

Phosgène M-343

Prélèvement : Actif sur Tube commercial de résine XAD2 ® imprégné

Analyse : CPG détection thermoionique

Données de validation _____ Partiellement disponibles

Numéro de la méthode _____ M-343

Ancien numéro de fiche _____ 075

Substances

Informations générales

| Nom | Fiche Toxicologique |
|----------|---------------------|
| Phosgène | FT Phosgène |

| Nom | Numéro CAS | Formule Chimique | Masse molaire |
|----------|------------|--------------------|---------------|
| Phosgène | 75-44-5 | CCl ₂ O | 98,91 |

| Substance | données de validation |
|-----------|-----------------------|
| Phosgène | Validation_255 |

Principe et informations

Cette méthode décrit le prélèvement et l'analyse du phosgène. Celui-ci est prélevé au travers d'un tubecommercial de résine XAD2 imprégnée d'un réactif de dérivation. La tétrabutylurée formée est alors analysée par chromatographie en phase gazeuse avec détection thermoionique.

Principe de prélèvement et d'analyse

Etat physique _____ Gaz et vapeurs

Type de prélèvements _____ Actif

Dispositifs de prélèvement actif pour le prélèvement de gaz ou vapeurs ¹

¹ <http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-prelevement-gaz-vapeur-actif.pdf>

Nom du dispositif _____ Tube commercial de résine XAD2 ® imprégné

Technique analytique _____ CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Injecteur _____ SPLIT/SPLITLESS

Détecteur _____ DETECTION THERMOIONIQUE

Domaine d'application

| Substance | Quantité minimum sur le dispositif | Quantité maximum sur le dispositif |
|-----------|------------------------------------|------------------------------------|
| Phosgène | 0,6 µg | 12 µg |

Liste des réactifs

- n-HEPTANE

Consignes de sécurité pour les manipulations en laboratoire ²

² <http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%20953>

Méthode de prélèvement

Principe général et mise en œuvre pratique du prélèvement ³

³<http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-prelevement-principe.pdf>

Nombre d'éléments (dispositifs) composant le dispositif en série _____ 1

Dispositif de prélèvement

Type de dispositif _____ ■ TUBE 110 mm diam 8 mm

Support ou substrat de collecte _____ ■ RESINE XAD2® IMPREGNEE

Quantité de support dans la plage de mesure (mg) _____ 400

Quantité de support dans la plage de garde (mg) _____ 200

Préparation du substrat :

Tube commercial de résine de XAD-2 imprégnée de dibutylamine.

Commentaires, conseils, consignes :



Conditions de prélèvement

Plage de débit

Débit mini (L/min) _____ 0,500

Débit maxi (L/min) _____ 1

15 minutes (VLEP-CT possible dans ces conditions) _____ oui

Temps de prélèvement maximum _____ 2

Particularités, commentaires, conseils :

Pour la vérification du respect de la VLEP, prélèvement de 30 à 75 L (1h à 1h30), à 0,5 L/min ou 1 L/min.

Pour la vérification du respect de la VLCT, prélèvement de 15 L d'air à 1 L/min.

Pompe de prélèvement

■ Pompe à débit de 0,1 à 3,5 L/min

Préparation des dispositifs de prélèvement en vue d'une intervention en entreprise ⁴

⁴<https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-intervention-preparation/metropol-intervention-preparation.pdf>

Méthode d'analyse

Principe général de l'analyse en laboratoire ⁵

⁵<http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-principe.pdf>

Préparation de l'analyse

Durée de conservation testée et validée pour les prélèvements _____ 3 semaine(s)

Conditions de conservation testée et validée pour les prélèvements :

Les supports prélevés doivent être conservés au moins 8 jours avant l'analyse afin d'optimiser le taux de dérivation.
Ils peuvent ensuite, être conservés 15 jours à température ambiante sans perte de produit.

Séparation des plages _____ oui

Nombre d'étapes de préparation _____ 2

Commentaires sur les étapes :

Première étape : désorption du dérivé par de l'heptane.
Deuxième étape : neutralisation de l'excès de dibutylamine

1 étape de préparation :

Etape de préparation n° 1

Séparation des plages _____ oui

Solvant ou solution _____ ■ n-HEPTANE

Type de préparation _____ ■ Désorption

Volume _____ 5 mL

Ultrasons _____ 4 min

Autres conditions de préparation :

Après les 4 minutes d'ultra-sons, transférer 2 mL de surnageant dans un flacon de 4 mL et ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique N, destiné à neutraliser l'excès de dibutylamine.
Agiter vigoureusement et laisser décanter les deux phases.
Effectuer l'analyse sur la phase supérieure.

Dérivation

Moment de la dérivation _____ lors du prélèvement

Réactif _____ ■ DIBUTYLAMINE

Temps de dérivation _____ 96 h

Nom du/des dérivé(s) formé(s) et numéro(s) CAS correspondants :

Le phosgène réagit avec la dibutylamine imprégnée sur la résine XAD-2 pour former de la tétrabutylurée.

Commentaires :

Les deux fonctions -Cl du phosgène sont dérivées en $-N[(CH_2)_3-CH_3]_2$. La première dérivation est rapide, mais la cinétique de la deuxième fonction est très lente (au moins quatre jours). Il est donc impératif de conserver les tubes une semaine avant d'effectuer l'analyse.

M Phosgène = 98,92 g/mol

M tétrabutylurée = 284,48 g/mol

Commentaires, conseils ou conditions particulières

Lors de la mise au point de cette méthode, du phosgène pur a été utilisé afin de déterminer le rendement de dérivation. Il a été démontré que ce rendement de dérivation était satisfaisant (voir validation complémentaire). La mise en oeuvre de la méthode ne nécessite donc plus d'utiliser du phosgène pur, il est préférable de réaliser les solutions de référence à partir de tétrabutylurée.

1 condition analytique :

Condition analytique n° 1

Les conditions analytiques utilisées lors du développement de la méthode sont fournies avec les données de validation.

Technique analytique _____ ■ CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Injecteur _____ ■ SPLIT/SPLITLESS

Colonne _____ ■ APOLAIRE

Détecteur _____ ■ DETECTION THERMOIONIQUE

Etalonnage et expression des résultats

La méthode d'étalonnage indiquée est celle utilisée lors du développement. Elle n'a cependant pas de caractère obligatoire

Méthodes d'étalonnage pour la quantification des polluants⁶

⁶<https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-etalonage/metropol-analyse-etalonage.pdf>

Principe d'étalonnage _____ externe

Solvant de l'étalon _____ ■ n-HEPTANE

Commentaires :

Lors du prélèvement le phosgène est dérivé en tétrabutylurée, l'étalonnage est donc réalisé à partir d'une solution mère de tétrabutylurée (ratio dérivé/phosgène = 2,9).

Préparer une gamme de solutions étalons de la façon suivante :

- Préparer une solution-mère en pesant environ exactement 20 mg de tétrabutylurée dans 10 mL de n-heptane
- Effectuer des dilutions afin d'obtenir des solutions étalons correspondant à une plage de concentrations allant de 2 µg à 40 µg de tétrabutylurée dans 5 mL de n-heptane.

Calcul de la quantité de substance sur le dispositif :

La quantité de tétrabutylurée dans les échantillons analysés est calculée à partir de la comparaison des surfaces ou des hauteurs de pics par-rapport à celles obtenues avec les solutions étalons.

Quantité de phosgène dans l'atmosphère :

$$C(\text{mg}/\text{m}^3) = (M_p - M_b) * (1000/V) * (M_1/M_2)$$

avec : Mp (mg) : Quantité de tétrabutylurée dans l'échantillon analysé

Mb (mg) : Quantité moyenne de tétrabutylurée pour les blancs de laboratoire

V (L) : Volume d'air prélevé

M1 : Masse molaire du phosgène (M1 = 98,92)

M2 : Masse molaire de la tétrabutylurée (M2 = 284,84)

Calcul de la concentration atmosphérique⁷

⁷<https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-resultat-calcul-concentration/metropol-resultat-calcul-concentration.pdf>

Contacts

metropol@inrs.fr

Bibliographie

James P. HENDERSHOTT - The simultaneous determination of chloroformates and phosgene at low concentrations in air using a solid sorbent sampling-gas chromatographic procedure. Am. Ind. Hyg. Assoc. J.47(12) : 742-746 (1986)

Historique

| Version | Date | Modification faisant l'objet de la nouvelle version | Paragraphes concernés |
|------------|--------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|
| 075 | jusqu'au 14/08/013 | Création et mise à jour | |
| 075/V01.01 | 14/08/2013 | Nouvelle présentation. Révision de la terminologie | Toute la fiche |
| M-343/V01 | 05/2016 | Mise en ligne | |