



PIÉGEAGE ET ANALYSE DE TOXIQUES DE GUERRE VOLATILS ET SEMI-VOLATILS

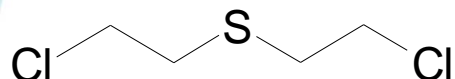
DGA Maîtrise NRBC

Plan

- Contexte de piégeage / analyse des toxiques de guerre
- Techniques d'échantillonnage possibles
- Méthodes analytiques associées
- Application au phosgène
- Conclusion

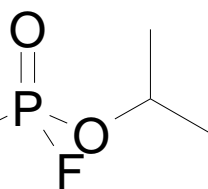
DÉPARTEMENT ANALYSE CHIMIQUE

Analyse chimique d'échantillons complexes (solides, liquides et gazeux)

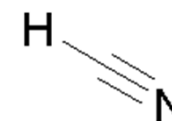


Recherche des composés des listes de la Convention sur l'Interdiction des Armes Chimiques (CIAC) – Filière de la preuve

Unique Laboratoire Fr de référence



Recherche éventuelle d'autres agents organiques (hors accréditation)



LA CONVENTION SUR L'INTERDICTION DES ARMES CHIMIQUES



La CIAC (1997) inclut 3 listes de produits (dispositions sujettes à vérification = inspection + analyses) > 1 000 000 composés

Tableau I

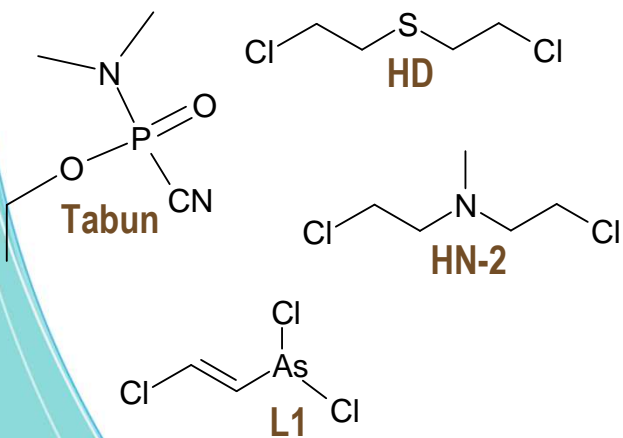


Tableau II

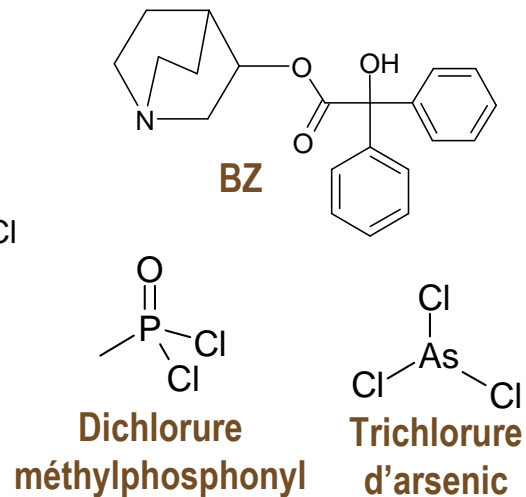
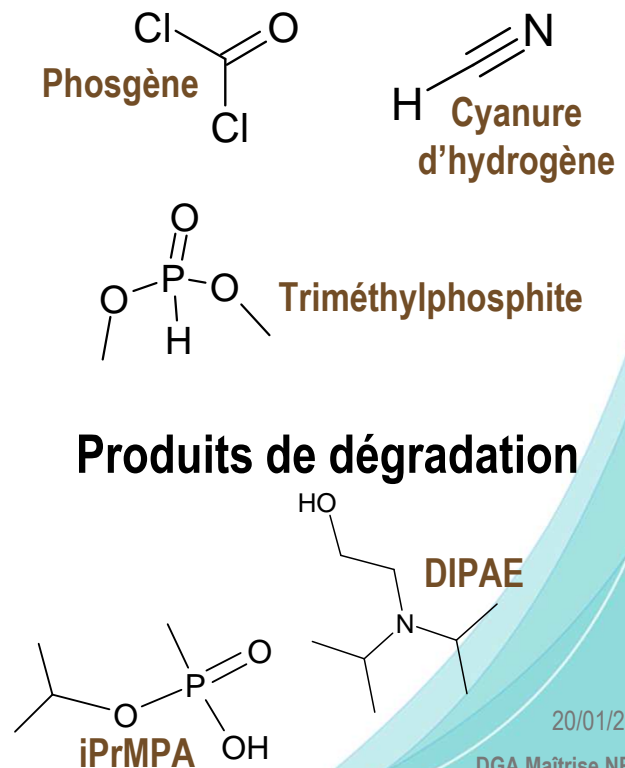
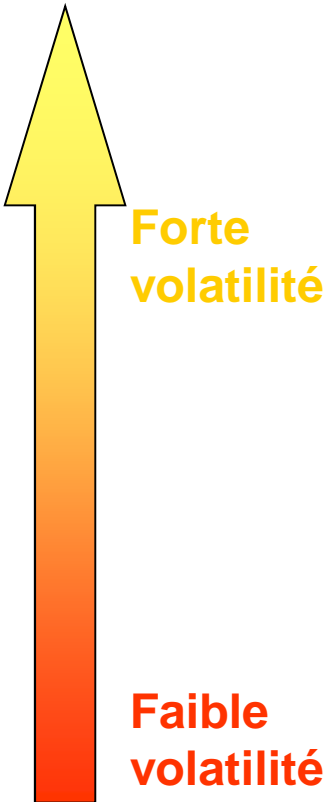


Tableau III



Volatilité de quelques toxiques de guerre

	Agent	Tension de vapeur (mm de Hg)
Non persistants	Acide cyanhydrique	83000
	Chlorure de cyanogène	1000
	Chloropicrine	18,3
Persistants	Sarin	2,9
	Soman	0,4
	Ypérite	0,11
	Tabun	0,073
	VX	0,0007



Potential military chemical/biological agents and compounds

www.us.army.mil

Recherche de toxiques de guerre dans l'atmosphère

- 2 types de polluants

- Polluants permanents : CO, NO_x, SO_x, VOCs, métaux, pesticides
Générés par le milieu environnemental et l'activité industrielle (ville, campagne, usine de fabrication...)

Concentrations de très faibles (pptv) à peu élevées (ppmv) suivant l'activité et les conditions atmosphériques

⇒ **Echantillonnage sur une longue durée (plusieurs heures)**

- **Polluants ponctuels** : VOCs, TICs, **Toxiques de guerre**, ...

Générés lors d'accidents de stockage, de transport, ou lors d'explosion

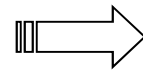
Concentrations de peu élevées (ppmv) à très fortes (saturation)

Milieu hostile, dispersion rapide ⇒ **Echantillonnage rapide (quelques minutes)**

Techniques d'échantillonnage des toxiques de guerre volatils et semi-volatils

● Techniques de prélèvement sans concentration

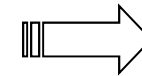
- Sacs de prélèvement
- Canisters
- Ampoules en verre



Echantillonnage de **tous** les polluants présents

● Techniques de prélèvement avec concentration

- Echantillonnage dynamique sur tube adsorbant
 - ⇒ Echantillonnage de courte durée (qqes minutes)
- Echantillonnage passif sur tube (tube adsorbant, Radiello)
 - ⇒ Echantillonnage de longue durée (qqes heures à qqes jours)



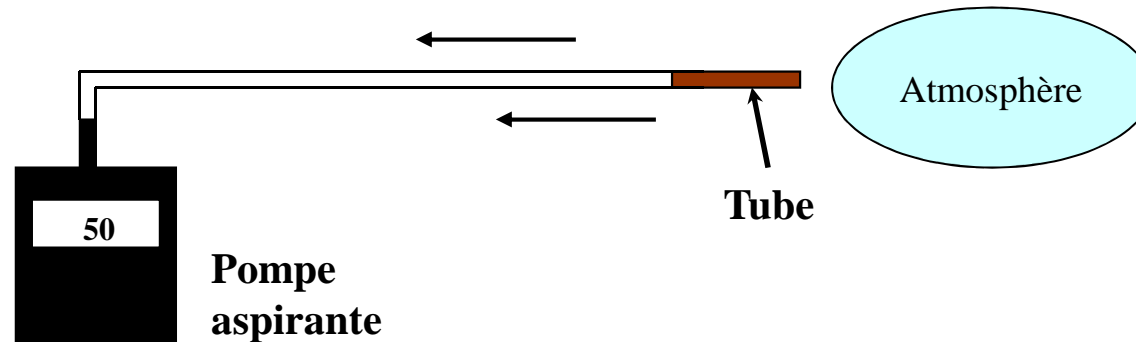
Echantillonnage **sélectif**

- Barbotage

Tubes de prélèvements

● Principe

⇒ Aspiration atmosphérique à l'aide d'une pompe au travers d'un tube garni d'un ou plusieurs adsorbants

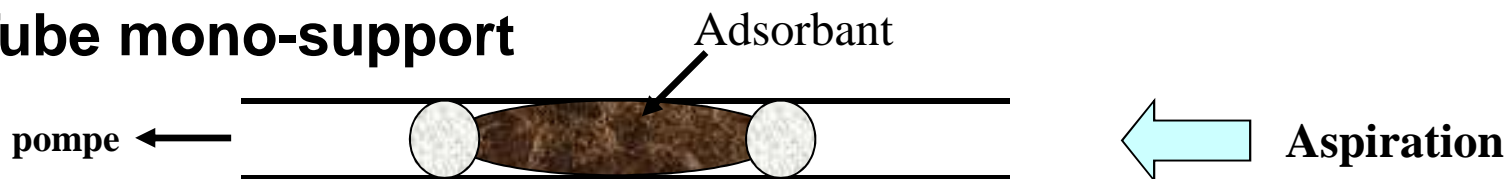


- Débit de pompage de 50 à 500 mL/min
- Volume d'échantillonnage (V_e) dépendant de l'adsorbant et des composés à piéger

$$V_e = \text{Débit} \times \text{Temps de pompage}$$

Tubes de prélèvements

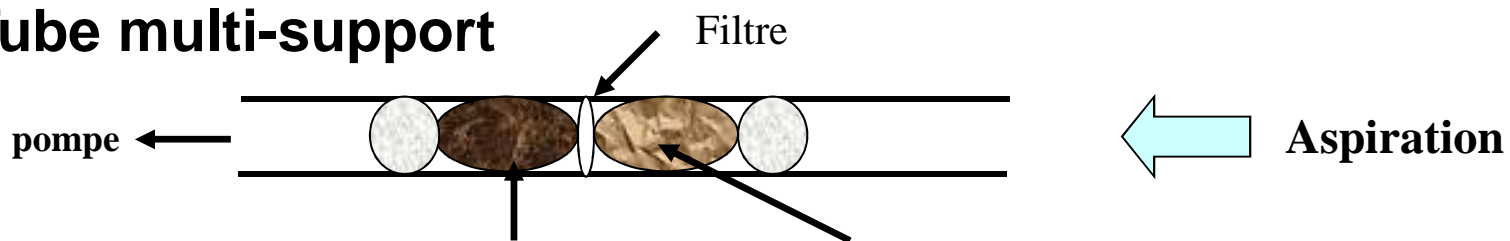
- **Tube mono-support**



Adsorbant faible \Rightarrow piégeage des composés **faiblement** volatils (bp > 100°C)

Adsorbant fort \Rightarrow piégeage des composés **fortement** volatils (bp < 100°C)

- **Tube multi-support**



Adsorbant fort + adsorbant faible = piégeage moins sélectif

- Tubes en acier inoxydable (incassables)
ou en verre désactivé (support visible
mais tubes fragiles)

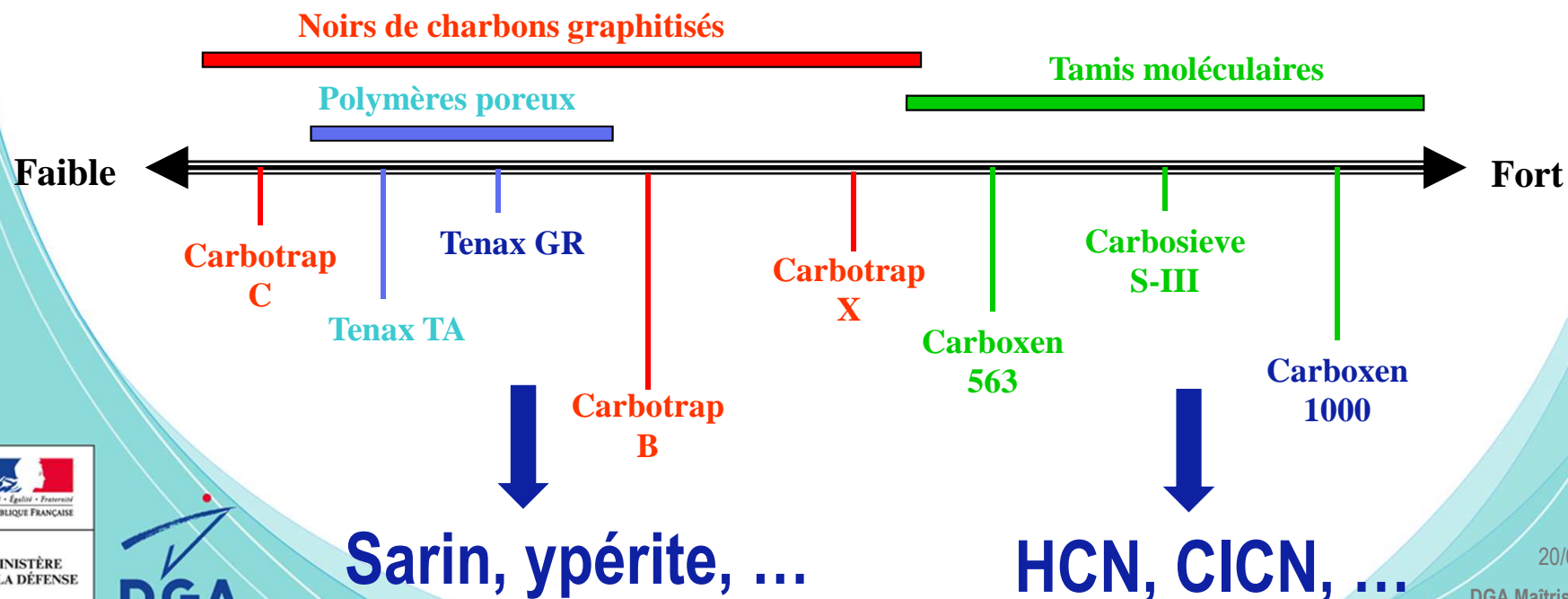


Tubes de prélèvements

● Les adsorbants

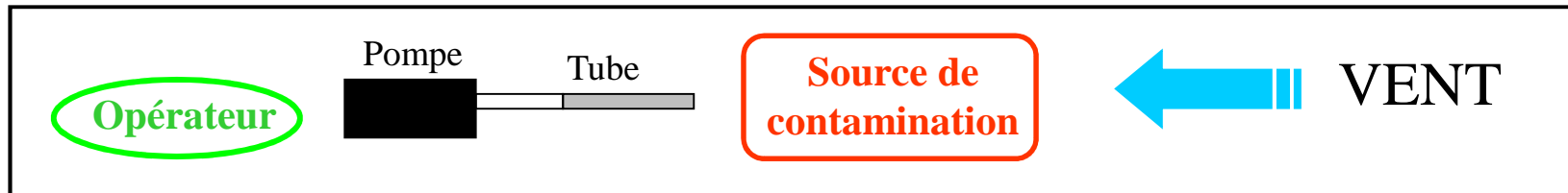
⇒ Nombreux supports disponibles parmi différentes familles (polymères poreux, noirs de charbons graphitisés, tamis moléculaires...)

- **Pouvoir adsorbant** = capacité à piéger les composés de faibles tailles moléculaires et de bas point d'ébullition



Stratégie de prélèvement des toxiques de guerre

- reconnaissance de la zone avec des détecteurs locaux (AP2C, ...) afin de définir les zones de prélèvements et le nombre d'échantillons à prélever et le type de tubes à utiliser



- Réalisation d'au moins un blanc terrain
- Réalisation d'au moins 2 échantillons par zone de prélèvement (en parallèle de préférence)



Méthodes analytiques

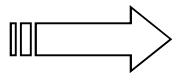


20/01/2017
DGA Maîtrise NRBC

Méthodes analytiques

- **Nature des composés échantillonnés**

- Composés volatils et semi-volatils
- Composés apolaires ou semi-polaires



Chromatographie en phase gazeuse

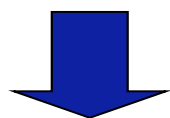
- Méthode séparative
- Détecteurs universels (FID) ou spécifiques (FPD, ECD, ...)
- Couplage avec la spectrométrie de masse

- **Type d'échantillons (canisters, sacs ou tubes)**

- Injection directe à la micro-seringue (sacs Tedlar)
- Injection indirecte :
 - Thermo-désorption (tubes)
 - Pré-concentration (canisters)
 - Re-concentration sur tube (sacs Tedlar)

Analyse automatisée de tubes

- Analyse par désorption thermique couplée à la GC/MS



Extraction des composés par chauffage du tube et flux d'hélium

- Interêt

- ✓ Pas de traitement manuel des tubes
- ✓ Pas d'ajout de solvant
- ✓ Recollecte possible d'1 partie de l'échantillon (réanalyse)

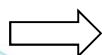


MS

GC

TD

- ordre de grandeur en limite de détection :

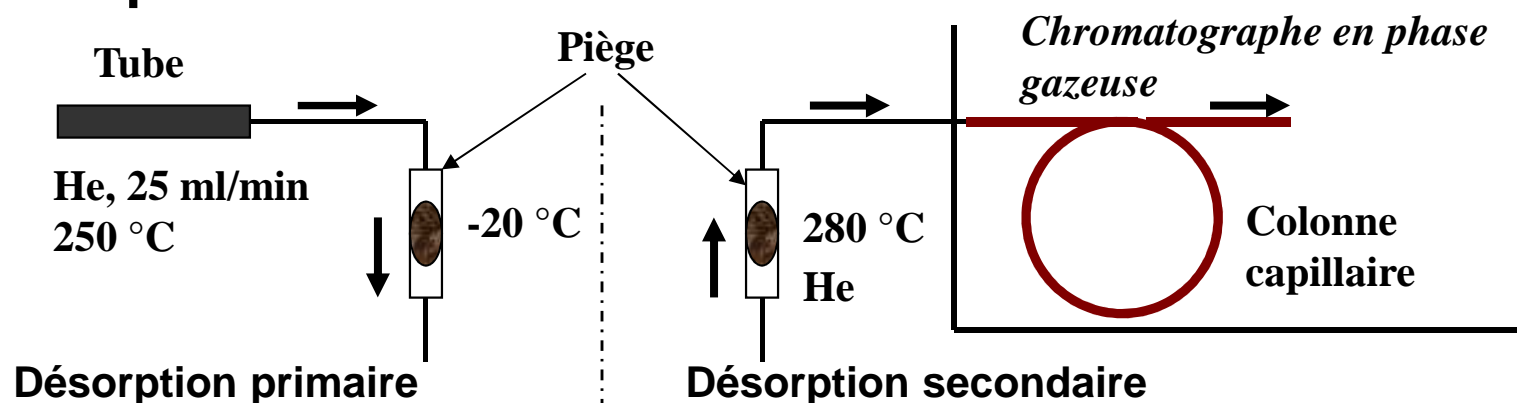


TD/GC/MS : 10 ng de sarin dans le tube
soit 10 ng/L pour 1 L pompé

Couplage TD-GC-MS (tubes)

- La thermo-désorption

- Principe



- Appareil

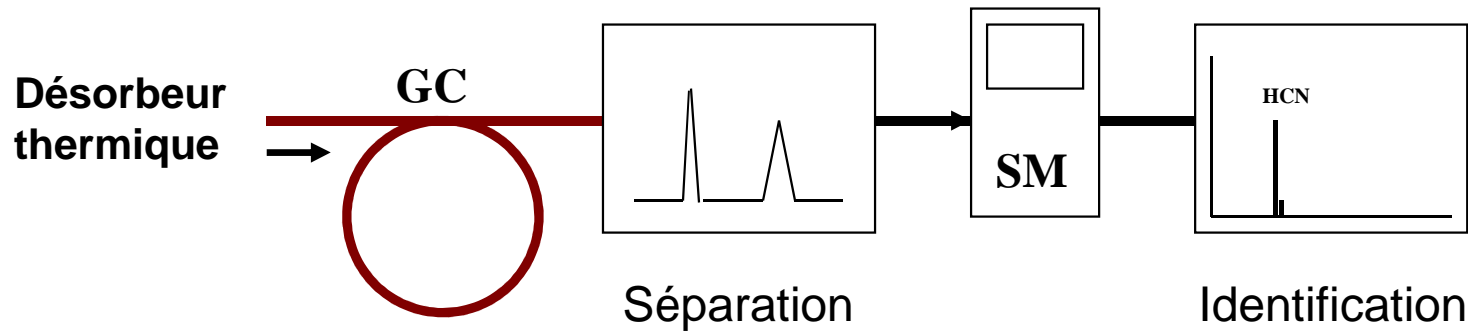
- Désorbeur thermique Perkin Elmer Turbomatrix
- Analyse séquentielle de 50 tubes



Couplage TD-GC-MS (tubes)

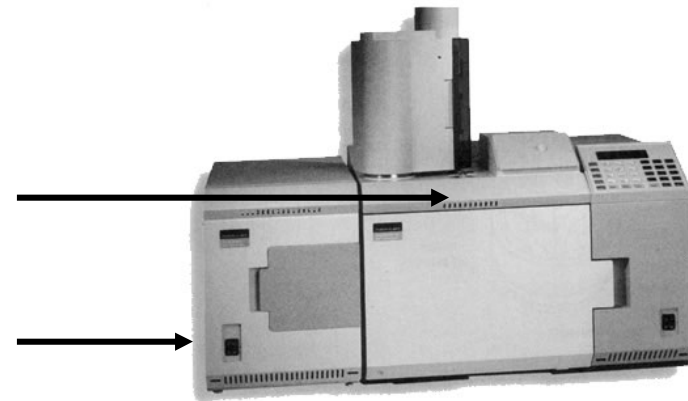
- **Chromatographie gazeuse / spectrométrie de masse**

- **Principe**



- **Appareil**

- Chromatographe en phase gazeuse Autosystem
- Spectromètre de masse TurboMass



Spécificité des analyses – réutilisation des tubes

- **Régénération des tubes**

- **Objectif** : éliminer toute trace de polluant du support et le réutiliser
- **Méthode** : Chauffage des tubes pendant plusieurs heures avec balayage par un courant d'hélium

⇒ Utilisation d'un régénérateur de tube



TC-20 Markes

régénération simultanée
de 20 tubes

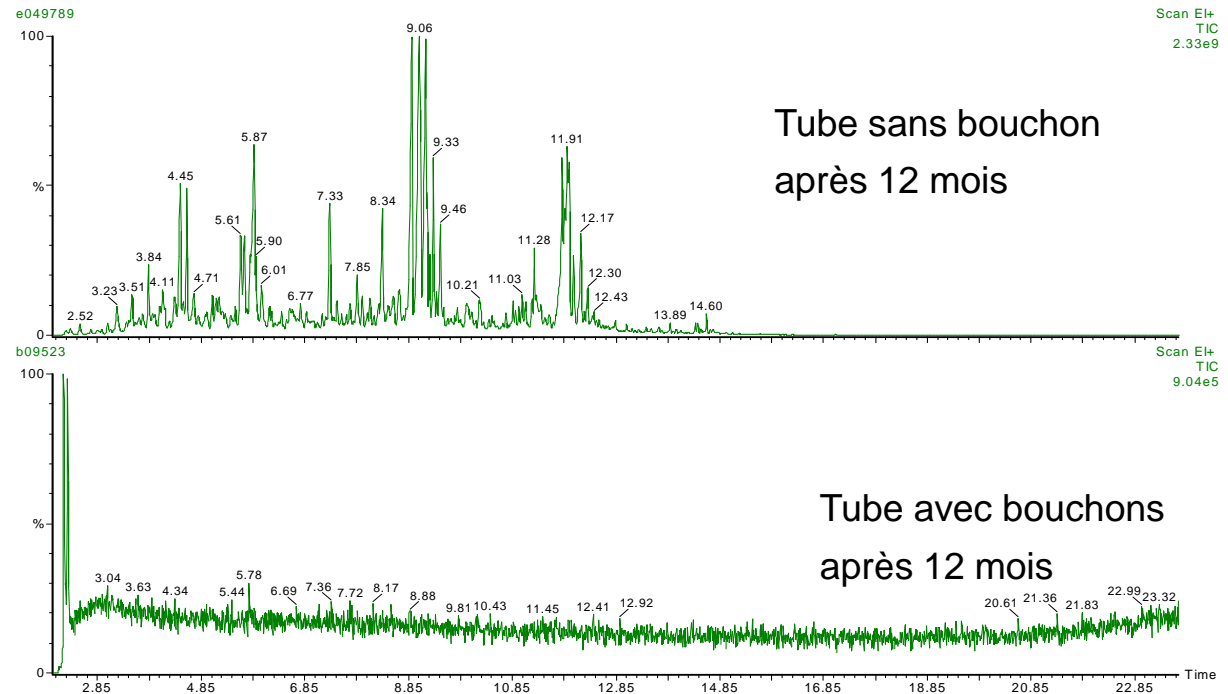


RTA Perkin Elmer

ETAPE INDISPENSABLE AVANT TOUT ECHANTILLONNAGE

Durée de conservation des tubes régénérés

- **Durée de conservation d'un tube Tenax GR régénéré**



- Bouchage avec des bouchons Swagelock « longue durée »

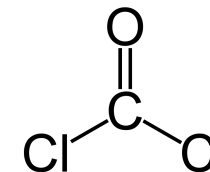
➔ **Conservation d'1 an** dans des conditions ambiantes normales

Piégeage et analyse du phosgène

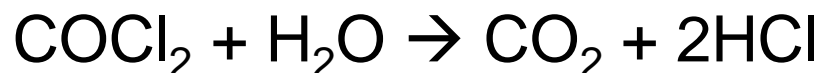


20/01/2017
DGA Maîtrise NRBC

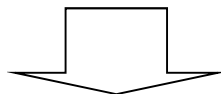
Cas particulier du phosgène



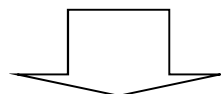
Dégradation du phosgène dans l'atmosphère :



Piégeage direct du phosgène sur tamis moléculaire impossible : hydrolyse



Dérivation du phosgène dans le tube de prélèvement en 1 composé stable et piégé sur Tenax



Analyse TD/GC/MS

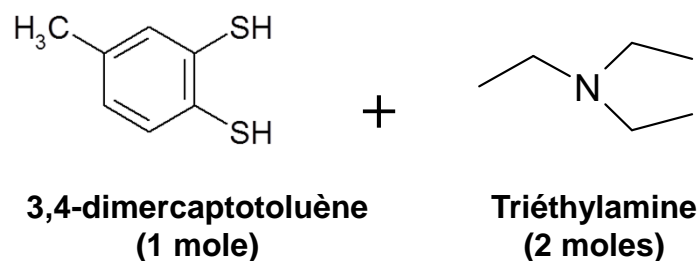
Analyse du phosgène par TD-GC-MS

• Principe

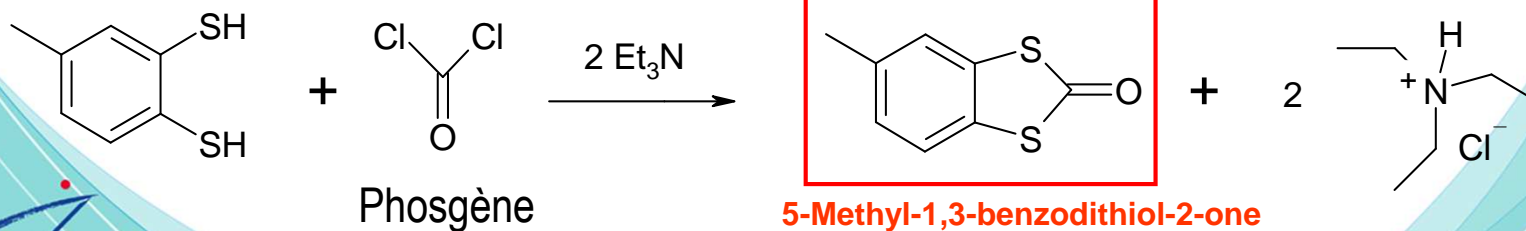
- ✓ Dépôt dans un tube Tenax® GR de 100 ou 500 µl d'une solution réactive visant à dériver le phosgène en un composé stable
- ✓ Pompage de 1 litre d'atmosphère au travers du tube (10 minutes à 100 mL/min)
- ✓ Analyse du tube par TD-GC-MS suivant la méthode standard d'analyse des semi-volatils sur Tenax

• Solution réactive

Solution d'hexane contenant :

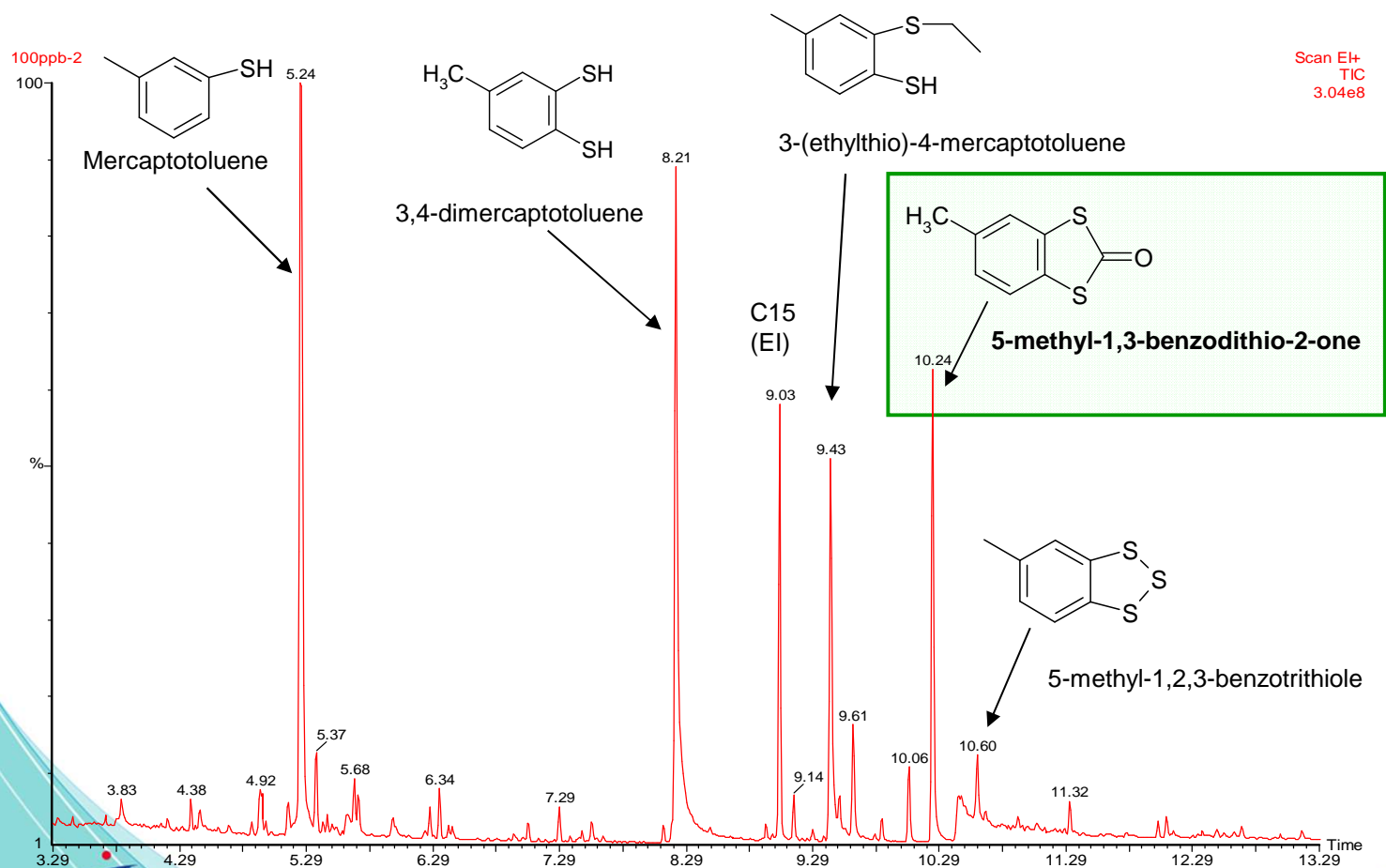


• Réaction de dérivation

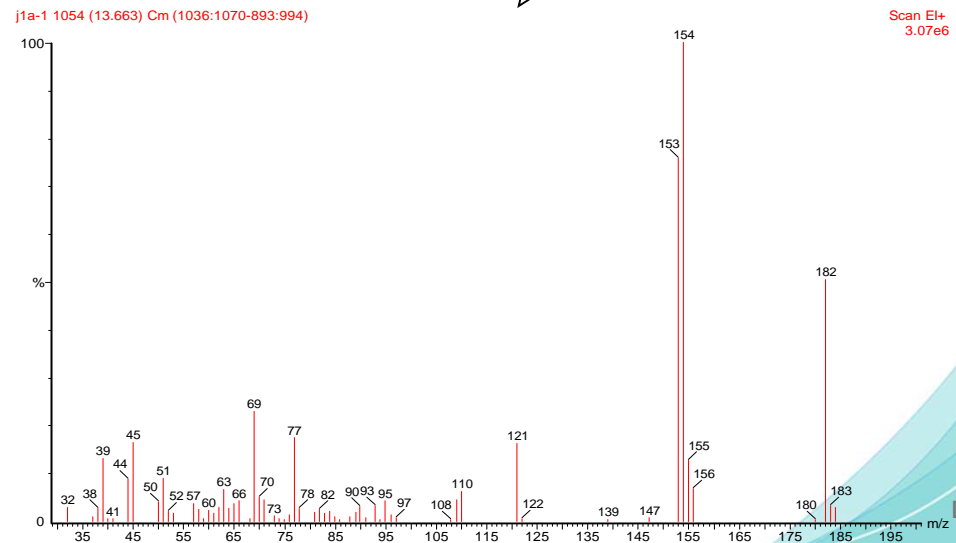
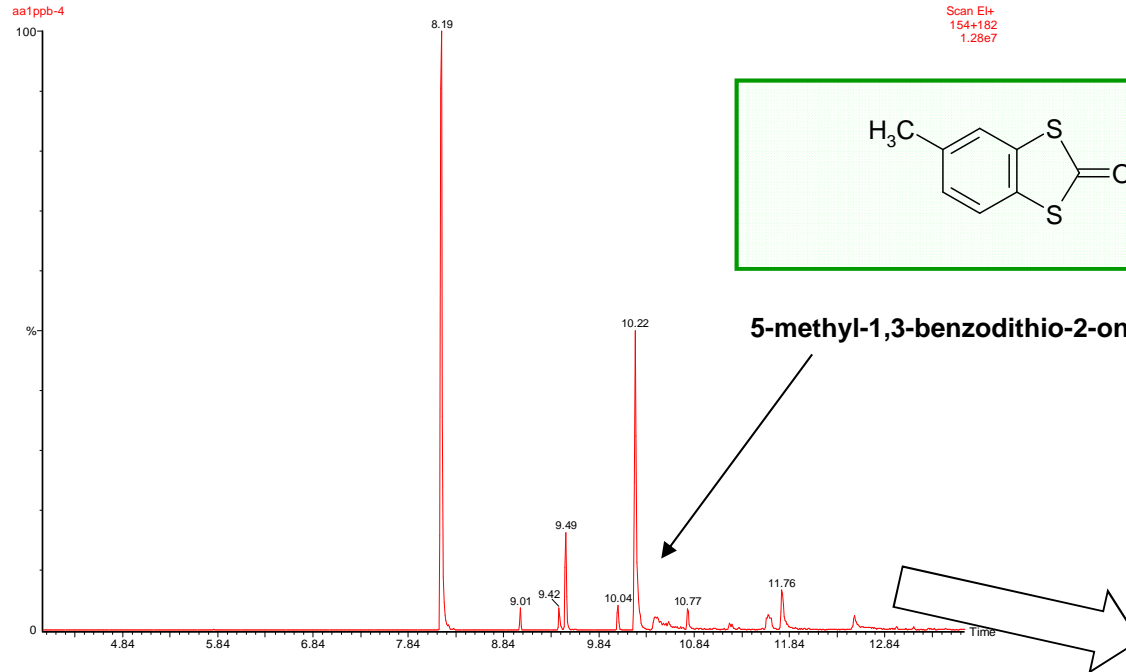


Courant d'ion total d'1 prélèvement gazeux à 100 ppb

- Prélèvement de 1L d'1 atmosphère à 100 ppb de phosgène sur Tenax® GR tube préalablement conditionné avec solution réactive



EIC (m/z 154+182) du prélèvement gazeux à 100 ppb



Rendements de désorption

#	Piégeage sur tube d'1 L de phosgène à 1 ppm
1	1 ^{ère} analyse du tube Tenax (A_1)
2	analyse d'un tube Tenax vide (A_p)
3	2 ^{nde} analyse du tube Tenax (A_2)

Rendement de désorption du piège $R_{\text{trap}} = \frac{A_1}{A_1 + A_p}$

Rendement de désorption du tube $R_{\text{tube}} = \frac{A_1}{A_1 + A_2}$

Paramètres de désorption

Tube desorption temperature	280°C
Tube desorption time	3 min
Trap desorption temperature	300°C
Trap desorption time	15 min



Rendements de désorption	Valeur moyenne (n = 6), 95% de confiance
tube	99.9 ± 1.2 %
piège	97.1 ± 2.3 %

Analyse du phosgène par TD-GC-MS

- **LODM** $\left(\frac{\text{Aire}_{\text{ech}}}{\text{Aire}_{\text{Bl}}} > 5 \right)$ → 50 ppb pour 100 µL de réactif
75 ppb pour 500 µL de réactif
- **Répétabilité** → 13% pour 100 et 500 µl de réactif
Indépendante de la concentration
- **Sélectivité** → Méthode sélective (pas d'effet lié à la matrice)
- **Spécificité** →
 - Méthode non spécifique : présence du composé de dérivation dans le blanc Tenax
 - Meilleure spécificité avec 100 µL de réactif
- **Linéarité** → 2 domaines de linéarité :
[100 ppb – 2,5 ppm] et [2,5 ppm – 10 ppm]

Anal. Bioanal. Chem. (2014) 406:5137–5145, Y. Juillet et coll.

"Development and validation of a sensitive thermal desorption – gas chromatography – mass spectrometry (TD-GC-MS) method for the determination of phosgene in air samples"

Conclusions / prélèvement toxiques de guerre

- **Prélèvement gazeux préconisé sur tubes et employé en routine par l'armée française**

- Technique simple, rapide et bon marché
- Méthode discrète et peu encombrante
- Peu de formation nécessaire
- Grande variété d'adsorbants \Rightarrow large gamme de composés collectables
- Concentration de l'échantillon lors du prélèvement (gain en sensibilité)
- Tubes réutilisables en moyenne 200 fois

- **Inconvénients**

- Echantillonnage sélectif (atténué par l'emploi de tubes multi-support)
- Conditionnement impératif et régulier (nécessite un régénérateur)
- Analyse unique d'un tube si pas de recollecte (obligation de multiplier les prélèvements)



QUESTIONS ?

