

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 Ampélogie) 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, crésoles, 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, mono éthylène glycol ...)
- Expertises juridiques, conseil, audit

- **Secteurs concernés:**

- Agroalimentaire (vin, spiritueux, soft drink, fruits et légumes, laiterie...) et industries connexes (tonnelleries, 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

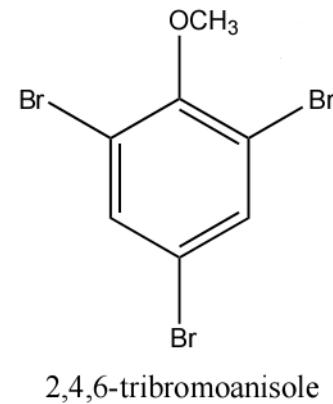
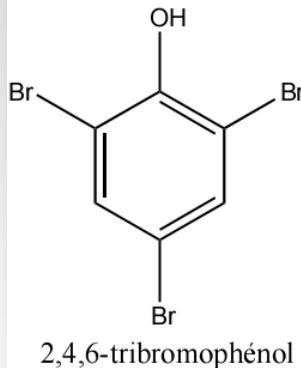


Problématique

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

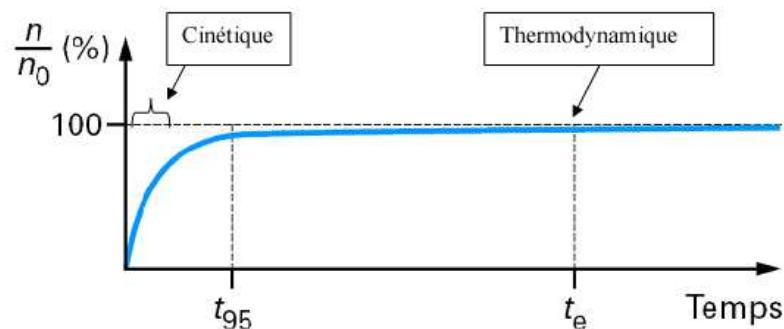
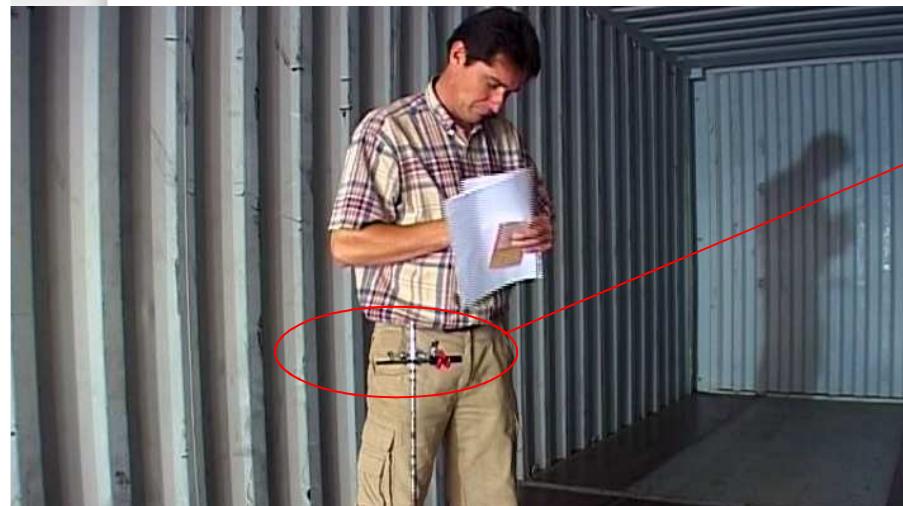
Contrôle des containers maritimes durant le flux, sans immobilisation.

Prélèvement:

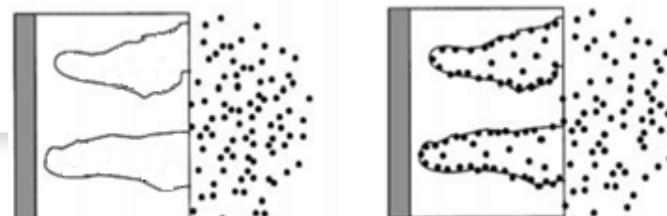
- simple (prélèvement passif),
 - rapide (prélèvement dynamique)
- } → Antagonismes

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

Problème: extrêmement fragile !

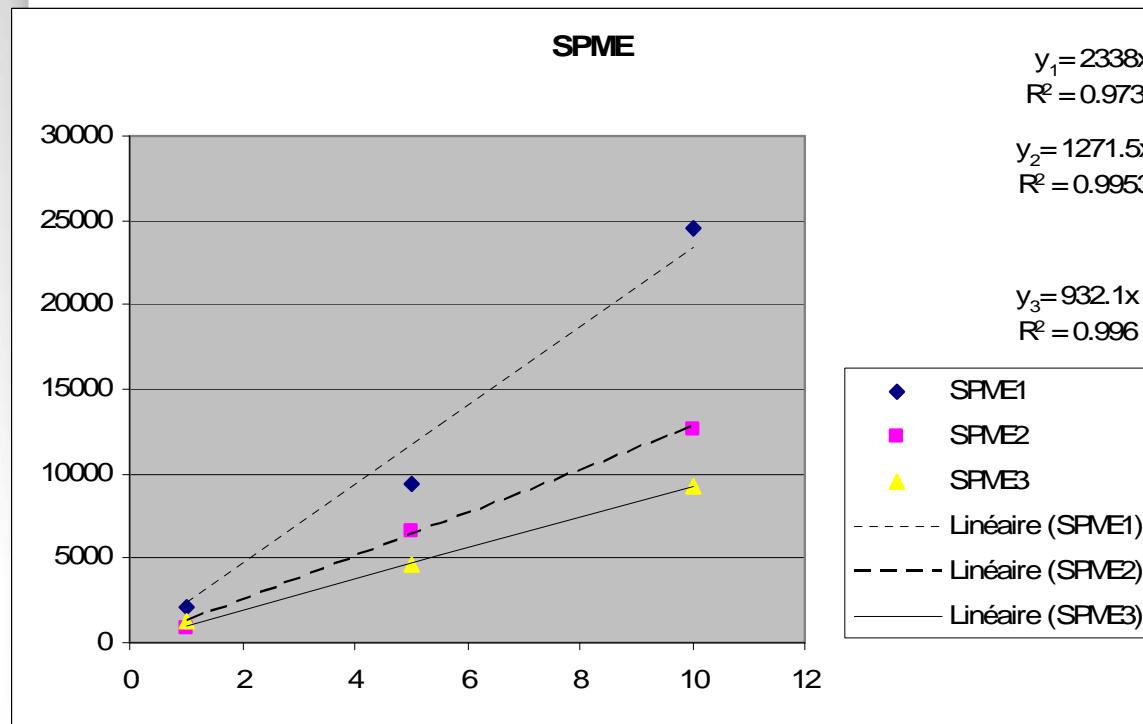


**Fibre PDMS/DVB
Adsorption :**



Problématique

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

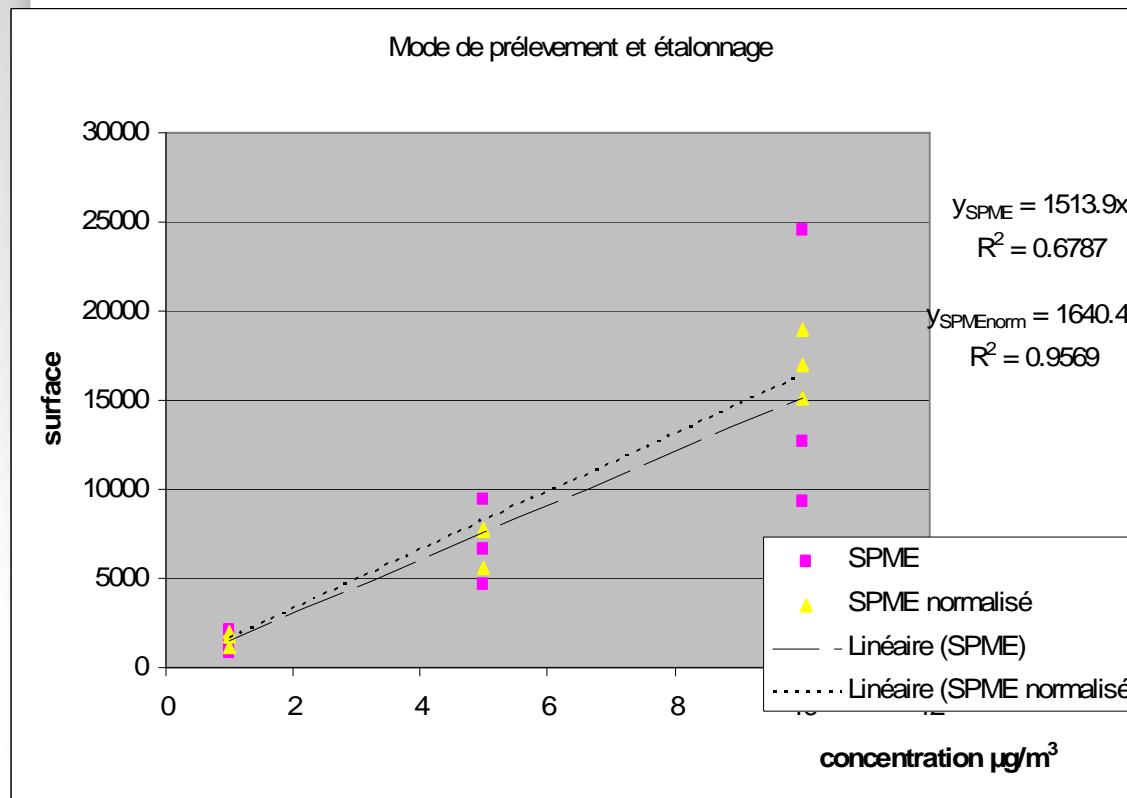


Calibration du TBA

$r^2 = 0,68$
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

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

$r^2 = 0,68$
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 :

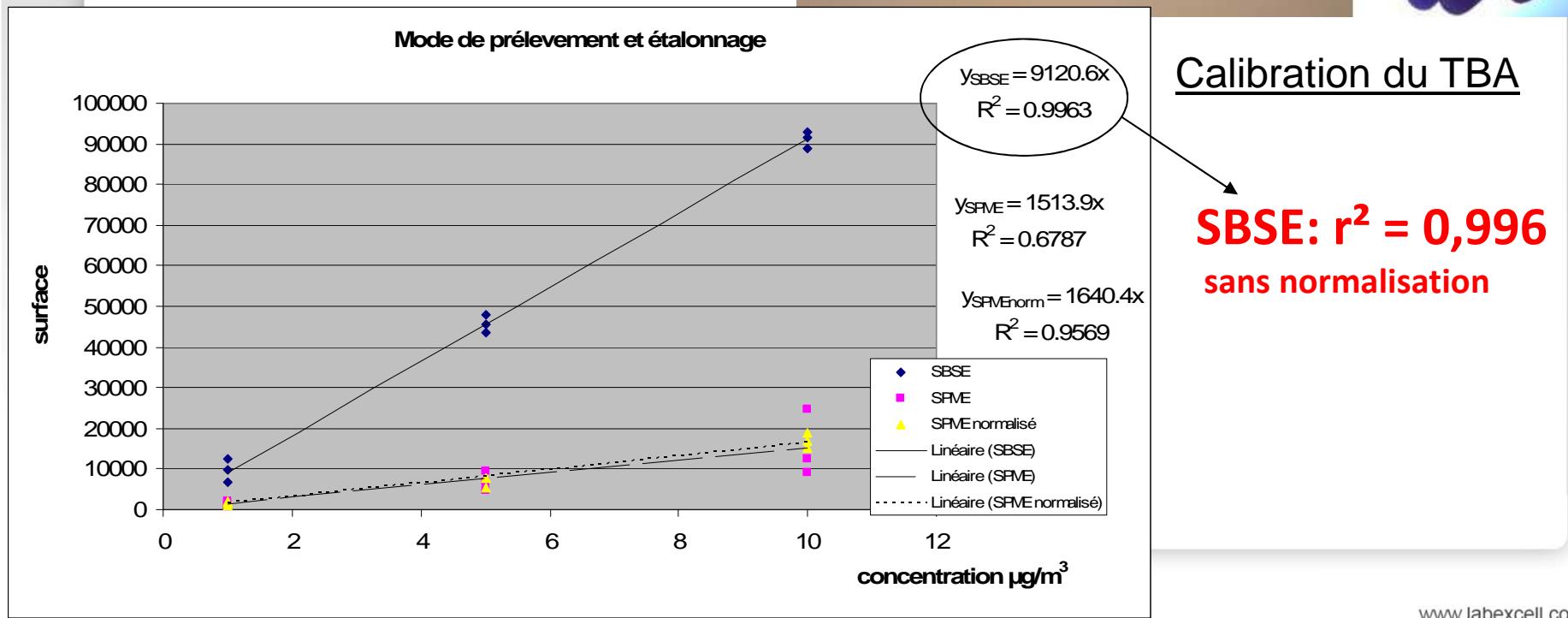
- ✓ **Ouverture**
- ✓ **Exposition**
- ✓ **Fermeture**



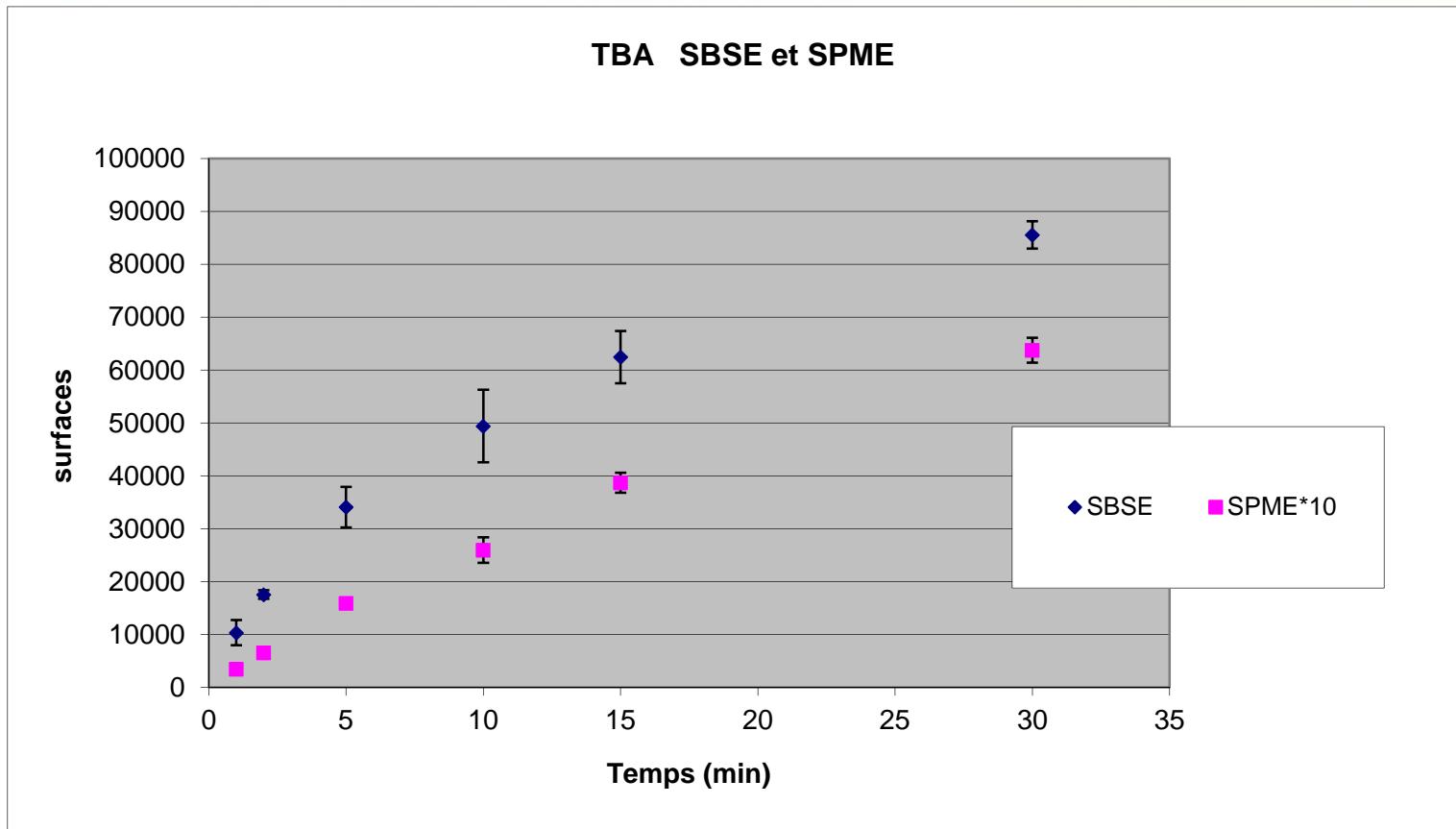
Très robuste!

Choix alternatif: la SBSE

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



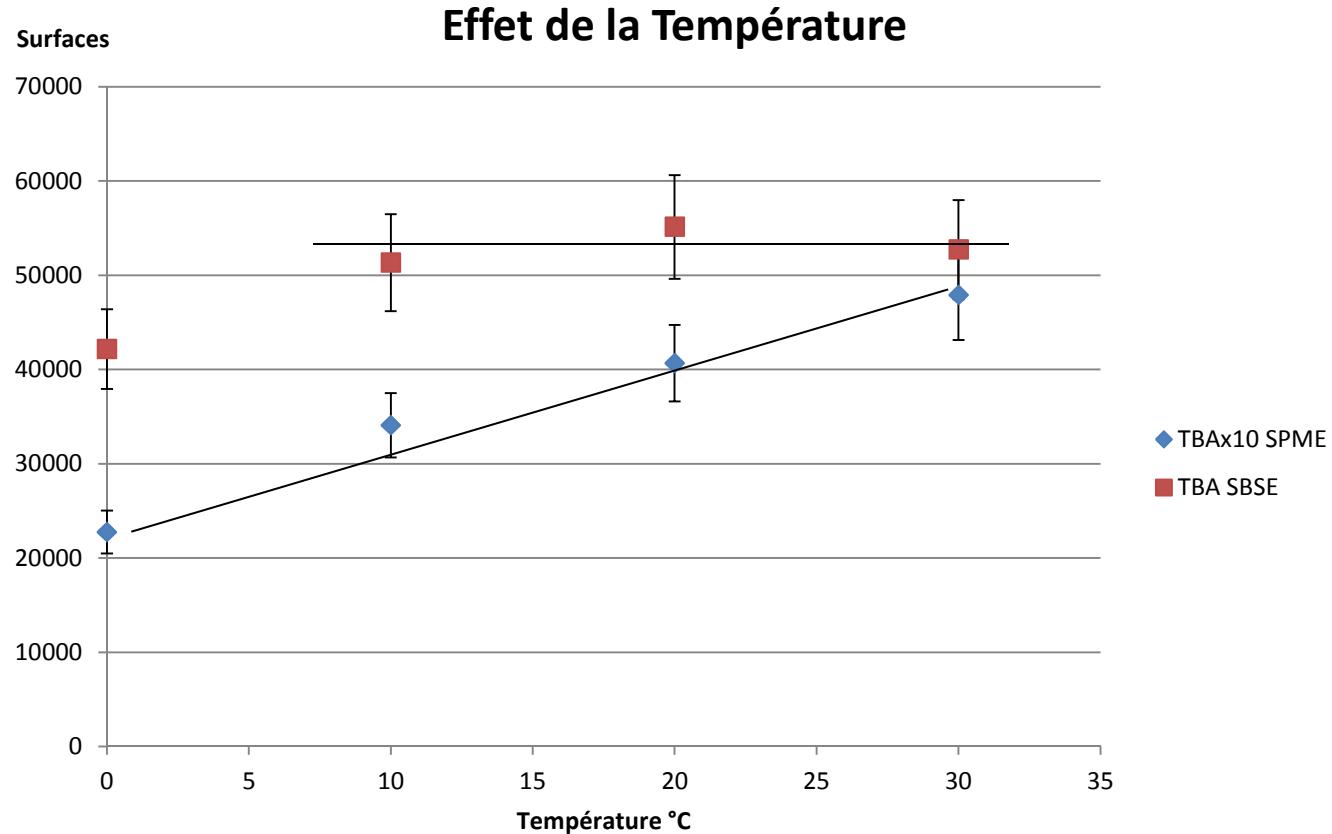
Temps d'extraction



Quantification sous contrôle cinétique.

Important de maîtriser le temps d'extraction !

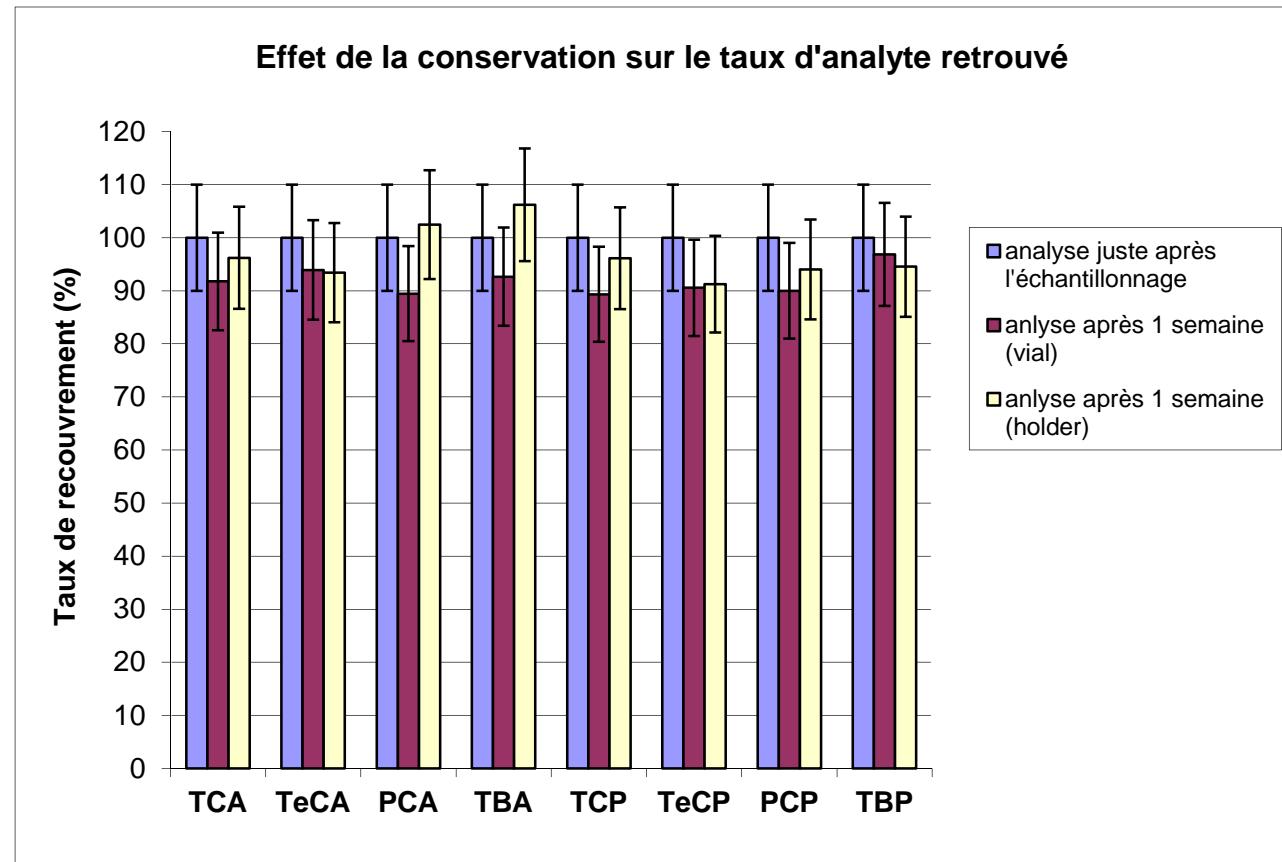
Effet de la température



SBSE: Peu de variation entre 10 et 30°C

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

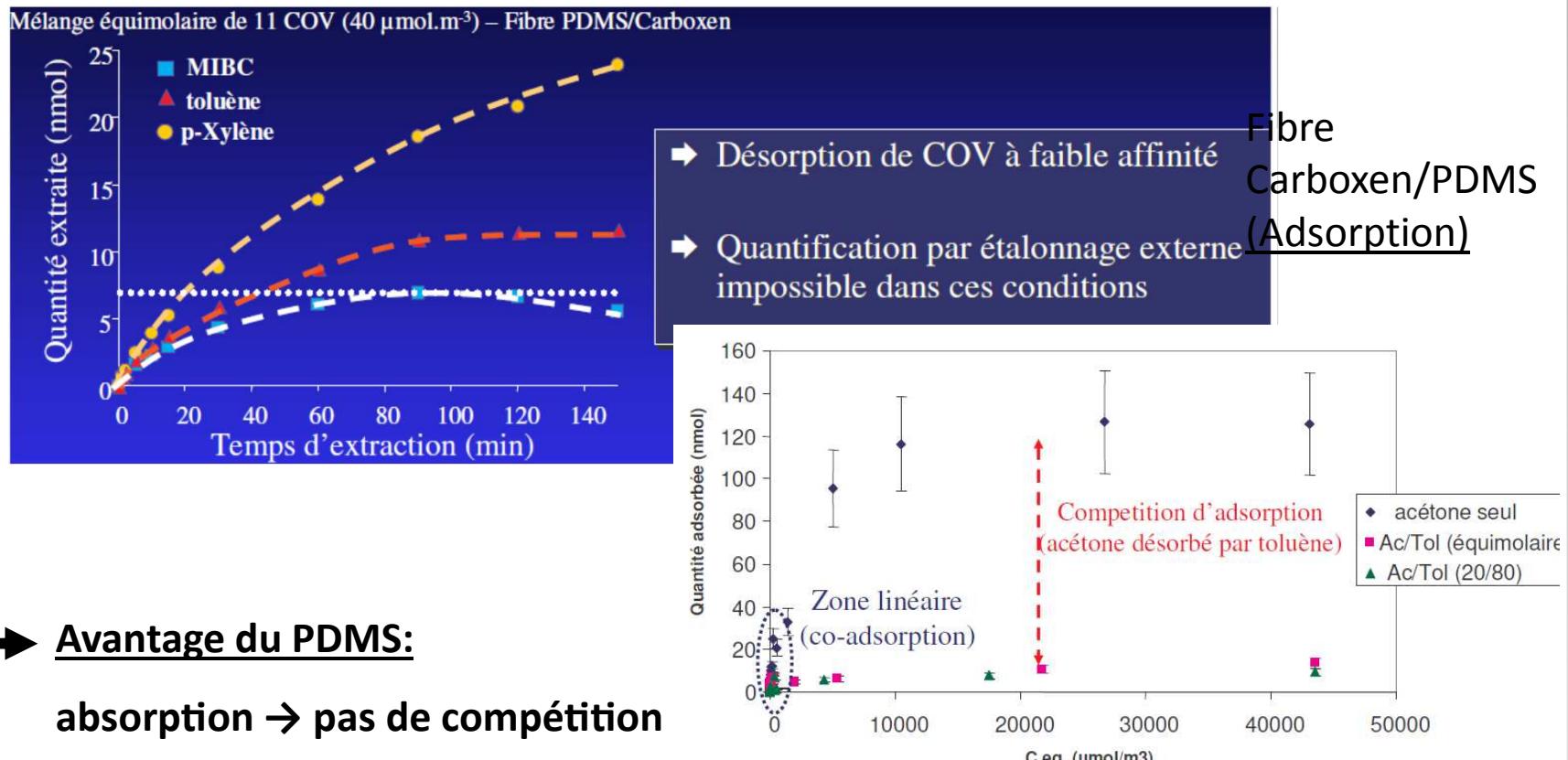
Conservation



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

Phénomène de compétition

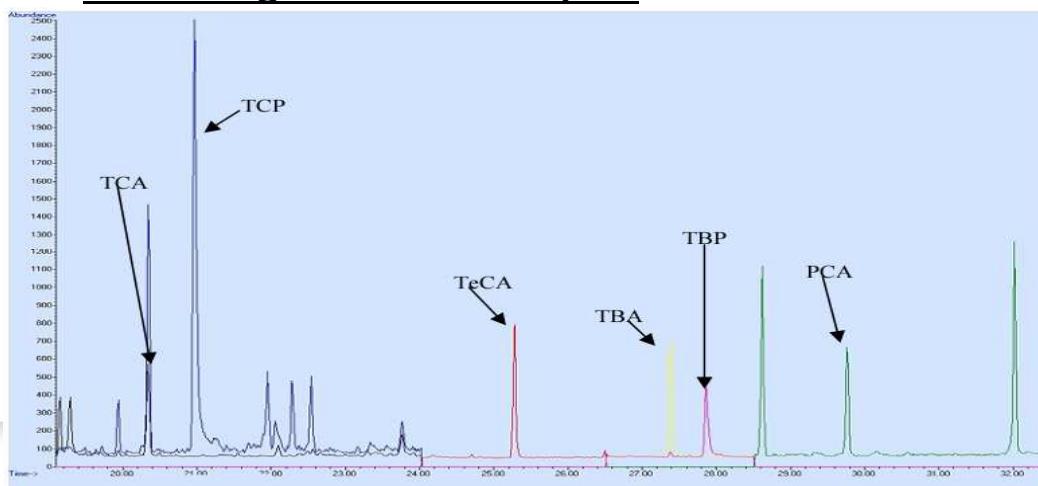
Desauzier et al, La SPME pour l'analyse et l'identification des sources de COV dans l'air intérieur – Eurodeur 2007 - Marseille



Sensibilité

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

Chromatogramme SBSE-GC/MS



SBSE (15 min)	LQ µg/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

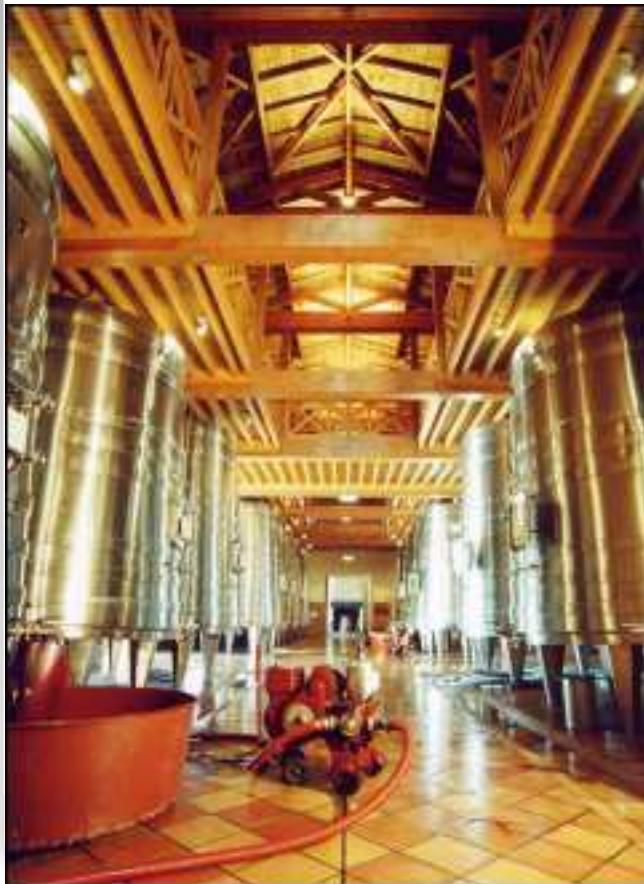
Conclusion de l'étude initiale

- 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 sensibles!
- 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 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 µg/m ³	Année 2008 µg/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

Niveau résiduel: Essences de bois présentes dans le local

Augmentation dû à une prolifération de la flore fongique

Augmentation du risque de pollution des produits sensibles.

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



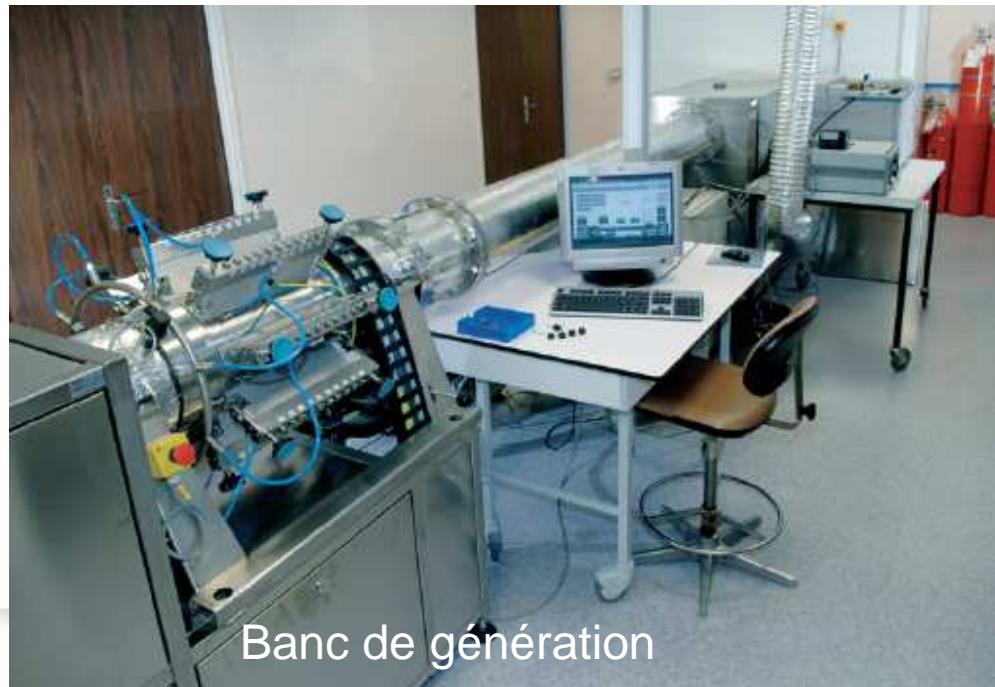
Validation Quick Trap Excell

- **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 µg/m ³	Toluène µg/m ³	m+p Xylènes µg/m ³
INRS Tube SKC NF X43 267	28 (théorique)	3520 +/-180	470 +/-24
Quick trap EXCELL	20 +/-10% (-29%)	4062 +/-10% (+15%)	487 +/-10% (+4%)

Résultats Quick Trap (en aveugle)

n = 3 répétitions

Gamme proposée: de 0.010 à 50 mg/m³

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 twistes avant analyse

15 min d'exposition

Génération 2 3 répétitions	Benzène mg/m ³	Toluène mg/m ³	m+p Xylènes mg/m ³
INRS Tube SKC NF X43 267	15,8 +/-0,8	36,0 +/-1,8	46,8 +/-0,23
Quick trap EXCELL	8,8 +/-10% (-45%)	13,8 +/-10% (-61%)	6,8 +/-10% (-88%)

Méthode GC en Spitless, Masse en SCAN

Régression: $y=a.x$ 4 niveaux de 2 à 2000 µg/m³

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 µg/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**

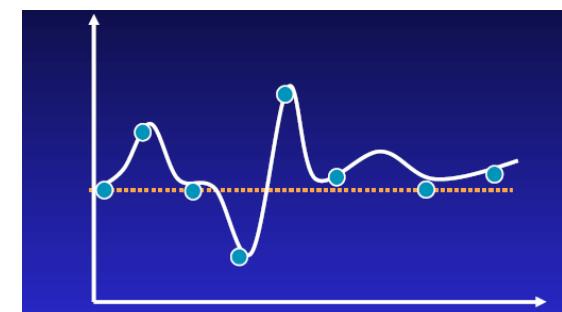
- **Contrôle d'habitation ou bâtiments tertiaires**

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	Σ BTEX
Quick trap	15 minutes	600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Radiello	5 jours	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

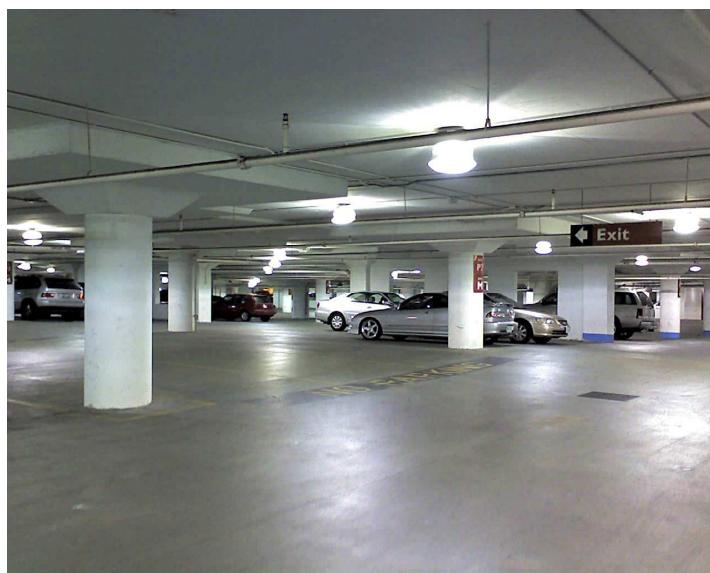


→ Intérêt pour des mesures rapides de pollution ponctuelle

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
.....
Σ 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

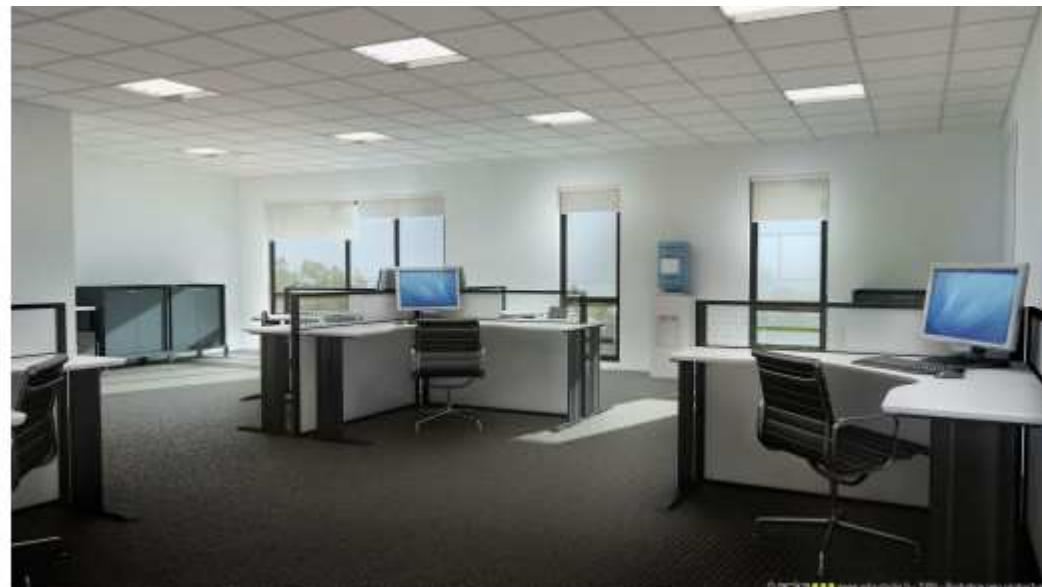


Méthode Quick Trap Excell

➤Contrôle Air bureau tertiaire

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

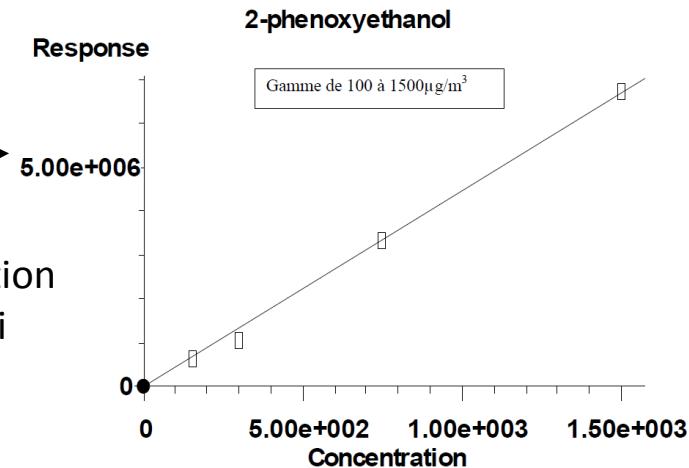
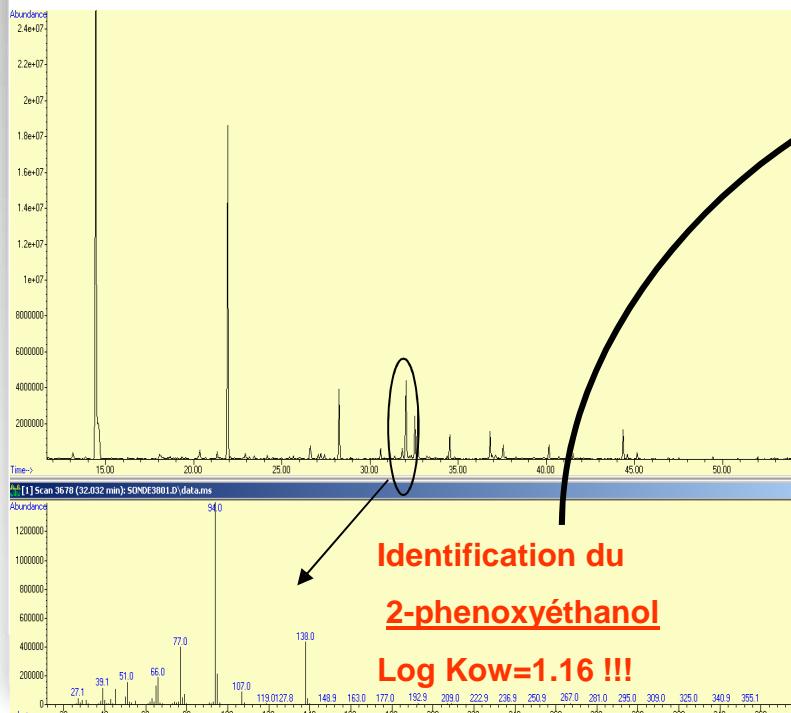
R.A.S. dans les analyses précédemment réalisées par un autre laboratoire par Radiello COV et aldéhydes, exposition 7 jours.



Méthode Quick Trap Excell

➤ Identification et quantification à posteriori

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



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 est de 1100 µg/m³.

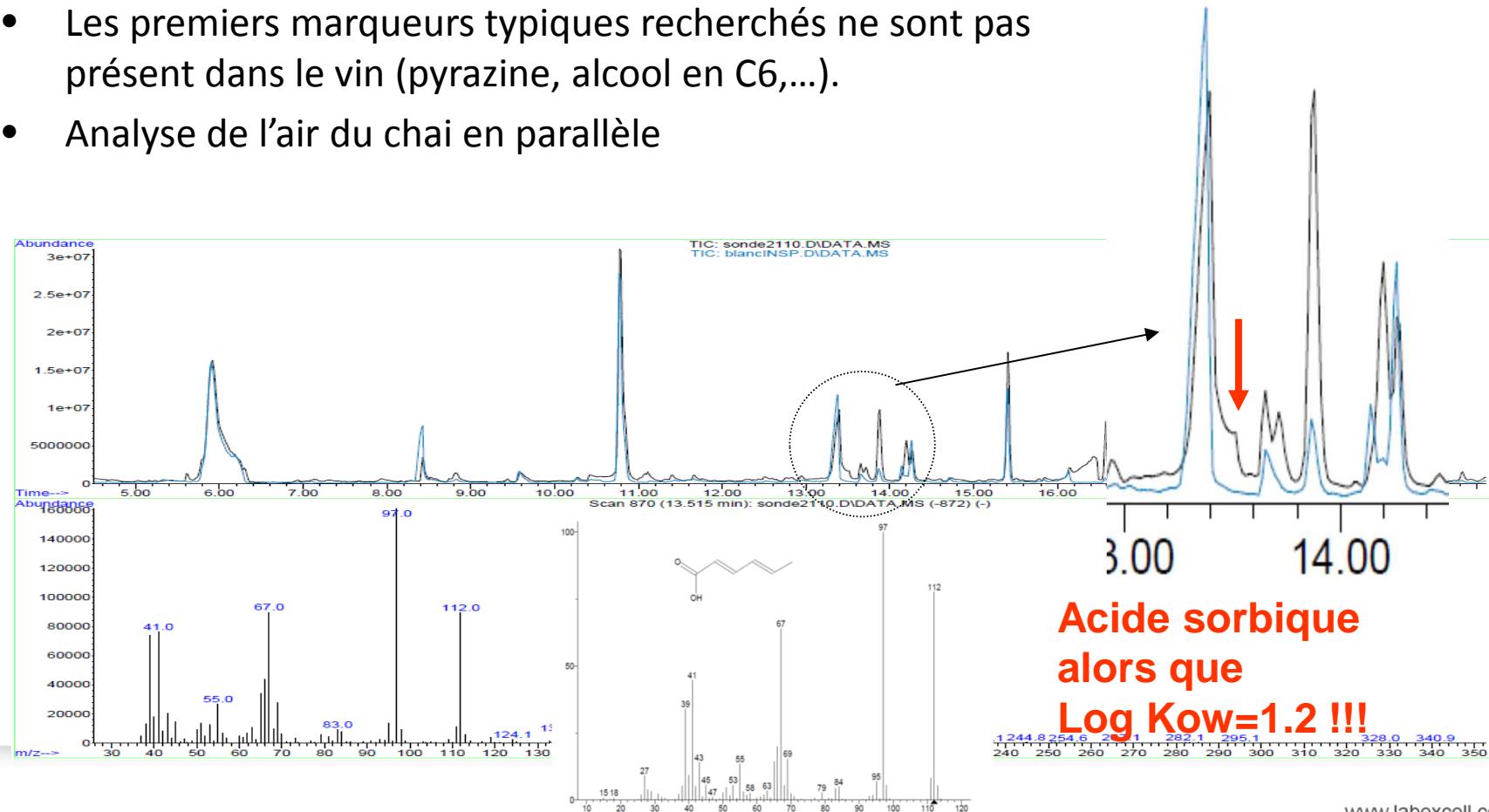
Source: colle pour moquette.

Conséquence: réfection des sols du bâtiment.

Quick Trap Excell - SCAN

➤ Air d'un chai

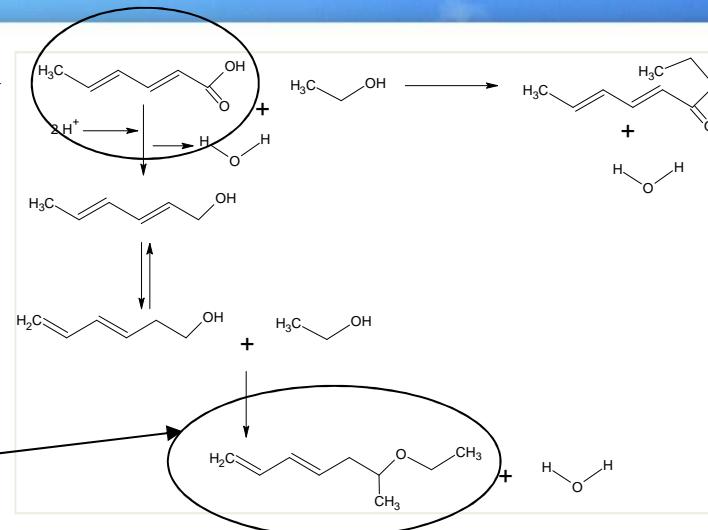
- Déviation constatée sur les vins du dernier millésime produit dans le chai (vin rouge). Déviation type "floral".
- Les premiers marqueurs typiques recherchés ne sont pas présent dans le vin (pyrazine, alcool en C6,...).
- Analyse de l'air du chai en parallèle



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 Latour

Décret 2012-14 ERP

• Établissement recevant du Public (ERP)

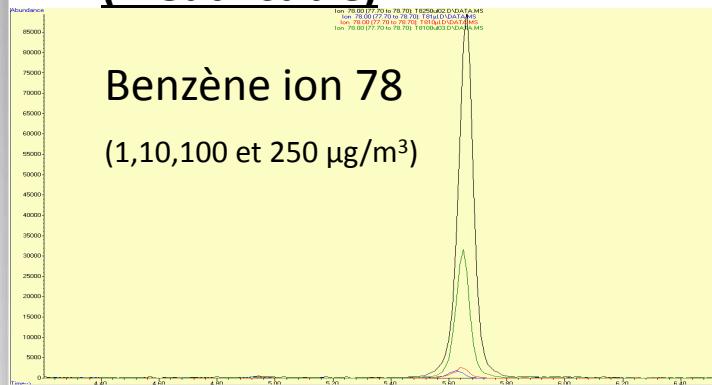
- Obligation de contrôle du Formaldéhyde et du Benzène (2015 crèches, 2018 écoles élémentaires, 2018 écoles secondaires, 2023 hôpitaux...) (+ CO₂)
- Formaldéhyde selon norme ISO 16000-4
Radiello silice + DNPH (usage unique)
Désorption solvant (Acétonitrile) puis analyse HPLC\HPLC-DAD
- Benzène selon norme ISO 16017-2
Radiello carbograph 4 (20 usages environ)
Thermodésorption GC\MS
- Exposition 4,5 jours,
LQ Formaldéhyde 2 µg/m³ et Benzène 0,4µg/m³

DNPH et ACN
très toxique

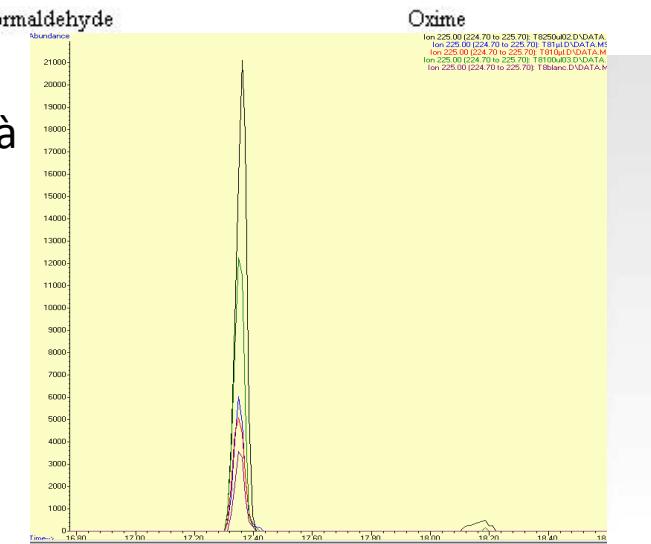
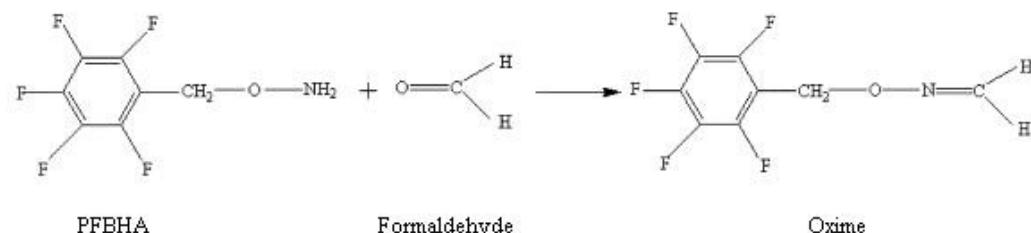
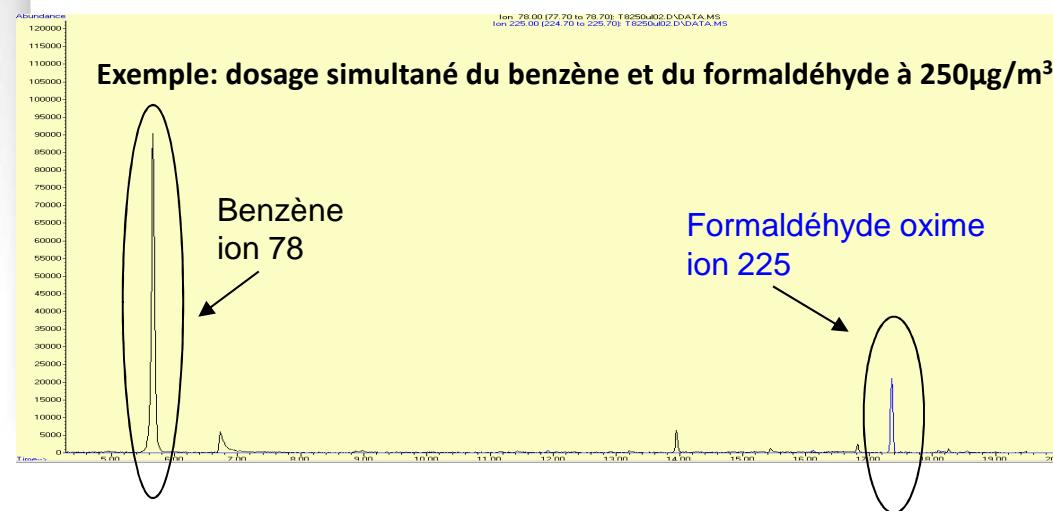


Décret 2012-14 ERP

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



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

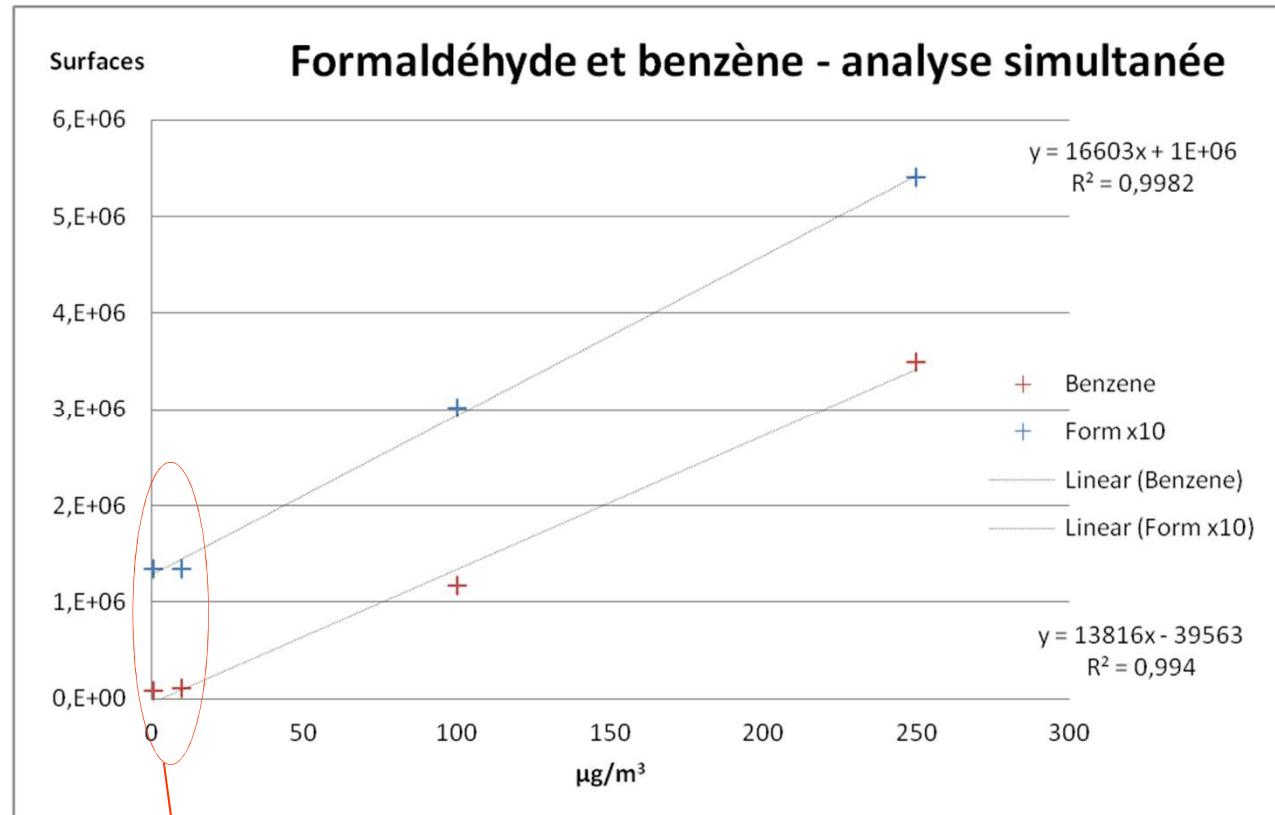


Formaldéhyde oxime ion 225

(1,10,100 et 250 µg/m³)

Décret 2012-14 ERP

Prélèvement d'une heure



r²>0,994

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



www.labexcell.com