

→ B. Castel, C. Lefèvre,
F. Lhuillier, J. Delcourt, J.P. Sandino,
Service Evaluation et prévention
du risque chimique,
Centre de recherche de l'INRS,
Nancy

Détermination du benzène par échantillonnage passif

Essais interlaboratoires

INTER-LABORATORY TESTING OF BENZENE PASSIVE SAMPLERS

The INRS is organising tests to approve laboratories for benzene sampling. One method well suited to individual exposure measurement throughout the work day or shift (approximately 8 hours) is passive (badge) sampling. A new test bench has therefore been designed for approval testing regardless of whether the sampling means used is "active" or "passive".

Special attention was given to three aspects of sampling badge testing:

- experimental exposure conditions in the test chamber,
- result acceptance criteria,
- adjustments to be made to the practical organisation of the approval process.

● benzene ● approval ● testing
● passive sampler

L'INRS organise des campagnes « agrément benzène ». Une des méthodes alternatives bien adaptée à la mesure des niveaux d'exposition individuelle sur la durée du poste de travail (8 heures environ) est l'échantillonnage passif (utilisant des badges). Un nouveau banc d'essais a donc été conçu de façon à permettre l'organisation des épreuves de l'agrément, quel que soit le moyen de prélèvement : « actif » ou « passif ».

Trois aspects ont particulièrement retenu notre attention pour l'organisation des essais « badge » :

- les conditions expérimentales d'exposition dans la chambre d'essais ;
- les critères d'acceptation des résultats ;
- les adaptations à apporter dans l'organisation matérielle de l'agrément.

● benzène ● agrément ● essai ● échantillonneur passif

Conformément au décret du 13 février 1986 [1], il incombe aux sociétés employant des travailleurs susceptibles d'être exposés au benzène de contrôler régulièrement les atmosphères de travail. Ces contrôles doivent être effectués par un organisme agréé, ou par la société elle-même si elle y est autorisée. L'arrêté du 1^{er} mars 1986 précise les conditions d'obtention de l'agrément ou de l'autorisation par les organismes ou sociétés.

En application de cet arrêté, l'INRS organise depuis 1987 des campagnes d'« Agrément benzène ». Il s'agit d'un test d'aptitude pour lequel le candidat à l'agrément doit réaliser des prélèvements sur un banc de génération d'atmosphères, effectuer les analyses (méthode normalisée NF X 43-251) [2] et renvoyer ses résultats à l'INRS.

Une des méthodes alternatives bien adaptée à la mesure des niveaux d'exposition individuelle sur la durée du poste de travail (8 heures environ) est l'échantillonnage passif [3]. De nombreux articles ont

été publiés, illustrant l'intérêt des échantillonneurs passifs, communément appelés « badges », dans des études d'évaluation des niveaux d'exposition individuelle, associée parfois à une surveillance biologique du personnel [4-8].

L'INRS s'est également engagé dans le développement d'un échantillonneur à partir de l'examen des matériels disponibles sur le marché mettant en évidence les avantages de l'échantillonnage par diffusion [9, 10].

Plusieurs sociétés, candidates à l'agrément benzène et utilisatrices de badges, ont sollicité l'INRS pour passer les épreuves de l'agrément avec cette technique. Dans le principe, cette demande n'apparaît pas incompatible avec l'arrêté du 1^{er} mars 1986, déjà cité dans la mesure où la méthode utilisée est « équivalente » à celle de la norme NF X 43-251.

Un nouveau banc d'essais a donc été conçu de façon à permettre l'organisation des épreuves de l'agrément quel que soit le moyen de prélèvement : « actif » ou « passif ».

Trois aspects ont particulièrement retenu notre attention pour l'organisation des essais « badge » :

- les conditions expérimentales d'exposition dans la chambre d'essais;
- les critères d'acceptation des résultats;
- les adaptations à apporter dans l'organisation matérielle de l'agrément.

1. Conditions de l'essai

1.1. Organisation générale

Une enquête préliminaire auprès de 54 organismes ou sociétés candidats à l'agrément benzène a conduit à 41 réponses, dont 8 positives.

La répartition par type d'activités est la suivante :

- 6 sociétés privées dans le secteur pétrochimique;
- 2 laboratoires prestataires, dont 1 privé et 1 institutionnel,

soit au total 9 participants en incluant l'INRS.

On trouvera la liste des participants en encadré ci-dessous. Dans la suite de ce compte-rendu, chaque laboratoire est désigné par un numéro de 1 à 9.

Trois types de badges ont été proposés par les participants :

- 3500 (3M) : 4 utilisateurs ;
- GABIE (badge INRS/ARELCO) : 4 utilisateurs;
- Perkin-Elmer (tube à diffusion du désorbent thermique ATD-400) : 1 utilisateur.

L'essai comportant deux niveaux d'exposition (1 à concentration basse, 1 à concentration haute), 7 badges ont été utilisés : 3 par niveau et 1 seul témoin.

Chaque organisme participant a donc fourni un lot de badges quelques jours avant l'essai. Les badges ont été conservés à la température ambiante avant exposition. Les badges ont été installés dans la chambre d'exposition par le personnel INRS, les participants n'ayant pas à se déplacer.

Immédiatement après exposition, les badges ont été placés au réfrigérateur à 5 °C avant expédition, pendant 40 heures pour le premier lot et environ 20 heures pour le second. Les colis ont été acheminés ensuite par transport express (chaque badge étant placé dans son conditionnement d'origine réputé étanche) vers les laboratoires participant à l'analyse.

L'essai a été organisé à la suite de la campagne d'agrément benzène annuelle de 1996.

1.2. Le banc d'essai

L'essai a été réalisé sur le banc de génération d'atmosphères dit « à recyclage » utilisé pour l'organisation des épreuves de l'agrément benzène.

La concentration en benzène, la température, l'hygrométrie et la vitesse d'écoulement dans la veine d'essais sont contrôlées. Dans le principe, ce dispositif a été conçu de façon à permettre l'utilisation de tous types d'échantillonneurs ou de matériels de prélèvement. La chambre d'exposition permet de réaliser jusqu'à 18 prélèvements simultanés sur tubes et pompes et de recevoir environ une vingtaine d'échantillonneurs passifs sur un support adapté.

LISTE DES PARTICIPANTS À L'ÉTUDE

| | | |
|---|---|--|
| BP Chemicals Lavera CRD - LCC, BP 6 13017 Lavera | Elf-Atochem Usine de Carling BP 1005 57501 Saint-Avold | Laboratoire National d'Essais LNE 75015 Paris |
| Esso Raffinerie BP 49 13771 Fos-sur-Mer | Wolff Environnement CE 1441 91020 Evry cedex | Esso Technologies et Services BP 198 76136 Mont-Saint-Aignan cedex |
| Shell Chimie/UCB Labo. Nord POTB/3 13130 Berre-L'étang | Elf Antar France Raffinerie des Donges BP 33 44480 Donges | Institut National de Recherche et de Sécurité BP 27 54501 Vandœuvre cedex |

TABLEAU I

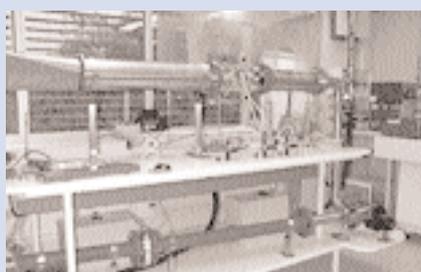
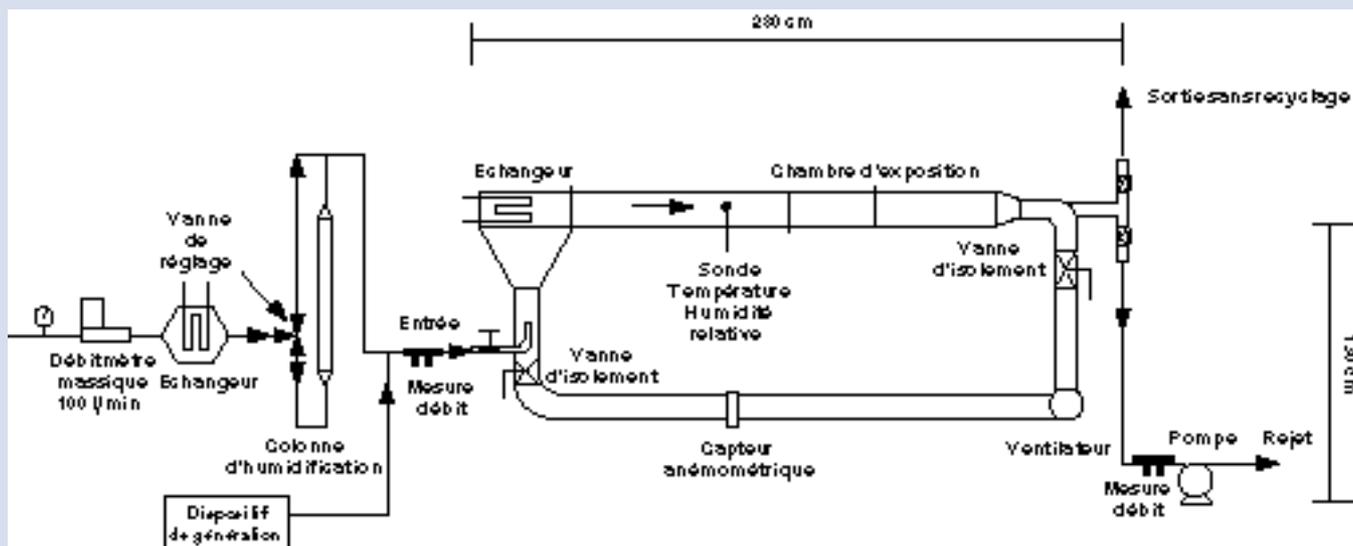
PARAMÈTRES CARACTÉRISTIQUES DES ATMOSPHÈRES GÉNÉRÉES

| | Concentration basse | Concentration haute |
|---|-----------------------|-----------------------|
| Durée | 421 min | 420 min |
| Température | 22,1 °C | 19,6 °C |
| Pression atmosphérique | 97,4 kPa | 97,6 kPa |
| Vitesse d'air | 0,5 m.s ⁻¹ | 0,5 m.s ⁻¹ |
| Humidité relative | 50 % | 50 % |
| Teneur en hydrocarbures aliphatiques (*) | | |
| Concentration approximative | 150 ppm | 150 ppm |
| Teneur en benzène | | |
| Concentration approximative | 2 ppm | 10 ppm |

(*) Essence spéciale EXXSOL DSP 65/95 (EXXON CHEMICAL). Il s'agit d'une coupe d'hydrocarbures en C5-C8, de points d'ébullition compris entre 65 et 95 °C, renfermant environ 36 % de n-hexane, exempt de benzène.

DESCRIPTION DE L'INSTALLATION D'ESSAIS

Description schématique de l'installation : banc de recyclage



Vue d'ensemble du banc

Dispositif de génération



Chambre d'exposition et prélèvements pour la valeur de référence



Détails du positionnement des badges dans la chambre d'exposition

Un schéma descriptif ainsi que des photos de l'installation sont présentés en *encadré* (page précédente).

1.3. Conditions expérimentales

Elles sont présentées dans le *tableau I*.

Dans la suite de cet article, on ne trouvera que les résultats relatifs au benzène. Cependant, tous les essais ont été réalisés en présence d'hydrocarbures.

De façon à perturber au minimum l'écoulement du flux, les badges étaient disposés régulièrement dans le volume de la chambre d'exposition sur un support de fixation définissant six sections successives à environ 5, 10, 15, 20, 25 et 30 centimètres de l'entrée de la chambre (*voir photographies en encadré* page précédente). Pour mettre en évidence un éventuel biais des résultats dû à l'emplacement, des badges de chaque participant ont été répartis en différents points dans le sens de balayage de la chambre (typiquement un à l'entrée, un vers la sortie, et un en position intermédiaire). Au total, 27 badges ont été exposés simultanément à chaque concentration de benzène.

Pour chaque participant, les 3 badges ont été repérés par les lettres A, B, C pour l'exposition du premier jour, et D, E, F le lendemain. L'ensemble des badges a été ouvert et positionné hors pollution dans la chambre, puis soumis à l'atmosphère chargée en benzène simultanément. La même opération dans l'ordre inverse a été réalisée en fin d'essai.

1.3.1. Concentration cible

La concentration générée dans le banc d'essais dépend d'une part de la quantité de benzène introduite dans le flux, d'autre part de la somme des débits d'air neuf apportés dans le banc.

Le benzène est généré au moyen d'un tube en silice fondue de 1 m de longueur et 50 μm de diamètre intérieur. Selon la valeur de la pression appliquée à l'une de ses extrémités (entre 0,5 et 4 bars maximum), on dispose d'un débit de produit, compris entre 30 et 200 $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$ environ, ce qui correspond à des concentrations comprises entre 1,5 et 12 ppm pour un débit d'air total d'environ 100 $\text{Nl}\cdot\text{min}^{-1}$.

Ce dispositif est préalablement étalonné par pesée de façon à fixer la valeur de la pression à appliquer pour obtenir la concentration souhaitée. Pour cet essai, les concentrations de benzène ont été arbitrairement choisies aux bornes de l'intervalle actuellement fixé pour l'agrément benzène.

MÉTHODES ANALYTIQUES

BENZÈNE

HYDROCARBURES

Désorption :

dans 5 ml de sulfure de carbone (CS_2) exempt de benzène (ALDRICH, réf. : 34, 277-0)

dans 5 ml d'éthanol (PROLABO RP, réf. : 20821.296)

Etalon interne :

Toluène
0,075 $\mu\text{l}\cdot\text{ml}^{-1}$ de CS_2
à la concentration basse
0,175 $\mu\text{l}/\text{ml}$ de CS_2
à la concentration haute

20 μl d'acétate de méthyle

Etalons de calibration :

confectionnés avec l'équivalent d'une quantité de charbon actif contenu dans un tube

Conditions chromatographiques :

Appareil VARIAN 3400 + passeur 8200
Colonne : PEG 20 M, 4 mètres
Four : 80 °C
Injecteur : 220 °C
DéTECTEUR à ionisation de flamme

Appareil VARIAN 3400 + passeur 8200
Colonne : PEG 20 M, 4 mètres
Four : 70 °C
Injecteur : 220 °C
DéTECTEUR à ionisation de flamme

Remarque

Dans ces conditions, les constituants de l'essence sont élués avec le solvant et ne perturbent pas le dosage du benzène.

1.3.2. Concentration de référence

La valeur de comparaison des résultats des laboratoires est la moyenne de 3 prélèvements sur tubes charbon actif (SKC, réf. 226-07, lot 120, contenant 100 + 50 mg).

Les prélèvements sont réalisés à l'aide de pompes à faibles débits (Gilian LFS-113) réglées à 50 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ environ, sur toute la durée d'exposition des badges (soit un volume prélevé d'environ 21 l).

La teneur en hydrocarbures, donnée à titre indicatif, est déterminée par prélèvement sur tube charbon actif (Merck, réf. 96240500, 900 mg) pendant environ 30 minutes à 0,5 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ (soit un volume prélevé d'environ 15 l).

Méthodes analytiques

Elles sont adaptées au dosage du benzène et des hydrocarbures aliphatiques de l'essence spéciale dans les conditions particulières de l'essai. Elles sont détaillées dans l'*encadré* ci-dessus.

1.3.3. Biais entre concentration de référence et concentration cible

La concentration vraie délivrée dans le banc n'est pas connue. En partant des précisions des appareillages utilisés, on peut estimer l'erreur maximale sur la concentration générée à environ $\pm 2,5\%$.

Le *tableau II* précise les écarts obtenus lors de cet essai entre la concentration de référence et la concentration cible.

A noter que, lors de la campagne d'agrément qui précédait ces essais, le coefficient de variation moyen sur la concentration de référence se situait à environ 1,4 % avec une valeur maximum de 2,54 %.

1.3.4. Homogénéité de l'atmosphère dans la chambre

Le *tableau III* présente les résultats d'un essai préliminaire impliquant 24 badges GABIE, exposés simultanément en 4 rangées de 6. Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

- durée = 233 min,
- débit d'échantillonnage du benzène = 43,9 cm³.min⁻¹,
- humidité relative HR = 50 %,
- température = 19,3 °C,
- vitesse d'air = 0,5 m.s⁻¹.

L'intervalle de confiance de la moyenne incluant les incertitudes sur l'échantillonnage et l'analyse ainsi qu'une éventuelle incidence de l'emplacement montre en particulier la bonne homogénéité des conditions d'exposition.

A titre indicatif, un autre essai comportant 12 prélèvements simultanés à l'aide de pompes faible débit et tubes type NIOSH avait conduit aux résultats détaillés dans le *tableau IV*.

Les conditions expérimentales étaient les suivantes : durée = 95 min, débit de prélèvement moyen = 200 ml.min⁻¹, humidité relative HR = 50 %, température = 22,1 °C. La comparaison des variances des résultats badges et tubes, respectivement 0,0269 et 0,0121, montre que leur différence n'est pas statistiquement significative (test de Snédécour). On peut par conséquent en conclure que les deux méthodes sont équivalentes sur le plan de la précision tout au moins pour les matériels et dans les conditions utilisés pour ces tests.

TABLEAU II

BIAS ENTRE CONCENTRATION DE RÉFÉRENCE ET CONCENTRATION CIBLE

| | Concentration basse | Concentration haute |
|--|---------------------|---------------------|
| Concentration cible (ppm) | 1,98 | 9,80 |
| Concentration référence (ppm) | 1,97 | 9,87 |
| Ecart-type (ddl = 2) | 0,0039 | 0,0424 |
| Coefficient de variation (%) | ± 0,2 | ± 0,44 |
| Biais (%) = (Conc. cible - Conc. réf.) / Conc. réf. | - 0,5 | + 0,7 |

TABLEAU III

DÉTERMINATION DE LA PRÉCISION DE LA MÉTHODE « BADGE » (GABIE)

| | |
|--------------------------------|-------------------|
| Concentration référence (ppm) | 4,94 |
| Nombre de valeurs exploitables | 22 |
| Moyenne (ppm) | 5,32 |
| Ecart-type (ppm) | 0,164 |
| Intervalle de confiance à 95 % | 0,341 (± 6,4%) |

TABLEAU IV

DÉTERMINATION DE LA PRÉCISION DE LA MÉTHODE « TUBE » (SKC)

| | |
|--------------------------------|-------------------|
| Concentration référence (ppm) | 7,39 |
| Nombre de valeurs exploitables | 11 |
| Moyenne (ppm) | 7,47 |
| Ecart-type (ppm) | 0,1101 |
| Intervalle de confiance à 95 % | 0,245 (± 3,3%) |

TABLEAU V

DÉLAIS DE RÉCEPTION DES RÉSULTATS ET COMMENTAIRES DES LABORATOIRES

| N° de labo. | Délais (jours) | Remarques |
|-------------|----------------|--|
| 1 | 21 | |
| 2 | 6 | |
| 3 | 6 | méthode normalisée NF X 43-251 |
| 4 | 15 | |
| 5 | 19 | 2 résultats par défaut éliminés par le labo : problème chromatographique |
| 6 | — | pas de résultat : problème d'appareillage |
| 7 | 30 | résultats non exploitables : problème d'étalonnage |
| 8 | 6 | désorption thermique ATD 400 |
| 9 (INRS) | 5 | étalonnage interne |

TABLEAU VI

RÉCAPITULATIF DES RÉSULTATS DE L'ESSAI À CONCENTRATION BASSE (1)

| N° de labo | Badge | Valeur 1 A (ppm) | Valeur 2 B (ppm) | Valeur 3 C (ppm) | Moyenne (ppm) | Ecart-type (ppm) | Coefft de variation (%) | Biais (%) | Nbre de valeurs dans l'IA |
|------------|-------|------------------|------------------|------------------|---------------|------------------|-------------------------|-----------|---------------------------|
| 1 | 3M | 2,08 | 2,05 | 2,05 | 2,06 | 0,0173 | 0,84 | 4,57 | 3/3 |
| 2 | 3M | 1,98 | 1,98 | 2,00 | 1,99 | 0,0115 | 0,58 | 0,85 | 3/3 |
| 3 | 3M | 1,75 | 1,78 | 1,84 | 1,79 | 0,0458 | 2,56 | -9,14 | 3/3 |
| 7 | 3M | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 4 | Gabie | 2,08 | 2,23 | 2,08 | 2,13 | 0,0866 | 4,07 | 8,12 | 3/3 |
| 5 | Gabie | - | 1,82 | 1,91 | 1,87 | 0,0636 | 3,41 | -5,33 | 2/2 |
| 6 | Gabie | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 9 (INRS) | Gabie | 1,89 | 2,02 | 1,97 | 1,96 | 0,0656 | 3,35 | -0,51 | 3/3 |
| 8 | PE | 1,75 | 1,85 | 1,75 | 1,78 | 0,0577 | 3,24 | -9,48 | 3/3 |

(1) Concentration de référence = 1,97 ppm. Intervalle d'acceptation (IA) : limite inférieure = 1,5 ppm ; limite supérieure = 2,5 ppm.

Pour chaque niveau, on trouve les concentrations de référence et l'intervalle d'acceptation dans lequel doivent être compris les résultats des participants. Pour chaque laboratoire, on rappelle la nature des badges utilisés, les trois valeurs de concentration en ppm, leur moyenne, l'écart-type sur la moyenne, et le coefficient de variation (CV) [%].

L'expression du biais est :

$$\text{biais} = \frac{\text{Conc}^\circ \text{labo} - \text{Conc}^\circ \text{Rfrence}}{\text{Conc}^\circ \text{Rfrence}} [\%]$$

La dernière colonne indique le nombre de valeurs comprises dans l'intervalle d'acceptation.

TABLEAU VII

RÉCAPITULATIF DES RÉSULTATS DE L'ESSAI À CONCENTRATION HAUTE (2)

| N° de labo | Badge | Valeur 1 D (ppm) | Valeur 2 E (ppm) | Valeur 3 F (ppm) | Moyenne (ppm) | Ecart-type (ppm) | Coefft de variation (%) | Biais (%) | Nbre de valeurs dans l'IA |
|------------|-------|------------------|------------------|------------------|---------------|------------------|-------------------------|-----------|---------------------------|
| 1 | 3M | 10,91 | 8,90 | 9,75 | 9,85 | 1,0090 | 10,24 | -0,17 | 3/3 |
| 2 | 3M | 7,20 | 8,50 | 8,70 | 8,13 | 0,8145 | 10,01 | -17,60 | 2/3 |
| 3 | 3M | 8,73 | 8,68 | 8,97 | 8,79 | 0,1550 | 1,76 | -10,91 | 3/3 |
| 7 | 3M | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 4 | Gabie | 9,76 | 8,93 | 10,02 | 9,57 | 0,5693 | 5,95 | -3,04 | 3/3 |
| 5 | Gabie | - | 9,48 | 10,13 | 9,81 | 0,4596 | 4,69 | -0,66 | 2/2 |
| 6 | Gabie | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 9 (INRS) | Gabie | 9,58 | 9,49 | 9,26 | 9,44 | 0,1650 | 1,75 | -4,32 | 3/3 |
| 8 | PE | 8,46 | 7,95 | 8,67 | 8,36 | 0,3703 | 4,43 | -15,30 | 3/3 |

(2) Concentration de référence = 9,87 ppm. Intervalle d'acceptation (IA) : limite inférieure = 7,4 ppm ; limite supérieure = 12,3 ppm.

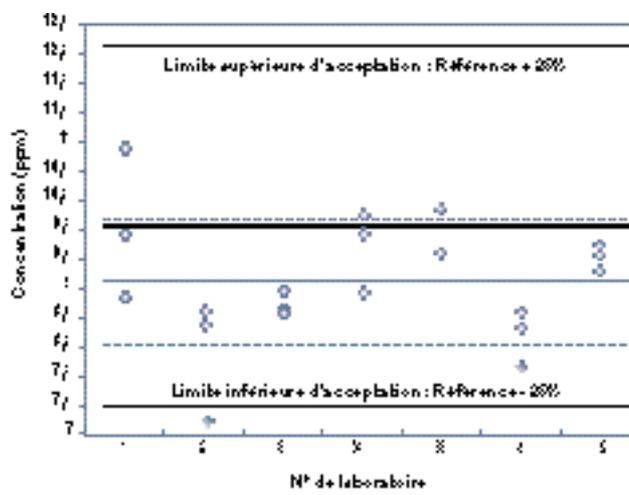
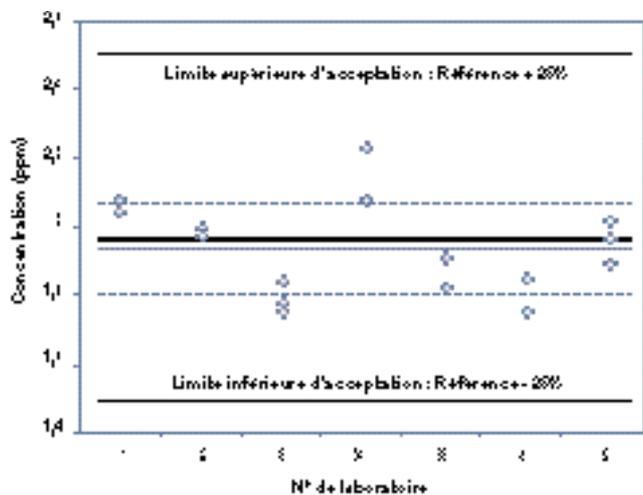


Fig. 1. concentration basse



Fig. 2. concentration haute



Fig. 1 et 2. Distribution des résultats par laboratoires

TABLEAU VIII
SYNTHÈSE DE L'ENSEMBLE
DES RÉSULTATS

| | | |
|---|--------|--------|
| Concentration de référence (ppm) | 1,97 | 9,87 |
| Nombre de badges | 20 | 20 |
| Moyenne (ppm) | 1,94 | 9,10 |
| Ecart-type (ppm) | 0,1359 | 0,8284 |
| Coefficient de variation CV (%) | ± 7,0 | ± 9,1 |
| Biais (%) (*) | - 1,52 | - 7,80 |
| IGR (%) (selon EN 482) | 15,3 | 24,6 |

(*) Biais = $(\text{Moyenne} - \text{Conc référence}) / \text{Conc référence} \times 100 (\%)$.

2. Résultats

Chaque participant devait retourner 3 résultats exprimés en ppm par niveau d'exposition, avec des remarques éventuelles. Les analyses ont été effectuées après une période variable de conservation dans des conditions non précisées.

Les résultats nous sont parvenus 1 et 3 semaines plus tard (tableau V).

Le détail des résultats est reporté dans les tableaux VI et VII et les figures 1 et 2.

Globalement, sur 20 résultats à chaque niveau, on observe une distribution plus symétrique des valeurs individuelles autour de la concentration de référence à concentration basse avec 11 résultats supérieurs ou égaux à la référence, contre 3 seulement à concentration élevée.

La totalité des moyennes présente un biais négatif à la concentration supérieure.

Toutes les valeurs sont dans les intervalles d'acceptation sauf une pour laquelle le laboratoire 2 a obtenu un résultat très écarté par défaut des deux autres valeurs qui contraste avec la faible variance de ses trois résultats dans l'autre essai.

Le tableau VIII regroupe l'ensemble des résultats traités globalement.

Ces valeurs de biais englobent l'erreur sur les débits d'échantillonnage (donnés généralement à $\pm 5 \%$), l'erreur analytique et la variance interlaboratoire. Elles satisfont les critères habituellement retenus pour l'essai d'aptitude ainsi que ceux de la norme européenne EN 482 [11] (Incertitude globale relative (IGR) $\leq 30 \%$ entre 0,5 et 1 VME).

3. Précision des badges

Depuis leur apparition sur le marché au début des années quatre-vingt, l'utilisation des badges s'est heurtée à la question de la fiabilité des mesures par rapport à la méthode traditionnelle : le prélèvement au moyen d'une pompe sur tube rempli d'un support de piégeage (le plus souvent charbon actif).

Ces dernières années, la littérature a mis en évidence l'intérêt des badges en hygiène industrielle pour l'évaluation des niveaux d'exposition individuelle et dans une moindre mesure des concentrations ambiantes. Des campagnes de mesures d'exposition professionnelle faisant appel à l'échantillonnage passif en comparaison avec une autre méthode telle que le prélèvement sur tube de charbon actif (TCA) ou en parallèle d'une mesure d'un indicateur biologique ont été réalisées.

Des auteurs se sont penchés sur la validité de certains badges en situations industrielles [4-7] ou sur bancs d'essais [12-14], en mono- ou en multi-pollution, pour de nombreuses substances dont le benzène [12, 13]. Différents types de badges ont également été testés dans le cadre d'essais interlaboratoires [14, 15].

Badge 3M 3500

Des trois types de badges utilisés dans cet essai, le badge 3M est certainement celui pour lequel on dispose du plus grand nombre de données. Les répétabilités des mesures sont du même ordre que celles des TCA sur des prélèvements de durées longues (> 4 heures) mais souvent moins bonnes pour des expositions de courtes durées (< 15 min) [13]. Les essais en ambiance industrielle montrent une bonne corrélation avec l'échantillonnage sur tube charbon actif dans des situations d'exposition très diverses [7]. Les taux d'échantillonnage indiqués par le fabricant sont donnés à $\pm 5 \%$ pour toutes les substances. Les résultats les plus récents ont cependant mis en évidence l'importance d'appliquer des valeurs de débits de diffusion validés

pour la plage des concentrations attendues, en particulier à des teneurs inférieures à la ppm de benzène [15].

Badge Perkin-Elmer

Le badge Perkin-Elmer, peu répandu en France, est largement utilisé Outre-Manche dans des applications environnementales et/ou dans les lieux de travail. Là encore, l'exactitude des mesures dépend essentiellement de la précision sur les débits d'échantillonnage qui varie avec le niveau de concentrations, la présence de co-polluants et la nature du support de piégeage [16]. Les résultats observés lors d'essais interlaboratoires européens ont présenté une répétabilité (coefficient de variation de 6 répliques) comprise entre 0,5 et 2 %.

Badge GABIE

Dans le cas du badge GABIE, la validation du débit d'échantillonnage a été réalisée selon un protocole dérivé de la norme européenne EN 838. Cette norme décrit la nature des essais et les critères d'évaluation des performances des échantillonneurs passifs en laboratoire [17]. Ces essais portent sur la détermination du débit de diffusion, l'influence de la concentration et de la durée d'exposition, l'étude de la rétrodiffusion, l'influence des paramètres température et humidité relative, l'effet de la vitesse d'air, la conservation et l'influence d'un (ou plusieurs) co-polluant(s).

Le débit d'échantillonnage du benzène a été déterminé dans une plage de concentration comprise entre 0,1 et 1 VME (valeur réglementaire = 5 ppm (16 mg. m⁻³)) pour des durées de une heure à six heures d'exposition (Température t = 20 °C; Humidité relative HR = 50 %; Vitesse d'air entre 0,2 et 0,6 m.s⁻¹). Les influences de la durée et de la concentration ne sont pas statistiquement significatives, l'écart-type de l'ensemble des valeurs expérimentales s'élevant à 4,2 % (n = 48). Sa valeur est de 43,9 cm³.min⁻¹. Calculée à partir de ces données comme indiqué dans la norme européenne, l'incertitude globale relative est évaluée à 6,8 %.

TABLEAU IX

ÉTUDE DE LA CO-POLLUTION SUR LE BADGE GABIE

| Niveau | Concentration d'essai (1) (ppm) | Concentration badges (2) (ppm) | Coefft de variation (%) | Biais (%) | IGR (%) |
|----------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------|-----------|---------|
| 1/10 VME | 0,66 | 0,66 | 2,43 | - 0,05 | 4,82 |
| 1 VME | 5,86 | 5,81 | 2,12 | 0,78 | 5,02 |

(1) Concentration de référence. (2) Moyenne de 6 valeurs (Badges exposés 4 heures)

La conservation des échantillons à 5 °C après exposition n'entraîne pas de perte significative après 21 jours. Le biais de rétrodiffusion observé entre deux lots de badges exposés 30 minutes à 2 VME (10 ppm, dont l'un est laissé pendant les 450 minutes suivantes à une concentration nulle) est de 2 % ($t = 20$ °C; HR = 50 %).

L'influence de la co-pollution a été mise en évidence en exposant des badges à des atmosphères de benzène en présence d'une concentration élevée (150 ppm environ) d'une essence du type de celle utilisée habituellement pour les tests de l'Agrément benzène (tableau IX, cf. note tableau I).

L'humidité relative à 20 et 80 % (à 20 °C) en présence d'une co-pollution identique à celle de l'essai précédent, sur une durée d'exposition de six heures, n'induit pas de variation supérieure à 2 % du débit d'échantillonnage du benzène dans le domaine des concentrations étudiées. L'effet de l'humidité relative ne s'avère pas statistiquement significatif. L'influence de la température n'a pas été étudiée.

Enfin, une comparaison avec des mesures individuelles sur tube type NIOSH

(100 + 50 mg de charbon actif) réalisée à l'occasion d'une campagne d'évaluation de l'exposition au benzène à partir des carburants a révélé une bonne corrélation entre les deux méthodes compte tenu de la variabilité des conditions atmosphériques intra-diurnes et d'un jour à l'autre. Les concentrations évaluées étaient comprises entre 10 et 190 ppb (0,032 et 0,605 mg.m⁻³). Le biais moyen entre « tube » et badge s'élevait à 23 ppb [8].

CONCLUSION

Globalement, il ressort de l'ensemble des résultats que la technique « échantillonnage passif » présente des performances qui satisfont très largement les critères d'acceptation américains du NIOSH (Incertitude prélèvement - analyse confondus (NIOSH accuracy criterion) ≤ 25 %) [18] et ceux de la norme européenne EN 482 (Incertitude globale relative, IGR ≤ 50 % entre 0,1 et 0,5 VME) [11].

Nos essais montrent que dans les conditions actuellement appliquées pour l'éva-

luation de l'aptitude des candidats à l'Agrément « benzène », tous les résultats des participants (sauf un) se trouvent dans l'intervalle d'acceptation.

Sans modifier les critères d'acceptation actuels, il est possible d'envisager favorablement l'utilisation des badges pour les épreuves de l'Agrément. Il conviendra cependant à terme de réajuster ces critères dans la perspective d'abaissement de la valeur réglementaire à 1 ppm [19].

Ces résultats sont cohérents avec ceux d'essais comparatifs réalisés en ambiance industrielle. Ils sont de nature à établir l'équivalence de cette méthode avec celle de la norme française pour la mesure des teneurs en benzène dans l'air des lieux de travail pour les matériels utilisés. Ils confirment l'intérêt des échantillonneurs passifs pour la surveillance des valeurs moyennes d'exposition aux postes de travail.

Les auteurs remercient vivement l'ensemble des participants à l'étude.

Reçu en décembre 1997, accepté en avril 1998. □

BIBLIOGRAPHIE

- Décret N° 86-269 du 13 février 1986, modifié par le décret n° 91-880 du 6 septembre 1991 relatif à la protection des travailleurs exposés au benzène. *Journal Officiel des 27 février 1986 et 8 septembre 1991.*
- NF X 43-251 - Détermination de la concentration des hydrocarbures aromatiques monocycliques en phases gazeuse. Paris - La Défense, AFNOR, juil. 1993, 14 p.
- NF X 43-280 - Echantillonnage passif des gaz et vapeurs. Paris - La Défense, AFNOR, nov. 1993, 22 p.
- STRICOFF R.S., SUMMERS C. - An evaluation of organics vapor passive dosimeters under field use conditions. In : *Chemical hazards in the workplace. American Chemical Society, 1981, pp. 219-221.*
- HICKEY J.L.S., BISHOP P.E. and C.C. - Field comparison of charcoal tubes and passive vapor monitors with mixed organic vapors. *American Industrial Hygiene Association. Journal, 1981, 42, pp. 264-267.*
- STOCKON S.D., HUNDERHILL D.W. - Field evaluation of passive organic vapor samplers. *American Industrial Hygiene Association. Journal, 1985, 46, pp. 526-531.*
- VELASCO J., AURRECOECHEA J.J. - Field comparison of two passive organic vapor dosimeters with charcoal tubes under single and multiple solvent exposure conditions. *La Medicina del Lavoro, 1988, 79, pp. 312-317.*
- DUCOS P. et coll., DELCOURT J. et coll., MOLE R. - Evaluation d'exposition au benzène chez des serveurs de stations service. *Vandœuvre, INRS, Compte rendu de mesures et d'analyses n° 509/TMPC-EPRC-CRAM Sud-Est, 1992 (rapport interne non publié).*
- GUENIER J.P., FERRARI P. - Les badges : utilisation et comparaison avec les tubes à charbon actif. *Cahiers de Notes Documentaires, 1981, 105, pp. 493-507.*
- DELCOURT J., GUENIER J.P., MULLER J. - Echantillonnage des polluants gazeux. Le badge INRS - 1. Description. *Cahiers de Notes documentaires, 1989, 137, pp.587-593.*
- NF EN 482 (idem X 43-277) - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesurage des agents chimiques. Paris - La défense, AFNOR, novembre 1994, 12 p.
- SPIELMAN C.R., BLEHM K.D., BUCHAN R.M. and HAGAR R.N. - An evaluation of benzene in the presence of gasoline by active and passive sampling methods. *Applied Industrial Hygiene, 1987, 2, pp. 66-70.*
- PRISTAS R. - Benzene in air organic vapor monitors versus charcoal tubes. *American Industrial Hygiene Association. Journal, 1991, 52, pp. 297-304.*
- GOELEN E., LAMBRECHTS M. and GEYSKENS F. - European sampling intercomparisons for aromatic and chlorinated hydrocarbons in workplace air. *Annals of Occupational Hygiene, 1997, 41, pp. 527-554.*
- GOELEN E., GEYSKENS F. - Diffusive uptake rates for the 3M and ORSA - 5 samplers. *Sheffield, Health and Safety Laboratory, The Diffusive Monitor, 1995, 7, pp. 5-7.*
- WRIGHT M.D. - Air sampling intercomparisons at VITO, Mol, February 1991 to April 1992. *Sheffield, Health and Safety Laboratory, The diffusive monitor, 1993, 6, p. 3.*
- NF EN 838 (idem X 43-278) - Echantillonneurs par diffusion pour la détermination des gaz et vapeurs - Prescriptions et méthodes d'essai. Paris - La défense, AFNOR, juillet 1993, 37 p.
- NIOSH manual of analytical methods, 4th edition. Cincinnati, National Institute for Occupational Safety and Health, 1994, pp. 32-47.
- Proposition de directive du Conseil portant modification de la directive 90/394/CEE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes au travail (sixième directive particulière au sens de l'article 16 paragraphe 1 de la directive 89/391/CEE). *Journal Officiel des Communautés Européennes, C. 97/42 du 27 juin 1997.*