

Décryptage

LE PRÉLÈVEMENT PASSIF DES GAZ ET VAPEURS, UNE MÉTHODE SIMPLE ET PERFORMANTE

Le prélèvement passif des gaz et vapeurs, fondé sur le principe de la diffusion moléculaire, simplifie l'étape du prélèvement lors de l'évaluation des expositions professionnelles au risque chimique. Faciles à utiliser, légers et peu coûteux, les badges passifs sont une alternative intéressante et performante aux traditionnels modes de prélèvement actif par pompage.

PASSIVE SAMPLING OF GASES AND VAPOURS, AN EFFECTIVE ALTERNATIVE FOR ASSESSING EXPOSURE TO CHEMICAL RISKS – *Passive sampling of gases and vapours, based on the principle of molecular diffusion, simplifies the sampling stage when assessing occupational exposure to chemical risks. Easy to use, lightweight, and inexpensive, passive badges are an advantageous and effective alternative to conventional active sampling modes using pumping.*

EDDY
LANGLOIS
INRS,
département
Métrologie
des polluants

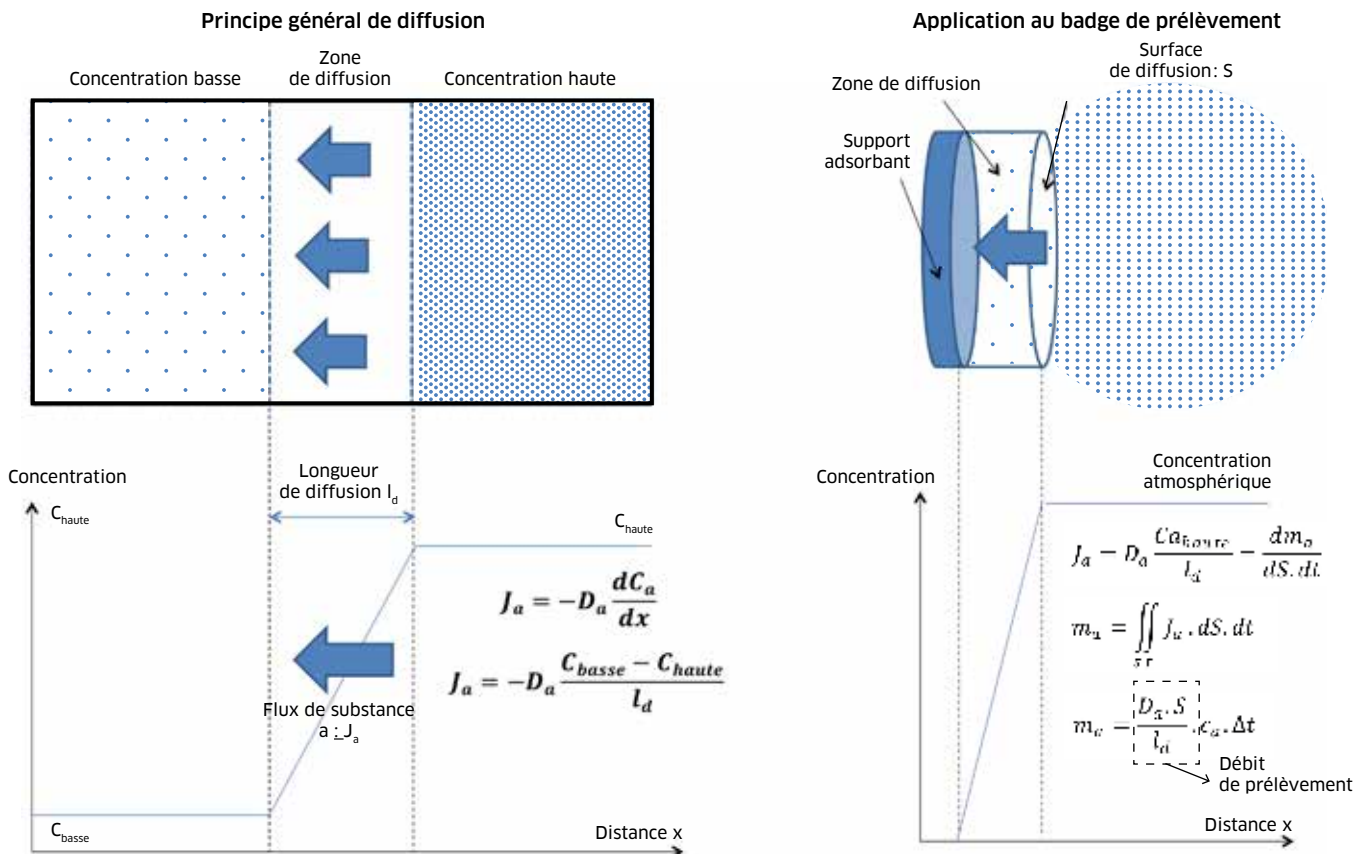
La mesure des expositions professionnelles est une étape essentielle dans la démarche générale de prévention du risque chimique. L'objectif de la mesure est variable, il peut s'agir d'une évaluation initiale d'exposition, d'une mesure de l'efficacité d'un moyen de prévention ou encore d'un contrôle réglementaire. Dans tous les cas, le résultat de la mesure doit aider le professionnel de la prévention à prendre des décisions. La mise en place de prélèvements individuels sur les opérateurs est une étape relativement lourde et délicate, car les méthodes traditionnelles sont fondées sur le prélèvement actif sur un filtre ou un support adsorbant à l'aide de pompes autonomes, suivi d'une analyse différée en laboratoire. Si les progrès technologiques ont permis de réduire l'encombrement des pompes et d'améliorer leur fiabilité, leur utilisation nécessite toujours une certaine expertise, du personnel formé et qualifié. De plus, leur coût est important et des opérations de maintenance régulières sont indispensables. Dans ce contexte, le prélèvement passif des gaz et vapeurs est une méthode alternative qui permet de s'affranchir de l'utilisation de pompes et qui simplifie l'étape de prélèvement. Largement utilisée pour la mesure de la qualité de l'air intérieur, cette technique peine

à s'imposer dans le domaine de l'air des lieux de travail, probablement parce qu'elle est mal connue.

Le principe de fonctionnement

Le prélèvement passif (Cf. Figure 1) est fondé sur le principe physique de la diffusion moléculaire, lui-même régi par la loi de Fick. Il s'agit d'une loi de potentiel, comme la loi d'Ohm ou la loi de potentiel hydraulique. Elle décrit l'établissement d'un flux de matière entre deux zones, séparées par un milieu gazeux ou liquide, lorsque les concentrations en un produit sont différentes entre ces deux zones. Le flux, qui s'établit dans le milieu, de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée, tend à égaliser les deux concentrations. Il est proportionnel à la différence de concentration et à la capacité du produit à diffuser dans le milieu. Plusieurs hypothèses de travail sont posées pour transformer cette loi physique en un véritable principe de fonctionnement. Ces hypothèses sont importantes, car elles définissent les limites d'utilisation des dispositifs de prélèvement passif.

En pratique, un dispositif de prélèvement passif est constitué d'un support adsorbant à la surface duquel les molécules d'intérêt se piègent: il s'agit souvent de charbon actif, mais cela peut également être un polymère poreux ou du carbone graphitisé.



↑ FIGURE 1 Principe de la diffusion moléculaire appliquée au badge.

Le support adsorbant constitue la zone de faible concentration, l'atmosphère environnante est la zone de forte concentration. Ces deux zones sont séparées par une zone de quelques millimètres qui est le lieu de la diffusion moléculaire. Ce lieu de diffusion peut être constitué d'un média tel que de la mousse ou de la laine de quartz ou bien, plus simplement, de l'air, séparé ou non des deux zones de concentration différentes par une ou plusieurs membranes poreuses.

Le débit de prélèvement

Le débit de prélèvement est une grandeur essentielle pour l'utilisation des badges passifs. Il s'agit, en effet, de la grandeur qui permet de relier la masse de produit collecté sur le support adsorbant à la concentration atmosphérique de la substance. Cette grandeur, calculée à partir de la loi de Fick, est composée du coefficient de diffusion de la substance dans le milieu de diffusion et des caractéristiques géométriques du dispositif de prélèvement: longueur et surface de diffusion (Cf. Figure 1). Ce qui signifie que le débit de prélèvement est propre à un couple substance-dispositif: le débit de prélèvement d'une substance sur un badge ne peut pas être utilisé pour la même substance sur un autre badge, ou bien pour d'autres substances sur le même badge. Il a la grandeur physique d'un débit, mais il ne doit pas être assimilé à un débit réel. Il représente simplement le débit auquel une pompe

devrait fonctionner pour prélever, de manière active, la même quantité de substance dans une atmosphère de concentration identique. Les valeurs moyennes de débit de prélèvement varient de quelques dixièmes à quelques dizaines de millilitres par minute selon la géométrie des dispositifs de prélèvement. Le débit de prélèvement peut être calculé à partir de modèles théoriques ou semi-empiriques, mais plus généralement il est déterminé de manière expérimentale en réalisant des prélèvements actifs et passifs de manière simultanée dans une même atmosphère de concentration contrôlée. La comparaison entre la concentration mesurée par prélèvement actif et la masse de produit collectée sur le dispositif permet d'accéder à la valeur du débit de prélèvement passif. Un grand nombre d'expérimentations est réalisé afin d'étudier l'impact des différents facteurs d'influence sur la valeur du débit. Des protocoles détaillés dans des normes internationales ou dans des publications décrivent l'ensemble des expérimentations à réaliser pour déterminer de manière précise un débit de prélèvement [1, 2].

Les différents types de badges

Comme pour les prélèvements actifs, l'analyse des dispositifs prélevés se fait de manière différée en laboratoire. Les substances piégées sur le support adsorbant sont récupérées ou « désorbées » pour être ensuite séparées et quantifiées par chromatographie. La désorption peut se faire soit à



l'aide d'un solvant, soit sous l'effet de la chaleur, il s'agit dans ce cas de la désorption thermique ou thermodésorption.

Les badges sont classés en deux catégories en fonction de la nature du support adsorbant qu'ils contiennent (Cf. Figure 2) :

- les badges de type A contenant un support désorbable au solvant, il s'agit très souvent de charbon actif. Ce type de dispositif se présente généralement sous la forme d'un disque présentant une large surface de diffusion. En effet, la désorption au solvant présente l'inconvénient d'être peu sensible, il est donc nécessaire de prélever un maximum de substance et, pour cela, d'augmenter le débit de prélèvement et donc la surface de diffusion;
- les dispositifs de type B contiennent des supports thermodésorbables de type polymères poreux, carbone graphitisé ou encore tamis moléculaire. Ces badges, qui se présentent plutôt sous la forme de cylindres allongés avec une zone de diffusion axiale relativement faible ou bien radiale plus élevée, présentent l'avantage d'être réutilisables.

Les facteurs d'influence

De nombreux paramètres ont une influence sur la valeur du débit de prélèvement. Selon le type de substance, le type de dispositif ou les conditions environnementales du prélèvement, ces paramètres peuvent ou non être négligés. C'est le cas par exemple de la température, de la pression ou de l'humidité relative. En effet, quand ces paramètres ont des valeurs comprises dans des fourchettes couramment rencontrées dans les atmosphères de travail, ils n'ont pas d'influence sur le débit de prélèvement. Si l'impact est important, le fabricant du badge doit l'évaluer et le signaler aux utilisateurs, par une restriction des conditions d'utilisation.

D'autres paramètres peuvent avoir un impact plus significatif sur le bon fonctionnement des dispositifs de prélèvement passif. Il s'agit notamment de la nature du support adsorbant et de la vitesse faciale d'air. Les adsorbants utilisés pour les dispositifs passifs doivent être « idéaux » ou « parfaits ». Cela signifie qu'une fois piégées à leurs surfaces, les substances d'intérêt ne doivent plus être « relâchées » vers le milieu extérieur. Cette hypothèse de travail est vérifiée lorsque le support adsorbant est du charbon actif, car les interactions mises en jeu sont suffisamment fortes pour retenir les substances piégées. En revanche, les supports utilisés pour la désorption thermique mettent en œuvre des interactions de plus faible intensité et les composés piégés à leur surface peuvent être facilement libérés dans certains cas. Cette situation devient gênante lorsque la concen-

tration atmosphérique devient nulle. En effet, dans ce cas, selon la loi de Fick, un flux de matière va s'établir du milieu le plus concentré - la surface du support adsorbant - vers le milieu le moins concentré - l'atmosphère. Ce phénomène qui tend à altérer la valeur du débit de prélèvement du dispositif est appelé la rétrodiffusion. Il est plus ou moins prononcé selon la nature des interactions entre le support adsorbant et les substances piégées. Il est généralement connu et est partiellement pris en compte dans le débit de prélèvement « apparent » donné par le fabricant du dispositif. La vitesse faciale d'air est également un paramètre d'influence. Une vitesse d'air trop importante à la surface du dispositif risque de réduire la longueur de la zone de diffusion; à l'inverse, une vitesse d'air trop faible risque de créer une « barrière de diffusion » à la surface du badge. Pour la plupart des badges commerciaux, la vitesse d'air pour une utilisation optimale est comprise entre 0,1 à 0,2 m.s⁻¹ et 1 à 5 m.s⁻¹.

Ces deux paramètres, rétrodiffusion et vitesse faciale d'air, sont d'influence variable selon la nature et le type de badge. Les badges de type A sont généralement constitués de charbon actif et sont donc peu sensibles à la rétrodiffusion, mais ils offrent une grande surface de diffusion et sont donc sensibles à la vitesse faciale d'air. À l'inverse, les dispositifs de type B, désorbables thermiquement, sont plus sensibles à la rétrodiffusion, mais peu sensibles à la vitesse faciale d'air, car ils présentent des surfaces de diffusion plus petites.

Enfin, les badges présentant une grande surface de diffusion sont également plus sensibles aux projections accidentelles de liquide, qui provoquent artificiellement une forte surévaluation de la concentration atmosphérique.

Les performances

De nombreuses études ont démontré l'équivalence des performances entre les dispositifs actifs et passifs que ce soit en laboratoire, dans des conditions contrôlées ou sur le terrain, en situation réelle de travail, que ce soit sur des longues durées de prélèvement (8 heures) ou sur des courtes durées (15 minutes) [3-9]. Une étude est actuellement en cours à l'INRS pour confirmer cette efficacité pour les prélèvements à court terme de toutes les substances concernées par le prélèvement passif. En effet, dans ce cas particulier, l'utilisation de badges revêt un avantage particulier, car le suivi des expositions sur 15 minutes est relativement complexe à mettre en œuvre avec des pompes. Les opérations de vérification de débit de pompe avant et après prélèvement doivent, dans ce cas, être menées dans un local pas trop éloigné des postes de travail, mais non pollué par les substances d'intérêt. Ces opérations de vérification peuvent

durer plusieurs minutes et la pompe doit être équipée du support de prélèvement. Lors de cette étape, la pollution par l'une des substances d'intérêt peut entraîner une erreur relative importante. Cette erreur devient négligeable lors des mesures d'exposition sur 8 heures. L'utilisation de badges pour ces mesures à court terme est donc particulièrement bien adaptée. Ils peuvent être installés sur le travailleur et désinstallés très rapidement puis reconditionnés dans leur emballage d'origine ou bien être rebouchés immédiatement sans qu'aucune pollution ne puisse interférer pour la mesure. Dans le même ordre d'idées, les badges sont particulièrement bien adaptés aux plans de contrôle de concentration ou aux cartographies en entreprise. Dans ces cas encore, la simplicité de mise en œuvre permet à un même utilisateur d'équiper et de suivre un grand nombre de travailleurs avec un minimum d'intervention. Leur utilisation est également idéale pour les organismes qui souhaitent évaluer l'exposition de travailleurs mais qui ne disposent pas d'unité technique de prélèvement équipée de pompes pour le prélèvement actif. C'est le cas, par exemple, de services de santé au travail ou d'entreprises de petite taille ou de taille moyenne.

Utilisation en contexte industriel

L'atout majeur des badges réside dans leur simplicité d'utilisation. L'utilisateur doit tout d'abord vérifier que les conditions optimales d'utilisation sont respectées :

- existence d'une valeur de débit de prélèvement validée pour la ou les substances d'intérêt sur le badge utilisé ;
- respect des conditions de validation du badge : température, humidité, concentration en polluant et surtout vitesse d'air suffisante à l'endroit du prélèvement ;
- absence de risques de projections liquides à la surface du badge.

Il peut alors facilement équiper le ou les travailleurs suivis, sans opération de contrôle préalable, en fixant le badge sur un col ou sur une poche se trouvant dans la sphère des voies respiratoires. Le port du badge est très facilement accepté par les travailleurs, qui oublient très rapidement sa présence, et ne génère par conséquent aucun biais dans les gestes et les pratiques. Le suivi des travailleurs peut alors être focalisé sur leurs activités et non sur la surveillance du matériel de mesure. En outre, le badge peut être utilisé sans risques dans des atmosphères explosives, dans des endroits stériles ou à proximité de champs magnétiques intenses, là où les pompes ne pourraient être utilisées. Le retrait des badges lors de pauses courtes des travailleurs est également plus simple qu'avec des dispositifs de prélèvements actifs.



Badge 3M 3500



Badge Gilian trace air



Badge Dräger



Badge Gabie et Gabie 2



Badges SKC série Chek 575



Badge SKC aldéhydes

↑Badges de type A



Badge Perkin Elmer



Badge Radiello

↑Badges de type B

↑FIGURE 2 Les différents types de dispositifs de prélèvement passif. ©INRS

Les limites actuelles de la technique ne lui permettent pas de remplacer complètement les techniques conventionnelles de prélèvement actif. Les organismes qui l'utilisent pour faire de l'évaluation de l'exposition peuvent trouver toutes les exigences auxquelles doivent répondre les dispositifs de prélèvement dans une norme française [10]. L'accréditation pour des méthodes de prélèvement passif est également possible lorsque les prescriptions de validation et d'utilisation sont respectées.

Utilisation des badges en air intérieur

Le prélèvement passif est la méthode de choix



pour les mesures de pollution en air intérieur. Dans ce domaine, les concentrations sont plus faibles et les durées de prélèvement sont plus longues, comprises entre 7 et 14 jours. Le laboratoire en charge du prélèvement installe le dispositif de prélèvement et le laisse en place dans un endroit protégé. La facilité de mise en œuvre, le faible encombrement, l'autonomie ainsi que l'absence de bruit font du prélèvement passif la technique idéale pour ce type de suivi. Le prélèvement passif est d'ailleurs très largement utilisé dans ce domaine, contrairement au domaine de l'air des lieux de travail. Les faibles vitesses d'air observées en air intérieur encouragent à l'utilisation de badges de type B, peu sensibles à la faible vitesse faciale d'air. En revanche, ces dispositifs sont plus sensibles à la rétrodiffusion qui peut, dans certains cas, atteindre des proportions importantes [9].

Les développements récents

Les limites actuelles des dispositifs de prélèvement passif sont le phénomène de rétrodiffusion et le manque de supports adsorbants adaptés. Si la rétrodiffusion est globalement compensée pour les prélèvements à long terme dans une atmosphère constamment polluée, avec l'utilisation d'un débit de prélèvement « apparent », ce phénomène peut avoir un impact important dans le cas de suivi de pics d'exposition. Il est donc nécessaire de développer des supports adsorbants spécifiques qui permettent de réduire la rétrodiffusion. Une récente étude menée à l'INRS a, par exemple, permis de développer un support spécifiquement adapté au

prélèvement du protoxyde d'azote en réduisant sa rétrodiffusion, ce qui améliore significativement la qualité du prélèvement de cette substance souvent émise sous forme de pics intenses lors de son utilisation médicale [11]. Une autre étude a permis de développer un nouveau dispositif de prélèvement passif thermodésorbable avec du charbon actif. Dans ce cas, l'énergie de désorption est fournie par focalisation d'un faisceau de micro-ondes sur le support adsorbant lors de la désorption. L'association entre l'utilisation du charbon actif et la thermodésorption permet d'envisager des possibilités de prélèvement pour de nouvelles substances [12]. Enfin, dans une autre étude, un dispositif tournant autonome a été développé pour conférer artificiellement une vitesse faciale d'air suffisante à la surface des badges de type A et les utiliser pour des prélèvements en air intérieur dans des environnements peu ventilés. Tous ces développements récents et bien d'autres, sur le prélèvement passif de fibres par exemple, laissent à penser que cette technique peut conquérir un public plus large qu'aujourd'hui et devenir un outil indispensable dans le domaine de la santé au travail. ●

L'INRS organise une journée technique sur le prélèvement passif le 11 octobre 2016 à la maison de la RATP à Paris. Cette journée à destination des préventeurs de terrain a pour objectif de présenter la technique, des exemples d'utilisation par des laboratoires et les développements récents et en cours.

BIBLIOGRAPHIE

[1] NF EN 838. Exposition sur les lieux de travail - Procédures pour le mesurage des gaz et vapeurs à l'aide de dispositifs de prélèvement par diffusion - Exigences et méthodes d'essai, 2010, 25 p.

[2] ESTÈVE W. ET AL., *Developing a New Simplified Method to Determine Diffusive Uptake Rates of Volatile Organic Compounds in Workplaces Based on a Fractional Factorial Designs Approach*, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2013, 10 (9), p. 505-518.

[3] DELCOURT J., SANDINO J.P., *Performance assessment of a passive sampler in industrial atmospheres*. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 2000, 74 (1), p. 49-54.

[4] DOBOS R.T., *Field Investigation Comparing Diffusion Badge and Charcoal Tube Monitoring for Styrene*, *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 2000, 15 (9), p. 673-676.

[5] EINFELD W., *Diffusional sampler performance under transient exposure conditions*, *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1983, 44 (1), p. 29-35.

[6] FEIGLEY C.E., CHASTAIN J.B., *An experimental comparison of three diffusion samplers exposed to concentration profiles of organic vapors*, *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1982, 43 (4), p. 227-234.

[7] HICKLEY J.L.S., BISHOP C.C., *Field comparison of charcoal tubes and passive vapor monitors with mixed organic vapors*, *AIHA Journal*, 1981, 42 (4), p. 264-267.

[8] LANGLOIS E., *GABIE and Perkin Elmer Passive Sampler Performance under Fluctuating Concentration Conditions*, *Ann Occup Hyg*, 2008, 52 (4), p. 239-247.

[9] OURY B. ET AL., *Behavior of the GABIE, 3M 3500, PerkinElmer Tenax TA, and RADIELLO 145 Diffusive Samplers Exposed Over a Long Time to a Low Concentration of VOCs*,

Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 2006, 3 (10), p. 547-557.

[10] NF X43-280. Prélèvement par diffusion de gaz et vapeurs, Afnor, 2013, 18 p.

[11] GUILLEMOT M., CASTEL B., *Workplace Nitrous Oxide Sampling: Alternative Adsorbents*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54 (32), p. 7760-7765.

[12] ESTÈVE W., LANGLOIS E., *Evaluation of an alternate microwave-assisted thermal desorption technique: compatibility with charcoal active and passive sampling for BTX exposure assessment in workplace atmospheres*, *Analytical Methods*, 2012, 4 (7), p. 2054-2061.