

Analyse de gaz de conteneur par spectrométrie de masse à ionisation sélective type tube de vol



Un conteneur est en quarantaine sur un quai de Rotterdam depuis la mi-février. Lors d'un contrôle fortuit, l'air présent dans ce conteneur a été qualifié de très toxique. Ce cas n'est pas isolé. Un conteneur maritime sur cinq contient des fumigants. De nombreux conteneurs passent à travers les mailles du filet, bien qu'une nouvelle méthode de mesure sûre existe pour un contrôle sans faille.

Déjà en 2002, le RIVM (*Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu - Institut National des Pays-Bas pour la Santé Publique et l'Environnement*) a prouvé par des mesures que plus de 20 % de tous les conteneurs contiennent des gaz contre les parasites, et souvent dans des teneurs élevées intolérables. Cette tendance s'est confirmée l'année dernière, lors de mesures dans le port de Hambourg. Il est d'usage, mais pas toujours légalement obligatoire, de protéger les marchandises lors de longs transports contre les parasites et les maladies. Les gaz utilisés sont par exemple le bromure de méthyle, le bromure d'éthylène, l'oxyde d'éthylène, la chloropicrine, le fluorure de surfuryl, le 1.2 dichloroéthane, le formaldéhyde, la phosphine et le cyanure d'hydrogène. Ces substances sont loin d'être inoffensives, et la liste des gaz utilisés ne cesse d'augmenter. Chaque année, les ports d'Anvers et de Rotterdam accueillent à eux seuls plus de 15 millions de conteneurs. Pour la Belgique et les Pays-Bas, il s'agit donc de plus de 8.000 conteneurs toxiques par jour ! Le contrôle de gaz défendus ou de concentrations de gaz trop élevées dans ces chargements exige des appareils de mesure de pointe. Ces appareils existent, mais les autorités ne les utilisent pas. La probabilité d'être pris est faible, car peu de mesures sont effectuées, et lorsqu'elles le sont, elles le sont mal.

Au-delà des valeurs CMA

Dans certains cas, le gazage de conteneurs complets, avec leurs marchandises, s'avère efficace contre les insectes. Mais la méthode de gazage comporte de graves inconvénients. Les gaz sont par exemple particulièrement toxiques et même neurotoxiques. Pour le personnel douanier et portuaire, l'ouverture de ces conteneurs implique des risques. Souvent, les concentrations de gaz dans les conteneurs excèdent nettement les valeurs de la Concentration Maximale Autorisée (CMA) de 0,1 à 0,5 ppm. Sans le savoir, les intermédiaires et même les consommateurs sont eux aussi exposés à ces gaz toxiques. Une étude du RIVM de 2005 révèle par exemple que le gazage au bromure de méthyle laisse des traces dans les produits finis, comme les médicaments, les aliments et les matelas.

Tubes à absorption

Jusqu'à présent, le personnel douanier et portuaire utilise des tubes à adsorption pour mesurer les gaz dangereux dans les conteneurs. Avec cette méthode, une quantité d'air du conteneur est pompée dans un tube en verre rempli de matière adsorbante. Le tube se colore si un gaz est présent dans l'air. Le collaborateur se base sur cette réaction pour interpréter visuellement la coloration pour estimer la concentration. Chaque composant à mesurer exige un tube spécifique à usage unique. Pour procéder au contrôle d'un conteneur, dix à trente tubes doivent être échantillonnés en fonction du nombre de composants et des points de mesure dans le conteneur. Un processus très fastidieux, où l'interprétation du résultat peut différer selon l'opérateur. De plus, aucun tube de mesure n'a encore été conçu pour certains gaz plus récents, comme le 1,2 dichloroéthane. La thermodesorption GC-MS est surtout utilisée comme technique d'analyse par les laboratoires de contrôle pour confirmer les conteneurs suspects. La complexité et les longs temps d'attente rendent toutefois cette méthode inappropriée pour mesurer rapidement un grand nombre de conteneurs.

Mesure quantitative

La spectrométrie de masse à ionisation sélective type tube de vol présente davantage de possibilités. Il s'agit d'une méthode de mesure rapide et quantitative, permettant de détecter un spectre de gaz dans une plage de concentration de 1 ppb à 100 ppm. Le principe de mesure est basé sur une ionisation chimique douce, avec des ions précurseurs (H_3O^+ , O_2^+ ou NO^+) à travers un tube (*flow tube*), suivie par l'analyse des ions produits avec un spectromètre de masse. Certains composants, comme de l'insecticide à base de fluorure de surfuryl, peuvent également être mesurés en ionisation négative.

L'entreprise néo-zélandaise Syft Technologies Ltd a conçu la technologie SIFT-MS dans l'appareil Voice200. Aux Pays-Bas, ce système de mesure est commercialisé par Interscience. Le système fonctionne en toute autonomie. Il fournit immédiatement des résultats objectifs et n'exige aucune connaissance analytique de la part de l'opérateur. La cabine proche du pont-basculé convient par exemple déjà pour installer le système, mais une version mobile en est également possible. L'ionisation chimique combinée à plusieurs ions précurseurs assure une sélectivité élevée. Le système peut déterminer des substances apparentées avec des masses identiques, comme par exemple l'acétone et le propanal, et ce en juxtaposition et sans interférence mutuelle. Les composants volatils avec un poids moléculaire jusqu'à 240 unités de masse atomique peuvent être mesurés avec le système. L'extension de la mesure avec de nouvelles substances problématiques comprises dans la portée du Voice200 n'exige pas de modification du hardware.

Coûts par analyse

La technologie a été testée en collaboration avec les autorités portuaires australiennes qui l'utilisent déjà dans cinq ports depuis plusieurs années. Dans la minute et sans préparation de l'échantillon, le Voice200 mesure la composition du gaz dans un conteneur et fournit immédiatement un rapport sur la concentration à l'opérateur, avec une déclaration d'absence de gaz. La mesure rapide permet à un opérateur de niveau secondaire professionnel de mesurer facilement 200 conteneurs par jour avec le système. De telles quantités sont absolument impossibles à atteindre avec la méthode d'adsorption. L'achat d'un Voice200 (quelque 200.000 €) est rapidement récupéré lors du contrôle de grandes quantités de conteneurs. Les frais d'analyse sont en effet minimes. Lors d'un contrôle de fumigants avec des tubes à adsorption, les coûts dépendent du nombre de composants à établir. Dans le cas d'un prix de revient moyen de quelque 10 € par tube, les frais peuvent s'élever à 70 € par point de mesure et à 200 € en cas de conteneurs segmentés. Avec le Voice200, les coûts opérationnels sont limités à la consommation d'hélium. Ce qui revient à moins de 1 € par échantillon, quel que soit le nombre de composants à mesurer. Sur base de quelque 350 échantillons par mois, la mesure avec

'Go' ou 'no go' ?

Compound	Concentration (ppm)
Hydrogen cyanide	0.10
methyl bromide	0.21
chloropicrin	0.22
ethylene dibromide	0.41
ethylene oxide	1.51
phosphorus trihydride	0.24
formaldehyde	0.08

Un screendump d'un conteneur toxique. Les teneurs en chloropictine et en oxyde d'éthylène, dans ce cas établies avec le précurseur du Voice200 (le Voice100), dépassent la valeur autorisée. Un coup d'œil à l'écran suffit pour que l'opérateur sache si le conteneur peut être ouvert.

les appareils de Syft peut signifier une économie de 20.000 € par rapport aux tubes à adsorption. Ce qui signifie qu'avec ces quantités, l'appareil est amorti en un an. Un simple calcul arithmétique nous montre ainsi que les tubes d'absorption ne sont intéressants que pour les utilisateurs finaux qui ne déchargent que quelques conteneurs par jour. Indépendamment de la faisabilité de la mesure, l'utilisation des tubes lors de la mesure de grands nombres de conteneurs dans les ports est en effet inabordable.



Mesure d'hydrocarbures organiques volatils dans un bureau de douane.

Trafic de drogue et d'êtres humains

Puisque le Syft Voice200 peut mesurer tous les hydrocarbures volatils organiques, son utilisation ne peut se limiter au seul contrôle des fumigants. En Belgique, le laboratoire DCMS utilise par exemple la technique de Syft pour mesurer des composants volatils organiques divers dans l'air lors de mesures d'hygiène sur le lieu de travail. Des études sont actuellement en cours dans plusieurs ports pour contrôler, outre les fumigants prévisibles, les conteneurs quant à la contrebande de tabac, de drogue et au trafic d'êtres humains. Si cela s'avère positif, les contrebandiers auront de moins en moins envie de jouer à la roulette russe lors de l'importation de conteneurs maritimes.

Voulez-vous en savoir davantage sur la mesure rapide, sélective de gaz toxiques ? Surfez sur www.interscience.nl ou contactez l'auteur.

*Frank Koudijs**

* Frank Koudijs travaille chez Interscience bv, Postbus 5148, 4800 CC, Breda, tél. +31 (0)76-5411800.