuir, en plastique...)



## Contamination durant le transport





# Problématique

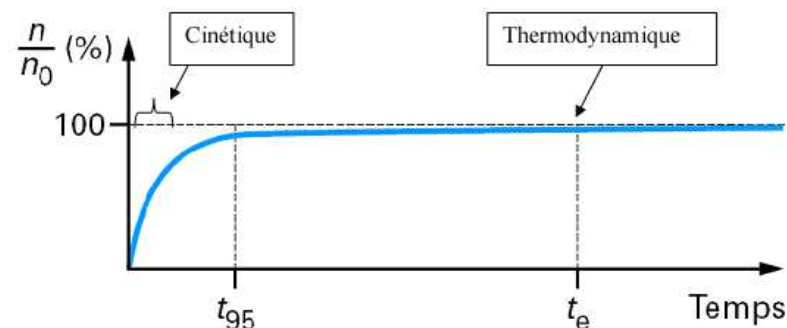
Contrôle des containers maritimes durant le flux, sans immobilisation.

Prélèvement:

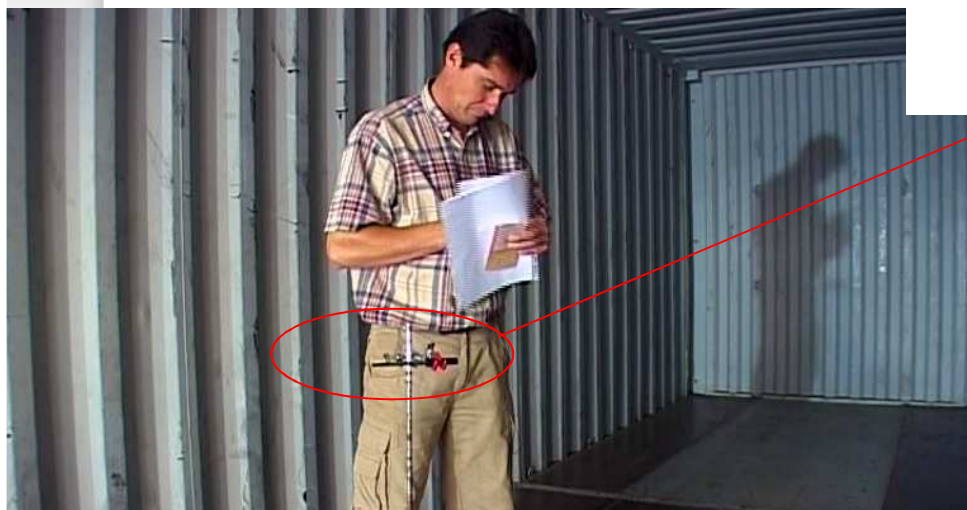
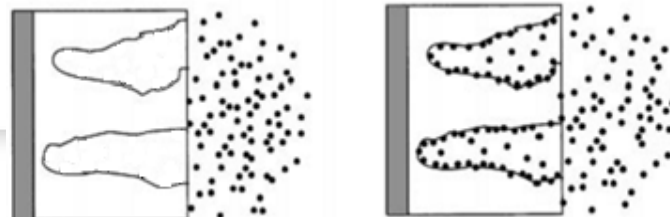
- simple (prélèvement passif),
  - rapide (prélèvement dynamique)
- } → Antagonismes

Choix initial: SPME 15 min de prélèvement  
(PDMS/DVB)

Problème: **extrêmement fragile !**

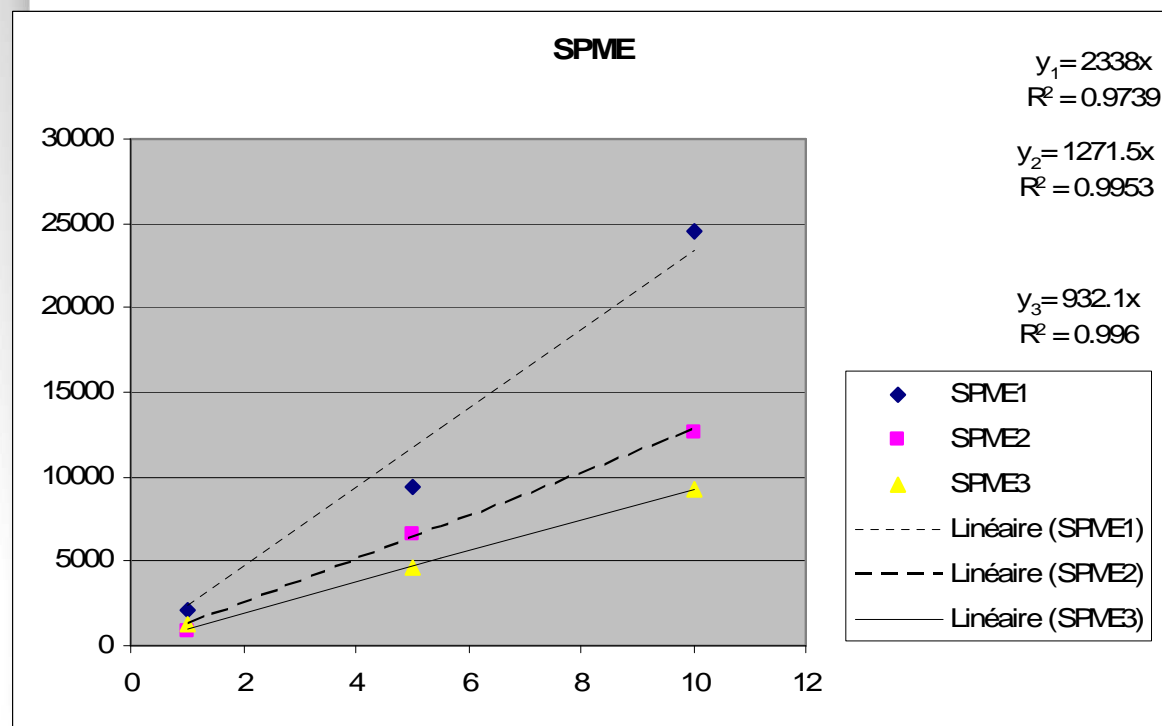


**Fibre PDMS/DVB**  
**Adsorption :**



# Problématique

Calibration de chaque fibre nécessaire à cause de la variabilité de chaque batch de polymère.

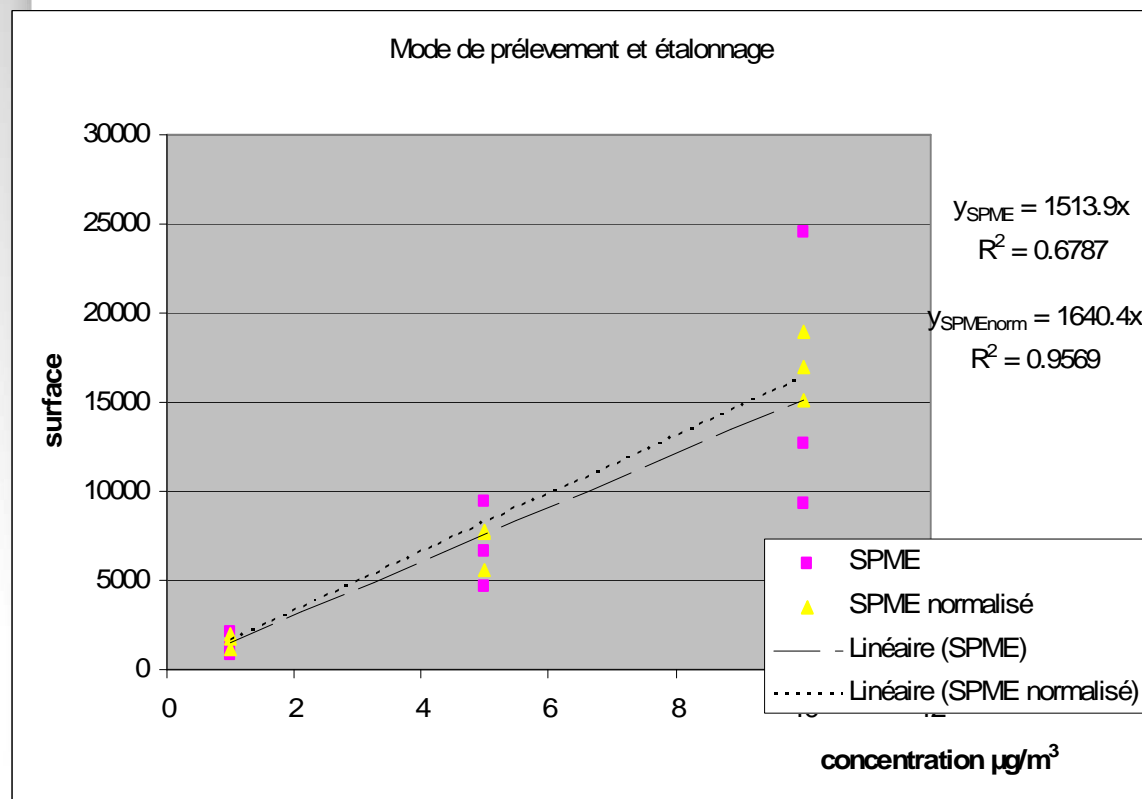


## Calibration du TBA

$r^2 = 0,68$   
pour 3 fibres et 3 niveaux

# Problématique

Méthode proposée: adsorption contrôlée d'étalons internes deutérés sur la fibre juste avant l'injection.



## Calibration du TBA

$$S_{norm} = \frac{S_{mesurée}}{S_{étalon}}$$

$r^2 = 0,68$   
pour 3 fibres et 3 niveaux

**$r^2 = 0,96$**   
**avec normalisation**

# Background

- **Baltussen et al.,** New concepts in sorption based sample preparation for chromatography (2000)
- **Baltussen et al.,** Passive Sorptive Sampling for Indoor Air Monitoring using Polydimethylsiloxane Coated Rods; Pitcon 2001  
Organo-plomb; formaldéhyde (dérivation PFBHA), phtalates, alcanes, solvants
- **Riessbeck et al.,** ORGANOHALOGEN COMPOUNDS – Volume 66 (2004)  
Quantification des PCB dans l'air (exposition de 2 jours à 3 mois).  
→ Résultats en pg/twister



# Méthode Quick Trap Excell

Développement d'un **nouveau système**  
(brevet 07 59164)

**ultra-simplifié** de contrôle des ambiances :

- ✓ **Ouverture**
- ✓ **Exposition**
- ✓ **Fermeture**

Très robuste!

**inpi**  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

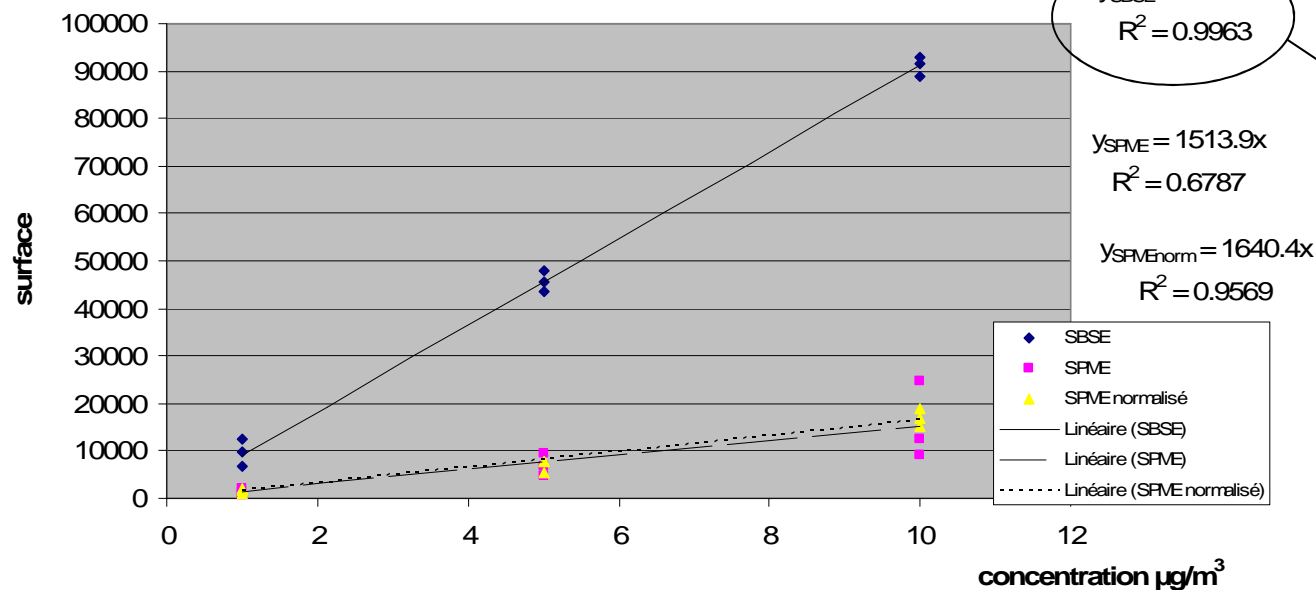


# Choix alternatif: la SBSE

Développement d'un support pour exposer l'intégralité de la surface du Twister



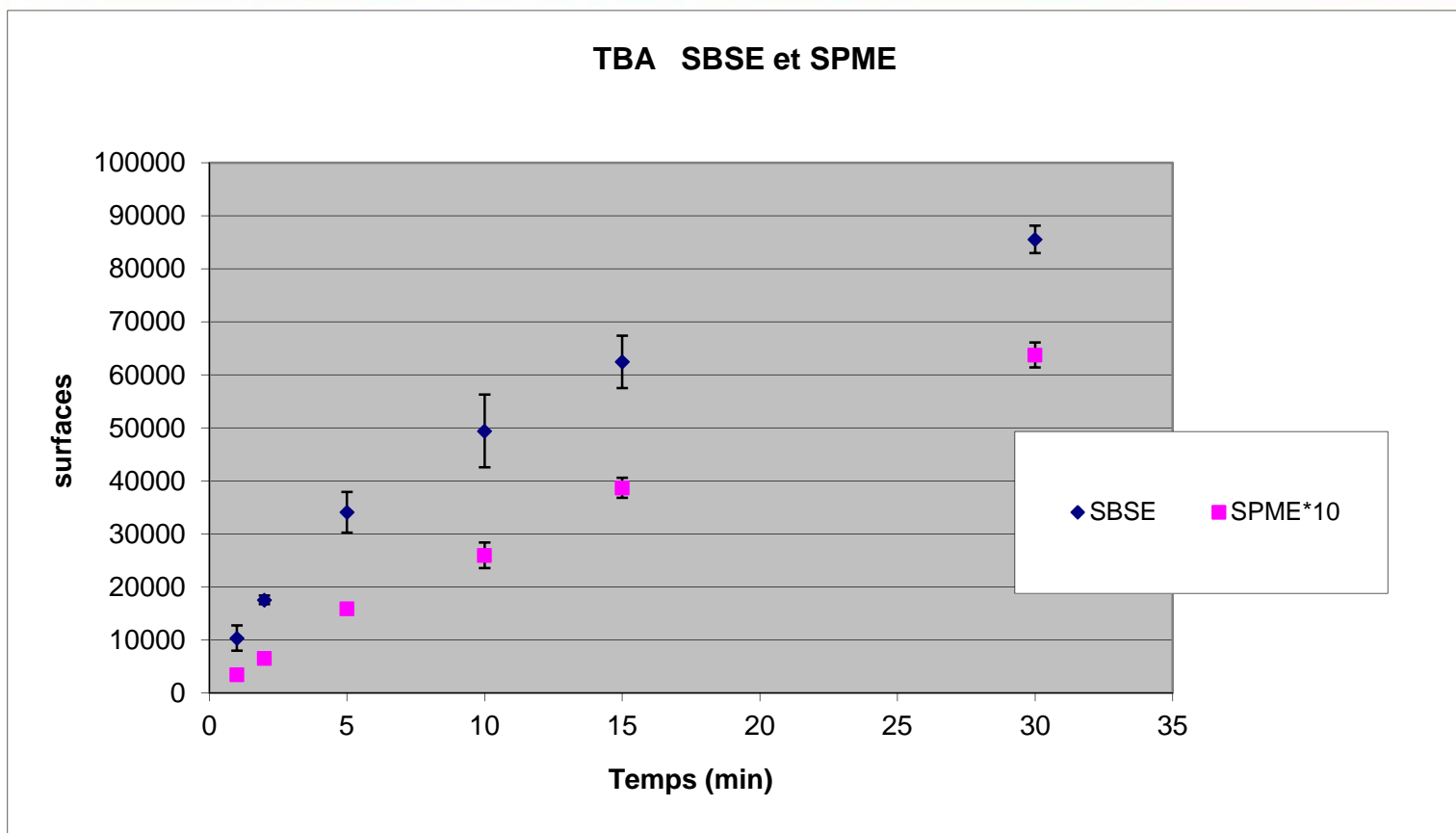
Mode de prélèvement et étalonnage



## Calibration du TBA

**SBSE:  $r^2 = 0,996$**   
sans normalisation

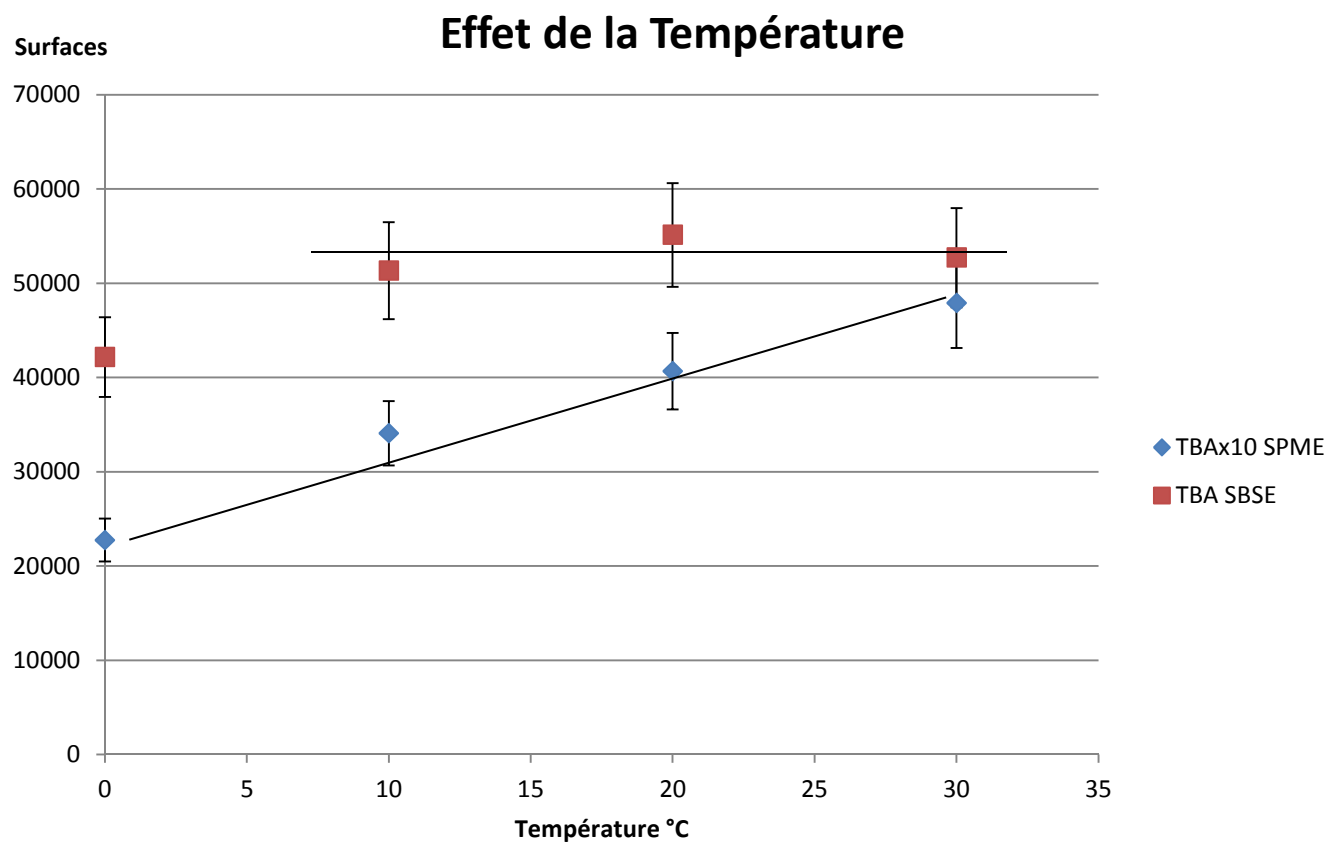
# Temps d'extraction



**Quantification sous contrôle cinétique.**

**Important de maîtriser le temps d'extraction !**

# Effet de la température

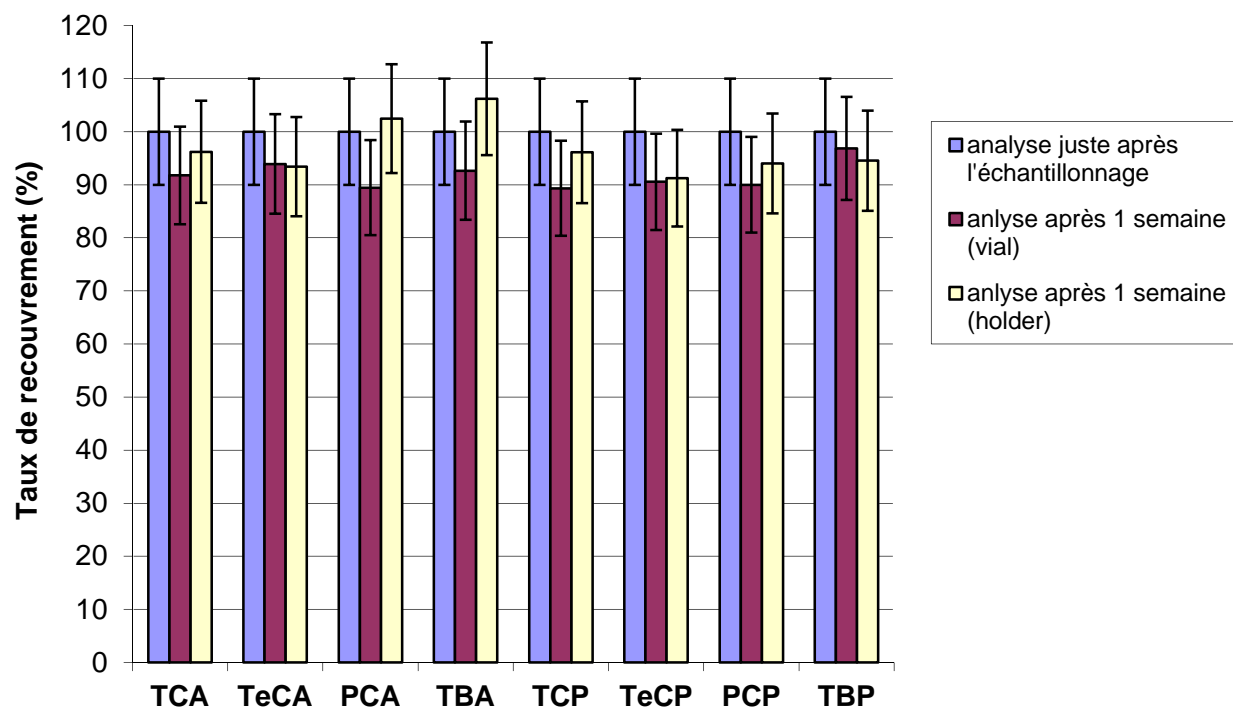


**SBSE: Peu de variation entre 10 et 30°C**

**SPME: Impact notable de la température (calibration en conséquence)**

# Conservation

Effet de la conservation sur le taux d'analyte retrouvé



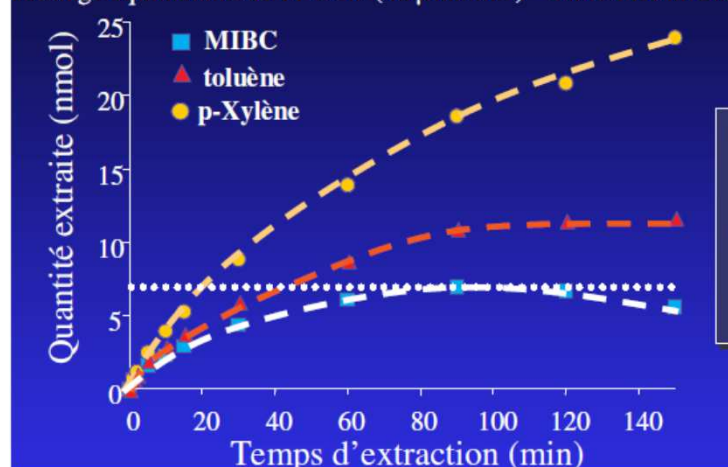
**Faible rétro diffusion après une semaine de stockage à température ambiante (<10%)**



# Phénomène de compétition

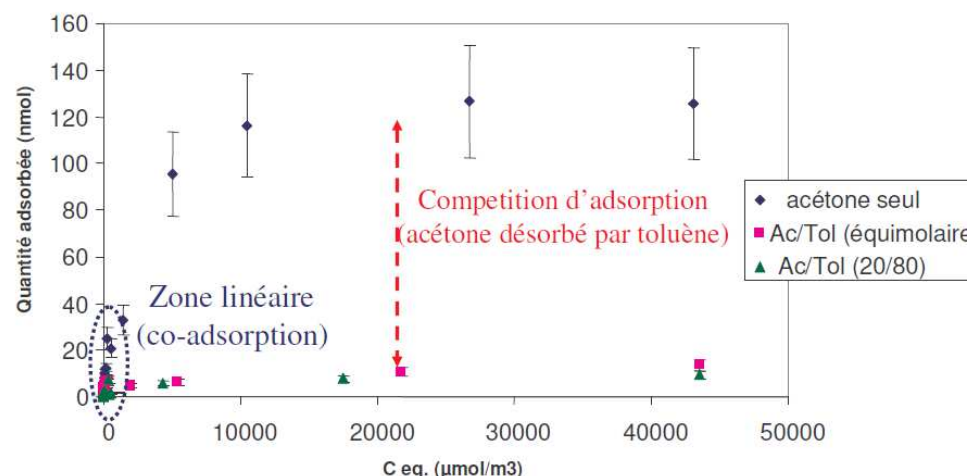
Desauzier et al, La SPME pour l'analyse et l'identification des sources de COV dans l'air intérieur – Eurodeur 2007 - Marseille

Mélange équimolaire de 11 COV ( $40 \mu\text{mol.m}^{-3}$ ) – Fibre PDMS/Carboxen



- ➔ Désorption de COV à faible affinité
- ➔ Quantification par étalonnage externe impossible dans ces conditions

Fibre  
Carboxen/PDMS  
(Adsorption)



➔ **Avantage du PDMS:**

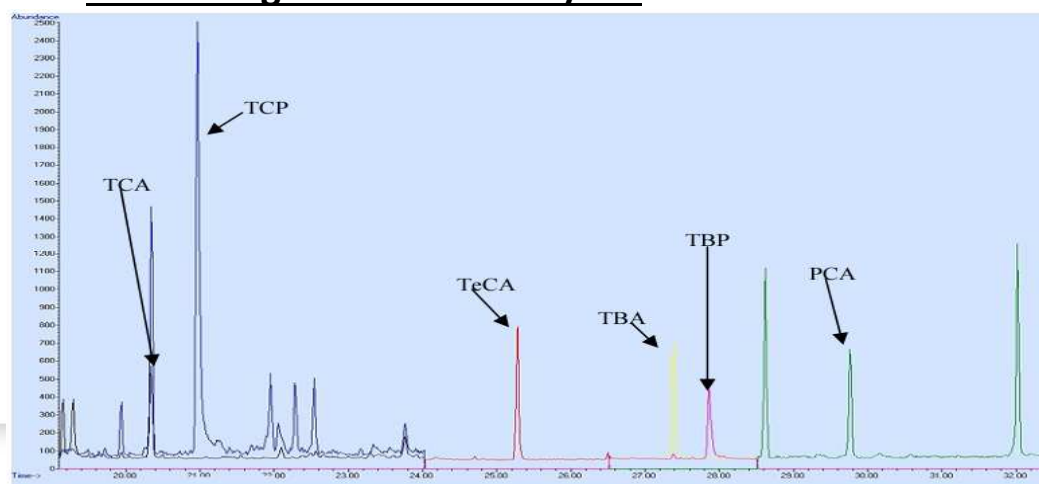
absorption → pas de compétition

Pas (ou très peu) d'impact de l'humidité (fortement hydrophobe)

# Sensibilité

	Méthode bentonite	SPME	SBSE
TBA	1 (référence)	X16000	X5
TCP	1 (référence)	X50	X20

**Chromatogramme SBSE-GC/MS**



SBSE (15 min)	LQ $\mu\text{g}/\text{m}^3$
TCA	0.003
TeCA	0.005
PCA	0.006
TBA	0.003
TCP	0.010
TeCP	0.030
PCP	0.800
TBP	0.015

Méthode SIM

# Conclusion de l'étude initiale

- 30% des containers contaminés par de forte concentration en Anisoles et Phénols mais aussi par du Naphtalène et des Solvants Aromatiques (toluène et xylènes principalement).  
(étude de base portant sur 200 containers sur un parc à Bordeaux)
- Inspection avant utilisation du container pour le transport de matières sensible!
- Alerte début 2013 sur les résidus présents dans les containers et les risques liés aux personnes ouvrant les containers.  
(1 container sur 5 qui arrive en Europe est fortement pollué par des pesticides et des solvants – enquête [Le Monde.fr](http://Le Monde.fr) du 02.01.2013)





# Méthode Quick Trap Excell

## Utilisation pour le contrôle des caves et lieux de vinification



Pour l'expertise des caves et des lieux de vinification, nous réalisons un prélèvement de l'air de 4 heures permettant:

- De quantifier plus finement encore les Haloanisoles et Halophénols.
- De rechercher d'autres contaminants de ce type d'ambiance (phénols volatils, géosmine, isobornéol, 2-méthylisobornéol, bornéol, fenchone, fenchol...) typique d'une activité microbienne ou fongique.

# Méthode Quick Trap Excell

Cave de vieillissement avec une problématique Halophénols (précurseur) et évaporation importante (niveau d'humidité faible) mais, pas de problème avec les Haloanisoles (produits de dégradation mal odorant)! Pas de travaux depuis 10 ans.

SBSE 4heures	Année 2007 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Année 2008 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Hr %	50%	90%
TeCA	0.001	0.06
PCA	0.005	0.11
TeCP	0.8	0.7
PCP	2.2	2.1
Isobornéol	0.12	1.1

Augmentation du risque de pollution des produits sensibles.

Conclusion:  
arrêt de l'humidification  
ou(et) élimination des  
sources polluantes.

Niveau résiduel: Essences de bois présentes dans le local

Augmentation dû à une prolifération de la flore fongique





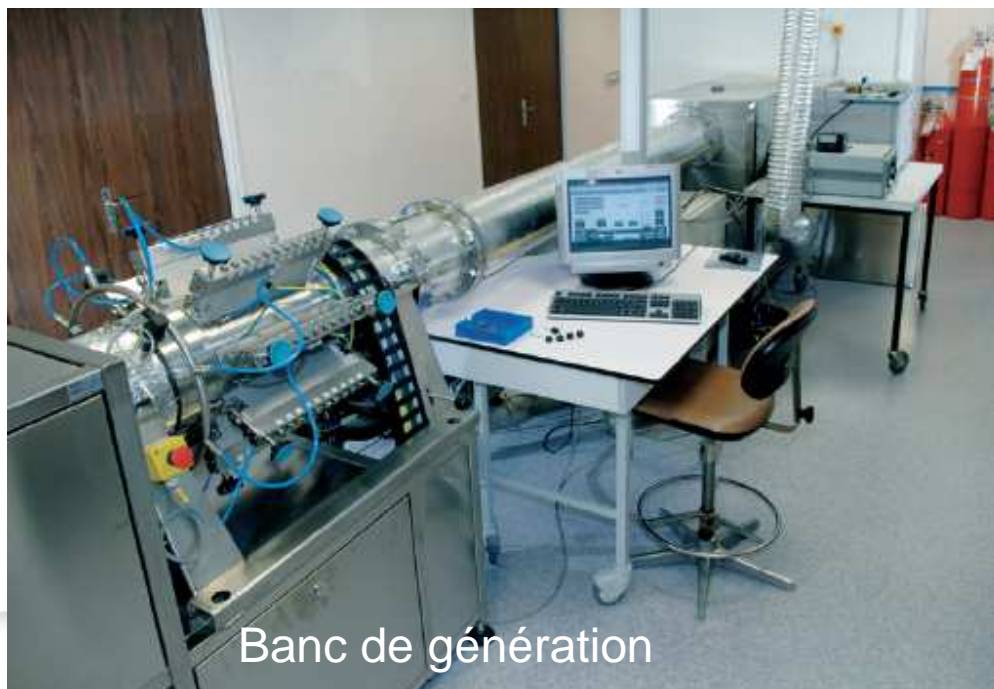
# Validation Quick Trap Excell

- **Validation du système Quick Trap Excell par l'INRS en 2009**

**INRS:** Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles

→ Référence Française pour l'analyse de l'air des lieux de travail, système validé de génération d'atmosphères polluées.

(VALIDATION D'UN BANC DE GÉNÉRATION D'ATMOSPHÈRE POUR LA RÉALISATION D'ÉCHANTILLONS D'UN ESSAI INTER-LABORATOIRES – INRS ND2279 Eddy Langlois 2007)



# Validation Quick Trap Excell

## Système validé

Génération 1 3 répétitions	Benzène $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Toluène $\mu\text{g}/\text{m}^3$	m+p Xylènes $\mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>INRS</b> Tube SKC NF X43 267	28 (théorique)	3520 +/-180	470 +/-24
<b>Quick trap</b> <b>EXCELL</b>	20 +/-10% (-29%)	4062 +/-10% (+15%)	487 +/-10% (+4%)

Génération 2 3 répétitions	Benzène $\text{mg}/\text{m}^3$	Toluène $\text{mg}/\text{m}^3$	m+p Xylènes $\text{mg}/\text{m}^3$
<b>INRS</b> Tube SKC NF X43 267	15,8 +/-0,8	36,0 +/-1,8	46,8 +/-0,23
<b>Quick trap</b> <b>EXCELL</b>	8,8 +/-10% (-45%)	13,8 +/-10% (-61%)	6.8 +/-10% (-88%)

## Résultats Quick Trap (en aveugle)

n = 3 répétitions

Gamme proposée: de 0.010 à 50  $\text{mg}/\text{m}^3$

### Conditions

T: 20+/-1 °C P: 760+/-5 mmHg

V: 0.5 m/s

Hr: 50+/-5 %

13 j de stockage à 4°C des twisters avant analyse

15 min d'exposition

### Méthode GC en Spitless, Masse en SCAN

Régression:  $y=a.x$  4 niveaux de 2 à 2000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$r^2$  Benzène=0.997;  $r^2$  toluène=0.995;  $r^2$  xylènes=0.999

Attention aux valeurs cibles!

Saturation du spectromètre de masse.

# Sensibilité Quick Trap Excell

SBSE 15 min	LQ $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Benzène	1.0
Toluène	1.0
Éthylbenzène	0.5
m+p-Xylènes	0.5
Styrène	0.5
Triméthylbenzène	1.0
Trichloroéthylène	4.0
Tetrachloroéthylène	0.4
Tribromométhane	0.2
Naphtalène (SIM)	0.05

~40 résidus de  
solvants recherchés

⋮

⋮

Méthode SCAN

# Méthode Quick Trap Excell

- **Utilisation du système Quick Trap Excell**

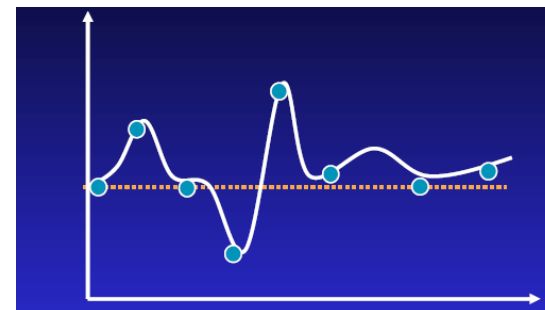
- **Contrôle d'habitation ou bâtiments tertiaires**

Exemple d'une habitation avec garage attenant, simple porte séparant de la cuisine:

Pollution de l'air de la cuisine au démarrage de la voiture

**Comparaison entre un tube passif Radiello et le système Quick Trap Excell**  
(mesure effectuée dans la cuisine)

	Exposition	$\Sigma$ BTEX
<b>Quick trap</b>	15 minutes	600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Radiello</b>	5 jours	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

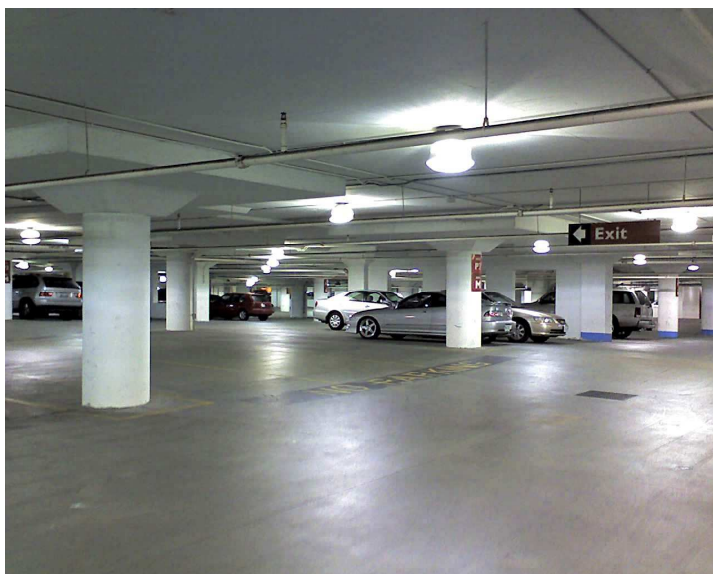


→ **Intérêt pour des mesures rapides de pollution ponctuelle**

# Méthode Quick Trap Excell

## ➤ Contrôle de la qualité de l'air dans les parkings souterrains

Mise en route du système de ventilation basé sur la concentration en NO, impact sur la présence des COV?



SBSE 15 min	Juste avant mise en service de la ventilation $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Après extinction de la ventilation $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Naphtalène	21	9
Benzène	317	21
Toluène	2270	62
Éthylbenzène	322	21
m+p-Xylènes	1134	212
Styrène	41	17
Triméthylbenzène	390	180
.....	...	...
$\Sigma$ des COV dosés	5100	725



# Méthode Quick Trap Excell

- **Utilisation du système Quick Trap Excell**

- **Résolution de problématique particulière**

- Fortes odeurs dans la pièce principale d'une habitation ancienne rénovée.
- Analyse Quick Trap → présence importante de terpènes (composés souvent très aromatiques).
- Identification de l'origine par une recherche bibliographique  
→ Bois exotiques

➤ **Source dans l'habitation :**  
**escalier en bois exotiques**

**Exposition Quick trap 4h**  
**→ Intérêt pour la recherche**  
**d'inconnu**



# Méthode Quick Trap Excell

## ➤ Contrôle Air bureau tertiaire

• **Bâtiment tertiaire (fonction public) évacué (tout les étages) après plusieurs indispositions (maaises, irritations oculaires et des voies respiratoires) des personnes travaillant dans ce bâtiment qui venait d'être restauré.**

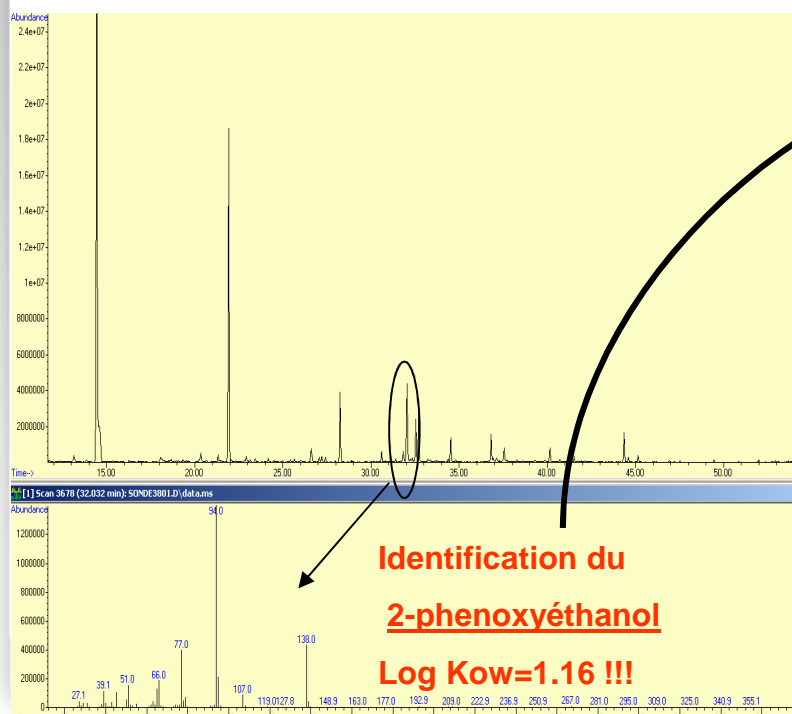
R.A.S. dans les analyses précédemment réalisées par un autre laboratoire par Radiello COV et aldéhydes, exposition 7 jours.



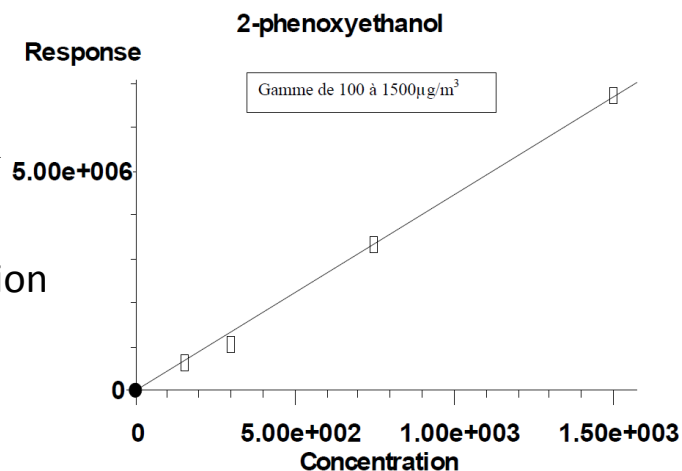
# Méthode Quick Trap Excell

## ➤ Identification et quantification à posteriori

- Prélèvement 4 heures à différents étages, analyse en SCAN.



Quantification  
à posteriori

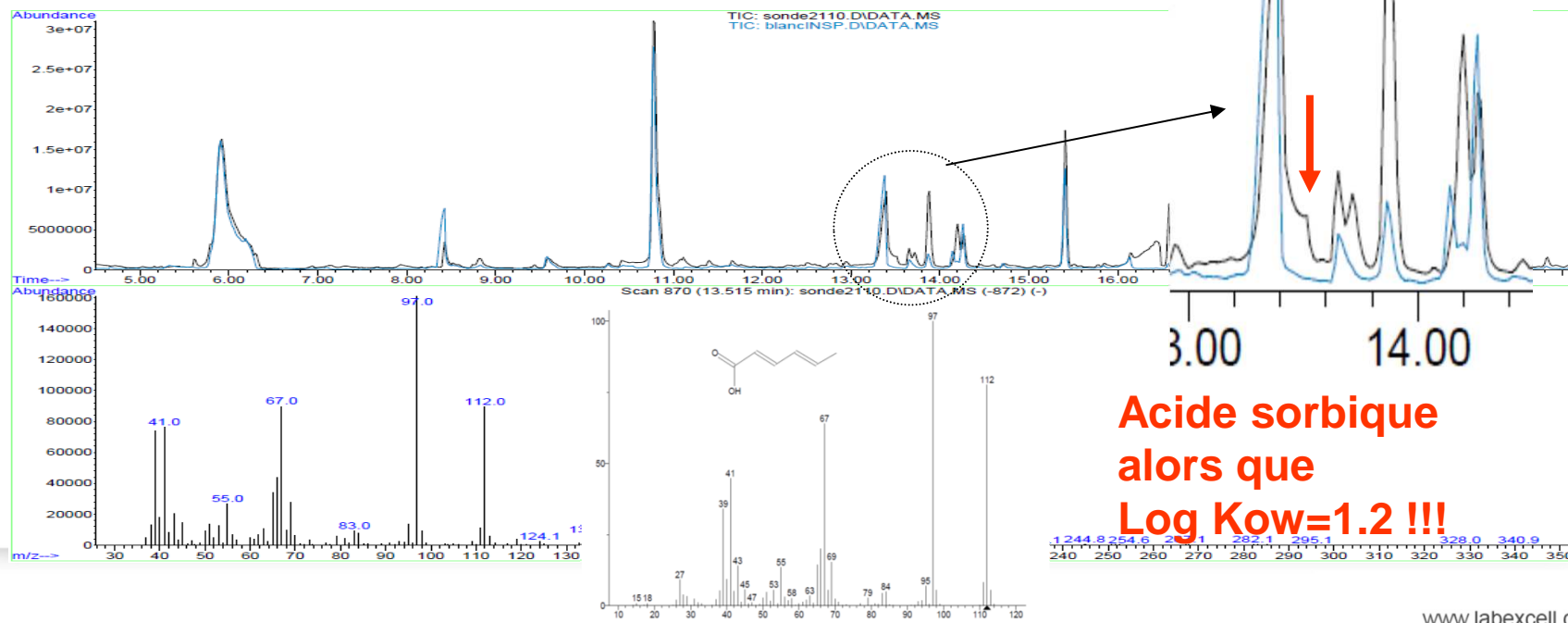


Les concentrations mesurées dans l'air de différents bureaux à différents étages révèlent une pollution entre 300 et 1300 µg/m³ en 2-phénoxyéthanol. La concentration limite d'intérêt (CLI) proposée par l'ANSES et de 1100 µg/m³.

Source: colle pour moquette.

Conséquence: réfection des sols du bâtiment.

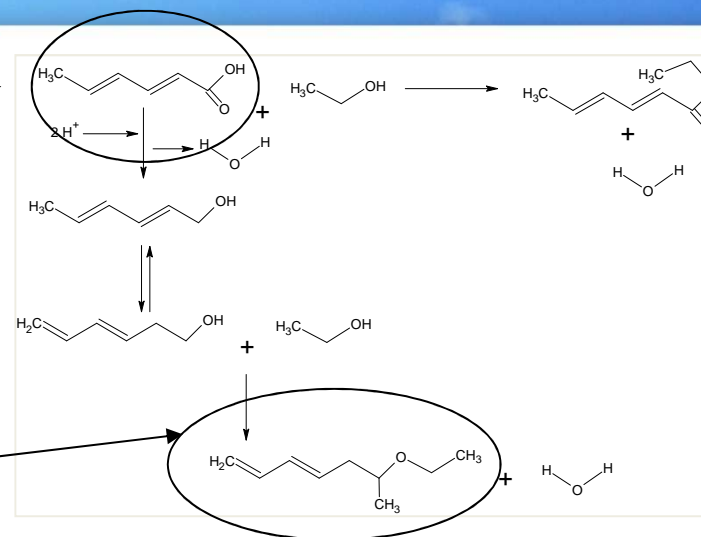
- Déviation constatée sur les vins du dernier millésime produit dans le chai (vin rouge). Déviation type "floral".
- Les premiers marqueurs typiques recherchés ne sont pas présent dans le vin (pyrazine, alcool en C6,...).
- Analyse de l'air du chai en parallèle



# Méthode Quick Trap Excell

## ➤ Air d'un chai

- Association acide sorbique / vin rouge
  - Recherche dans les vins de l'acide sorbique: Présence.
  - Recherche des produits de dégradation de l'acide par les bactéries lactiques.
- Présence de 2-éthoxy-3,5-hexadiène dans les vins. (Odeur Géranium!)
- Seuil de détection vin: 0.7µg/l  
On a retrouvé des concentrations variable dans les vins de ce chai, de 0.03 à 1.1 µg/l en éthoxyhexadiène
- Origine de l'acide sorbique dans les vins?
- Utilisation d'éthanol (70%) stabilisé avec 2% d'acide sorbique pour affranchir les foudres et barriques.



Château Sauternes



# Décret 2012-14 ERP

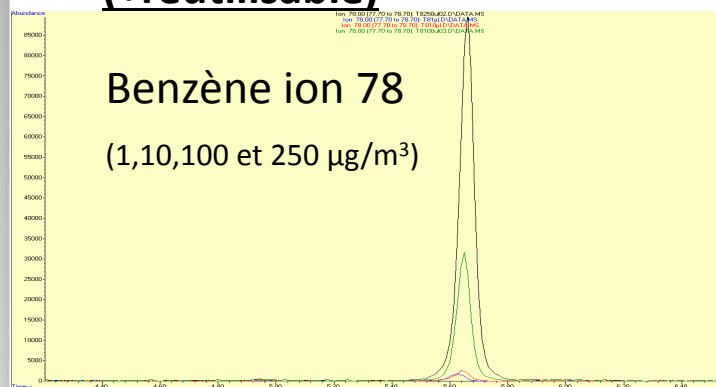
- Établissement recevant du Public (ERP)
- Obligation de contrôle du Formaldéhyde et du Benzène (2015 crèches, 2018 écoles élémentaires, 2018 écoles secondaires, 2023 hôpitaux...) (+ CO<sub>2</sub>)
- Formaldéhyde selon norme ISO 16000-4  
Radiello silice + DNPH (usage unique)  
 Désorption solvant (Acétonitrile) puis analyse HPLC\DAD
- Benzène selon norme ISO 16017-2  
Radiello carbograph 4 (20 usages environ)  
Thermodésorption GC\MS
- Exposition 4,5 jours,  
LQ Formaldéhyde 2 µg/m<sup>3</sup> et Benzène 0,4µg/m<sup>3</sup>

DNPH et ACN  
très toxique

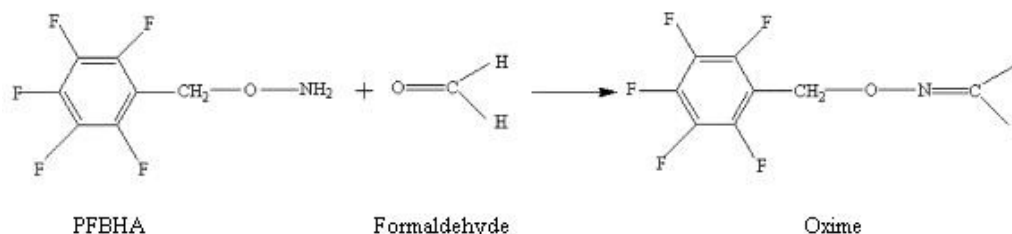


# Décret 2012-14 ERP

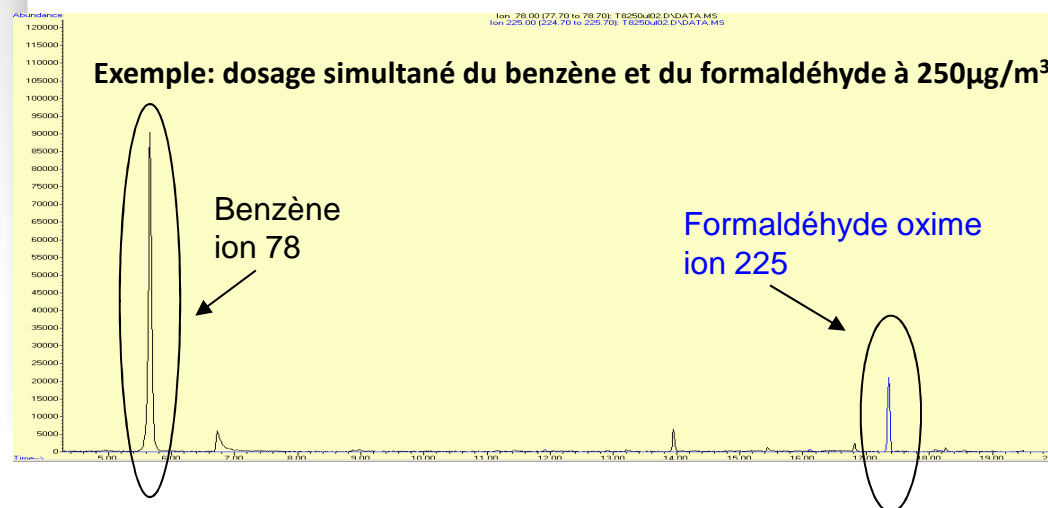
- **Objectif d'EXCELL: proposer une seule méthode avec un seul prélèvement (+réutilisable)**



Formaldéhyde: dérivation au PFBHA



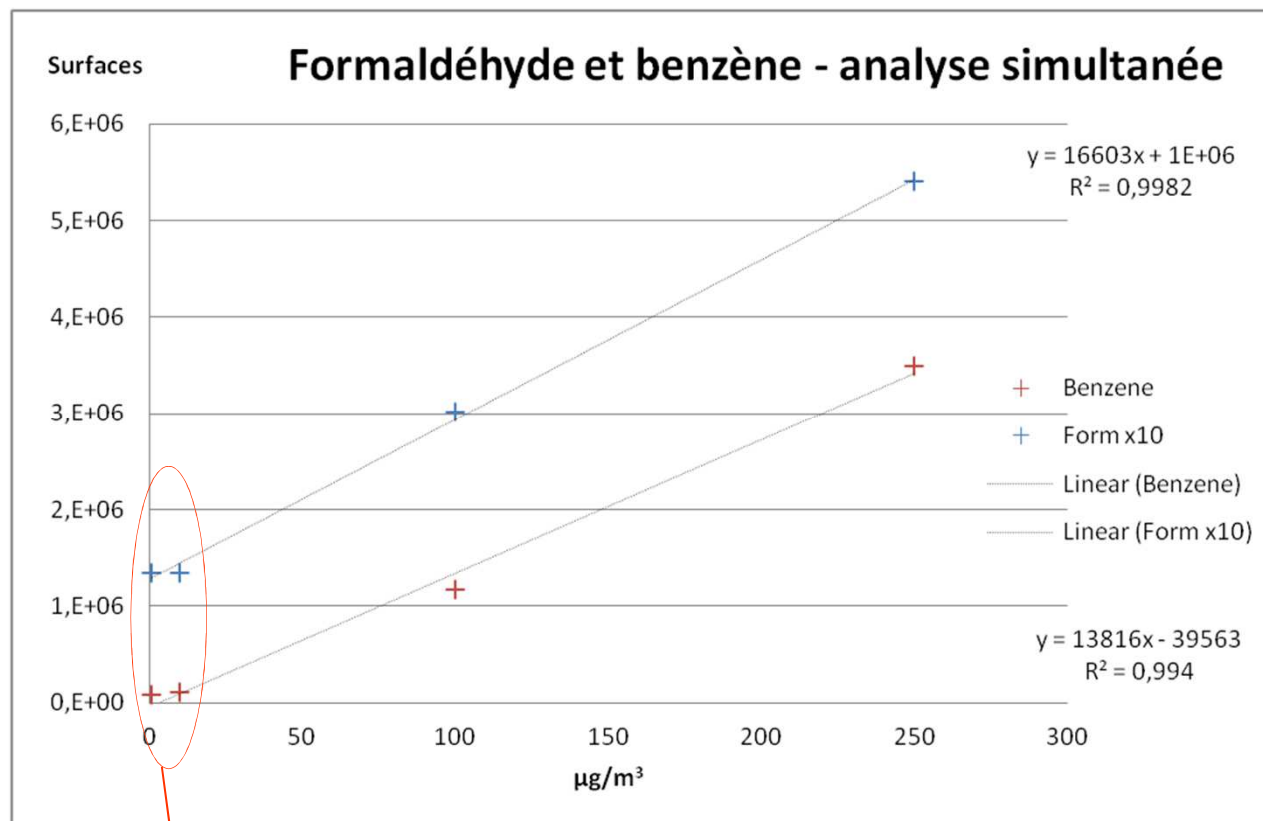
Absorption par le Twister du PFBHA, exposition du Twister à l'air à tester puis analyse TD-GC\MS (SCAN)



Formaldéhyde oxime ion 225  
(1,10,100 et 250 µg/m³)

# Décret 2012-14 ERP

## Prélèvement d'une heure



$r^2 > 0,994$

- Problème de blanc analytique aux faibles concentrations (à améliorer)

(à

- Développement en cours pour un prélèvement de 4,5 jours

# Conclusion

- Développement en cours:
  - Semi volatils: phtalates, retardateur de flamme bromé (PBDE) ou phosphaté, pesticides (régions viticoles)...
  - Composés volatils: allergènes chimiques (lyral, linalool...), marqueurs d'activité fongique dans les habitations (alcane, alcènes, alcools, terpènes...)...
  - Dosage spécifique: éther de glycol, amines aliphatiques...
- Conclusion:
  - Système d'analyse de l'air robuste, sensible et relativement versatile quand il est associé à la spectrométrie de masse

# Merci de votre attention

**Stéphane BOUTOU**

Laboratoire EXCELL

[sboutou@labexcell.com](mailto:sboutou@labexcell.com)

**[www.labexcell.com](http://www.labexcell.com)**