



**IRSST**

Institut de recherche en  
santé et en sécurité  
du travail du Québec

# Profil-recherche 43

## Stabilité de mélanges de gaz dans divers sacs d'échantillonnage

<b>Responsable :</b> Pierre Larivière, direction des Laboratoires, IRSST	<b>Groupe de travailleurs concerné :</b> Tous les travailleurs
--	---

### L'origine et le contexte

Cette étude fait partie d'un programme de contrôle de qualité visant à vérifier certains outils utilisés en hygiène industrielle, lors d'un programme de surveillance de l'environnement des travailleurs.

Selon la stratégie d'intervention utilisée, différentes techniques peuvent servir à déterminer les concentrations dans un mélange gazeux. L'analyse chromatographique en laboratoire d'un échantillon prélevé dans le milieu de travail, est une méthode répandue dans les cas à implication légale, tels que le refus de travail ou l'inspection de conformité. L'air contaminé par les gaz à analyser doit être échantillonné dans des contenants pratiques qui permettent la conservation des échantillons jusqu'au moment de l'analyse.

Des sacs d'échantillonnage fabriqués de différents matériaux polymérisés (matières plastiques) sont utilisés depuis plusieurs années. Une revue de la littérature a permis de constater que ces sacs peuvent faire l'objet d'une contamination de par leur composition chimique. Des pertes ou diminutions de volume des gaz prélevés ont également été signalées.

### Les objectifs

Vérifier la stabilité de divers mélanges de gaz dans les principaux sacs d'échantillonnage disponibles à l'heure actuelle en fonction du temps d'entreposage, de la composition du sac et de la température.

### L'objet

Quatre types de sac ont été mis à l'essai: le sac alumine de Calibrated Instruments Inc.: le sac Tedlar\* (en deux formats d'épaisseur); le sac Teflon\* et le sac Saran\*. Les mélanges de gaz étaient constitués de CO<sub>2</sub> (anhydride carbonique communément appelé bioxyde de carbone); de CO (oxyde de carbone ou monoxyde de carbone); de O<sub>2</sub> (oxygène) et de quatre hydrocarbures aliphatiques saturés de C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>. CH<sub>4</sub> (le méthane), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (l'éthane), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (le propane) et C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (le butane).

### La méthodologie

Les mélanges de gaz ont été préparés selon une méthode recommandée par l'Organisation internationale de normalisation à partir d'un mélangeur automatique et de cylindres de gaz purs.

L'analyse de la majorité des mélanges gazeux a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse à l'aide des détecteurs appropriés. Cette technique permet de séparer un mélange de composés gazeux ou volatils sur une colonne généralement remplie de particules solides enduites d'un polymère. L'échantillon est entraîné dans la colonne à l'aide d'un gaz porteur. Chaque constituant est retenu plus ou moins longtemps par la phase stationnaire dépendant de son point d'ébullition et de son affinité pour la phase stationnaire. A la sortie de la colonne de séparation, un détecteur permet de connaître la concentration des différents constituants du mélange.

La chromatographie en phase gazeuse peut également être utile pour calculer la concentration totale des hydrocarbures volatils (C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>). Dans ce cas, la séparation des constituants n'est pas nécessaire et l'analyse s'effectue avec une colonne vide. La concentration des hydrocarbures est alors exprimée en ppm de méthane. Ainsi, si l'échantillon est constitué de 10 parties par million (ppm) d'éthane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) qui est environ deux fois plus lourd que le méthane (CH<sub>4</sub>), l'analyse indiquerait une concentration en hydrocarbures volatils totaux (C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>) de 20 ppm (en équivalent de méthane).

L'analyse de l'oxyde de carbone (CO), a été effectuée à l'aide d'un analyseur à spectrophotométrie infrarouge. Cette méthode est basée sur le fait que certaines substances, dont le CO, absorbent la lumière infrarouge; l'intensité de cette absorption à une longueur d'onde donnée peut être reliée à la concentration de la substance.

\* Appellation commerciale (marque déposée)

La chromatographie en phase gazeuse a été couplée à la spectrométrie de masse pour l'identification des hydrocarbures provenant de la paroi des sacs. Le spectromètre de masse est un instrument qui permet de morceler une molécule en fragments caractéristiques. Le spectre obtenu est relié à la structure de la molécule et sert à l'identifier. Le chromatographe sépare donc le mélange, et les constituants sont ensuite identifiés par le spectromètre de masse.

Les résultats des essais d'étanchéité ont été interprétés à l'aide d'un modèle de régression linéaire. Cette méthode décrit la relation entre deux variables (la concentration du gaz analysé et le temps) à l'aide d'une droite. Une méthode statistique, la méthode des moindres carrés, permet de calculer la droite qui correspond le mieux aux points expérimentaux. Cette droite aura une pente nulle (mesure de l'inclinaison de la droite par rapport à l'horizontale) si la concentration du gaz ne varie pas en fonction du temps. La pente sera positive si la concentration augmente, et négative si elle diminue en fonction du temps.

## Le déroulement

Les quatre types de sacs choisis avaient les compositions suivantes: le sac alumine était constitué de cinq couches (de l'extérieur vers l'intérieur): polyéthylène/polyamide (nylon)/ aluminium/ polychlorure de vinylidène (composition des pellicules plastiques d'emballage alimentaire du type Saran Wrap) / polytéraphthalate de glycol (polyester).

Le sac Tedlar: polyfluorure de vinylidène.

Le sac Teflon: tétrafluoroéthène perfluoroprène.

Le sac Saran: polychlorure de vinylidène.

L'épaisseur des sacs variait entre 0,05 et 0,13mm. Les sacs Tedlar et le sac alumine étaient munis de valves de type Roberts en nickel/laiton. Les valves des sacs Saran et Teflon ont dû être modifiées afin de s'adapter à la valve d'injection sur le chromatographe.

Les gaz sélectionnés font l'objet de demandes régulières de la part des intervenants de la CSST et leur concentrations ont été choisies en fonction des normes en vigueur ou des concentrations rencontrées en industrie. Les mélanges suivants ont servi aux études d'étanchéité:

CO<sub>2</sub>: 0,05; 0,50 et 2% dans une matrice d'azote (N<sub>2</sub>);

O<sub>2</sub>: 0; 10% et 21% dans une matrice d'azote (N<sub>2</sub>);

CO: 2,5; 5,0 et 60 ppm dans une matrice d'air;

CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>: 55 ppm de chaque constituant dans une matrice d'air.

Les analyses ont été effectuées le jour même du mélange afin de connaître la concentration initiale, puis à intervalles réguliers pour une période allant jusqu'à 29 jours.

Un groupe témoin de sacs a été intégré à l'étude afin de vérifier l'influence de la manipulation des sacs sur la concentration initiale des mélanges de gaz. L'analyse des mélanges dans ces sacs a été effectuée au début et à la fin de l'étude.

Les résultats des premiers essais, visant à évaluer l'efficacité des sacs à conserver la concentration initiale du gaz, ont amené l'abandon des sacs Saran et Teflon. Seuls les sacs Tedlar (dans ses deux formats) et le sac alumine ont fait l'objet des autres essais.

L'effet de la température sur la stabilité des mélanges de gaz a été vérifié en entreposant les sacs remplis d'anhydride carbonique, d'oxygène et d'oxyde de carbone à -20°C pendant 48 heures. Les mélanges ont été analysés après le remplissage et l'entreposage des sacs à la suite d'une stabilisation de deux heures à la température de la pièce.

Trois sacs de chaque fabricant ont été remplis d'air zéro (contenant moins de 2 ppm en équivalent de méthane, d'hydrocarbures volatils) pour vérifier la contamination des sacs par des hydrocarbures provenant de la paroi des sacs. Ces sacs ont été analysés deux fois: au remplissage et après une période de 29 jours.

## Les résultats

Des pertes significatives ont été observées pour tous les mélanges conservés dans les sacs Teflon et ce, autant dans le groupe témoin que dans le groupe expérimental. Ces résultats s'expliquent par la modification apportée à la valve qui l'a rendue beaucoup moins étanche. La valve du sac Saran a également été modifiée et quelques résultats obtenus avec ce sac peuvent être attribués à cette modification. Par contre, l'obtention de quelques résultats valables, notamment pour l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique, rend l'interprétation difficile. Quoi qu'il en soit, l'incertitude de ces résultats a amené l'abandon de ces deux types de sac à cette étape.

Pour le sac alumine et le sac Tedlar, on observe une diminution assez significative de la concentration des hydrocarbures en fonction du temps. Ces pertes, très marquées par le méthane, diminuent en fonction de l'augmentation du poids moléculaire des hydrocarbures (donc du méthane au butane). Deux facteurs peuvent expliquer ces pertes observées dans le groupe témoin et le groupe expérimental: la diffusion à travers le sac ou l'absorption (phénomène physico-chimique par lequel un gaz se lie à une surface) sur les parois du sac.

Le sac alumine s'avère le plus efficace pour conserver l'oxyde de carbone, l'anhydride carbonique et l'oxygène. Les deux sacs Tedlar sont aussi efficaces que le sac alumine pour l'oxyde de carbone et presque autant pour l'anhydride carbonique. Par contre, ces sacs ne peuvent empêcher la diffusion de l'oxygène (provenant de l'air ambiant) à l'intérieur du sac.

On observe des diminutions de concentrations d'oxyde de carbone lorsque sa concentration se situe aux environs de 60 ppm pour tous les sacs utilisés. Cette diminution n'est pas observée dans le groupe témoin à une concentration d'environ 40 ppm. Cette perte pourrait être attribuée à l'absorption de l'oxyde de carbone sur les parois du sac ou à des réactions entre les constituants du mélange.

L'entreposage du sac alumine et du sac Tedlar, à -20°C pendant 48 heures, n'a aucun effet sur la concentration initiale des gaz étudiés.

La contamination par les hydrocarbures provenant de la paroi des sacs est très marquée dans le sac alumine comparativement au sac de marque Tedlar. Ceci peut s'expliquer par la composition différente des deux types de sacs. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse a permis d'identifier les hydrocarbures: il s'agit de composés aliphatiques (excluant donc les composés aromatiques tels le benzène) comprenant de 10 à 20 atomes de carbone.

### **Les principales conclusions**

- Le sac alumine de la compagnie Calibrated Instruments s'est avéré le plus efficace pour conserver, sur une période de 29 jours, l'anhydride carbonique, l'oxygène et l'oxyde de carbone. Les sacs Tedlar sont aussi efficaces à conserver le CO<sub>2</sub> et presque autant pour l'anhydride carbonique.

- On observe des pertes significatives des hydrocarbures de C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> pour tous les sacs étudiés.

- Les valves sur les sacs Saran et Teflon sont inadéquates pour le prélèvement et l'analyse des échantillons gazeux; la valve de type Roberts est à la fois pratique et étanche.

- Les variations de température entre le prélèvement et l'analyse des échantillons n'a eu aucun effet sur la concentration initiale du gaz dans les sacs alumine et Tedlar.

### **Les prolongements de la recherche**

L'étude a permis de sélectionner les meilleurs sacs d'échantillonnage pour le prélèvement et l'analyse de certains gaz qui font l'objet de demandes régulières de la part des intervenants de la CSST.

Au Québec, la température extérieure est inférieure à 0°C pour plus de 4 mois par année. Or, les résultats de cette étude permettent d'affirmer que le sac alumine et le sac Tedlar peuvent être entreposés à basse température pour des périodes allant jusqu'à 48 heures.

La contamination possible des échantillons, par les hydrocarbures provenant de la matrice des sacs aluminés et Tedlar, a amené la Direction des laboratoires de l'IRSST à modifier sa méthode de détermination des hydrocarbures totaux (exprimés en équivalent de méthane) par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne vide. En effet, la présence des hydrocarbures provenant de la paroi des sacs peut entraîner une surévaluation des hydrocarbures présents dans l'échantillon. Cette méthode a donc été abandonnée, au profit de la chromatographie en phase gazeuse avec séparation des hydrocarbures de C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> sur une colonne remplie d'un absorbant solide. Les hydrocarbures provenant de la matrice du sac n'interfèrent plus dans la méthode puisque ces hydrocarbures ont des points d'ébullition supérieurs aux gaz échantillonnés et sont retenus plus longtemps sur la colonne.