

# COMPORTEMENT DES BADGES À DIFFUSION PASSIVE GABIE, 3M 3500, PERKIN ELMER TENAX™ TA ET RADIELLO® 145, EXPOSÉS SUR UNE LONGUE DURÉE À UNE FAIBLE CONCENTRATION DE COV

- Échantillonnage passif
- Gabie
- 3M
- Tube Perkin-Elmer
- Radiello
- Rétro diffusion
- Désorption thermique
- Prélèvement des COV

► *Benoît OURY, Francine LHUILLIER, Jean-Claude PROTOIS, Yves MORÈLE, INRS, département Métrologie des polluants*

**BEHAVIOUR OF THE GABIE, 3M 3500, PERKIN ELMER TENAX™ AND RADIELLO® 145 DIFFUSIVE SAMPLERS EXPOSED OVER A LONG TIME TO A LOW CONCENTRATION OF VOCs**

Diffusive sampling is particularly suited to determine time-weighted average VOC concentration in occupational hygiene and environmental air monitoring. The purpose of this study was to measure the sampling rate variation of four different samplers in a special use - exposure to a low concentration of volatile organic compound (10 to 200 ppb) for a long period (1 to 14 days). We used for the study Perkin-Elmer tube-type adsorbent packed with Tenax™ TA, Radiello® cartridge packed with Carbograph 4 and two badge-type activated carbon diffusive samplers, 3M 3500 and Gabie. They were exposed to the same controlled atmospheres of benzene as meta-xylene (BTX) during the same exposure times. Performance samplers were observed for variability of uptake rates according to concentration levels, exposure duration, back diffusion and competition phenomena at the adsorption sites.

Particular benzene behavior has been noted for the thermally desorbable tube-type diffusive sampler: the measured sampling rates decrease with time following an exponential profile. With badge-type active charcoal diffusive samplers, the uptake rates were found to be highly stable and unaffected by time exposure. Overall, in the region of a few tens of ppb, for long time exposure and for the lightest compounds, 3M 3500 and GABIE diffusive samplers seem the most appropriate diffusive sampling technique in terms of performance and facility in use.

- Passive sampling
- Gabie
- 3M
- Tube Perkin-Elmer
- Radiello
- Back diffusion
- Thermal desorption
- VOC monitoring

*Cette étude de l'INRS a été initialement publiée dans Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 3, pp. 547-557. La version française est reproduite avec l'aimable autorisation des éditions Taylor & Francis. © 2006, JOEH, LLC.*

L'échantillonnage passif est une technique largement utilisée et validée pour l'évaluation de l'exposition professionnelle et de la pollution environnementale aux composés organiques volatils (COV). L'objet de cette étude était de tester le fonctionnement de quatre badges couramment utilisés en les exposant à de faibles concentrations (10 à 200 ppb) sur de longues durées (1 à 14 jours). Les badges étudiés sont : le tube Perkin-Elmer avec la phase de remplissage Tenax™ TA, la cartouche Radiello® avec le Carbograph 4 et deux badges de type disque avec le charbon actif comme adsorbant, Gabie et 3M 3500. Les quatre références ont été exposées pendant les mêmes durées à des atmosphères contrôlées contenant du benzène puis des BTX. Leur comportement a été étudié en suivant les variations de la vitesse d'échantillonnage pour chaque polluant et en mesurant l'importance des phénomènes de rétrodiffusion et de compétition sur les sites d'adsorption des supports.

Les essais ont mis en évidence pour les tubes thermodésorbables Radiello® et Perkin-Elmer Tenax™ TA une baisse importante du débit d'échantillonnage du benzène en fonction de la durée d'exposition. Avec les badges de type disque charbon actif les débits d'échantillonnage sont très stables et insensibles à la durée de l'exposition.

Pour évaluer des composés légers, sur une longue durée et dans une atmosphère de quelques dizaines de ppb, l'utilisation des badges 3M 3500 et GABIE nous semble la plus adaptée de par la performance et la facilité d'utilisation.

Les composés organiques volatils (COV), inhalés à faibles doses à court ou long terme, peuvent être responsables de nombreuses et différentes pathologies chroniques telles que fatigues, vertiges, nausées, irritations respiratoires ou oculaires, réactions allergiques et troubles du sommeil [1, 2, 3, 4]. Traiter curativement ces problèmes impose d'identifier et d'évaluer le ou les polluants responsables souvent présents à de faibles concentrations. Pour cette étude nous avons choisi de suivre le benzène seul puis associé au toluène et au méta-xylène (BTX). Le benzène est présent dans les coupes pétrolières, les gaz de combustion automobile ou

industrielle. Il est important pour la prévention du risque chimique de part ses propriétés leucémogènes [5]. Il est aussi un marqueur de pollution de l'environnement.

L'intérêt du prélèvement passif sur badge pour déterminer l'exposition professionnelle des salariés sur leur lieu de travail n'est plus à démontrer [6]. Ces badges fonctionnent sur le principe de la diffusion des molécules vers un support granulaire adsorbant où elles sont retenues quantitativement. La concentration du polluant dans l'atmosphère est déterminée par intégration de sa masse collectée sur toute la

durée de l'exposition du support. Cette technique ne requière pas l'utilisation de pompes de prélèvement et les badges sont généralement bien acceptés par les personnels équipés. De nombreux badges sont commercialisés et mis à la disposition des préventeurs ; ils doivent répondre aux prescriptions et exigences des normes qui leur sont consacrées, plus spécialement les normes ISO 16107 [7] et EN 13528 [8].

Habituellement en hygiène industrielle, les badges sont exposés pendant une durée d'échantillonnage de 4 à 8 heures dans un environnement multipollué. L'exposition est généralement de l'ordre d'un ppm à plusieurs dizaines de ppm. Pour cette étude nous avons testé le fonctionnement de différents badges couramment utilisés en les exposant pendant des périodes assez longues (1 à 14 j) dans des atmosphères faiblement polluées (10 à 200 ppb) en benzène puis associé au toluène et au méta-xylène (BTX). Les mesures réalisées avec chaque type de badge permettent d'observer les variations des débits d'échantillonnage ainsi que les phénomènes de rétrodiffusion ou de compétition des polluants sur les sites d'adsorption. Les badges validés dans ce contexte seront susceptibles de répondre aux besoins des préventeurs désireux de caractériser des expositions professionnelles faibles mais sur de longues durées.

De nombreuses références de badges pour le prélèvement des composés volatils organiques (COV) sont disponibles. Parmi celles-ci, on en distingue actuellement deux grands types, les badges « disques » désorbables à l'aide d'un solvant et les « tubes » désorbables thermiquement.

■ **Les badges de type disque** présentent une large ouverture circulaire, une distance de diffusion courte et axiale et une membrane de protection. La zone de diffusion est délimitée par la fine membrane et est parfois remplie par un matériau poreux qui régule la diffusion et atténue les perturbations aérodynamiques au contact du support adsorbant (angle d'incidence, variation importante de la vitesse, vent...). Ces badges renferment pour le prélèvement des COV un adsorbant de forte capacité tel le charbon actif qui sera élué généralement par du sulfure de carbone (méthodes d'analyse MÉTROPOL [9] et NIOSH [10]). Ce type de badge présente l'inconvénient de ne pas pouvoir être désorbable thermique-

ment. Les badges 3M et Gabie appartiennent à cette catégorie. L'Annexe D de la norme ISO 16200-2 [11], relative aux échantillonneurs par diffusion désorbables aux solvants, indique pour faciliter la recherche du lecteur plusieurs références de badges répondants aux exigences de la norme. Parmi ceux-ci nous avons testé pour cette étude les badges 3M-3500 et Gabie (les badges Dräger Orsa-5 et SKC 575 sont aussi cités dans l'Annexe D). Gabie « Gas Adsorbent Badge for Individual Exposure » a été créé et développé par l'INRS, Arelco assurant la fabrication et la commercialisation. 3M-3500 est distribué par 3M sous la référence OVM 3500/3510.

■ **Les badges thermodésorbables**, de type « tube », présentent une petite ouverture circulaire, une grande distance de diffusion et un volume en tête du tube généralement non limité par une membrane ce qui permet l'établissement d'un débit de diffusion idéal. Le prélèvement est axial et ces tubes sont peu sensibles aux perturbations aérodynamiques. Les débits d'échantillonnage sont très faibles (1/100 de ceux des badges « disque »). Les phases adsorbantes utilisées pour les COV sont des adsorbants à faible affinité, des polymères poreux tels le Tenax™ TA<sup>1</sup>, GR<sup>2</sup> ou le Chromosorb 106<sup>3</sup>. Ces échantillonneurs tubulaires développés pour être désorbés thermiquement s'affranchissent de la désorption par solvant et permettent d'obtenir une grande sensibilité. Nous avons choisi deux références différentes de tube pour cette étude :

Le tube de diffusion thermodésorbable Perkin-Elmer, le plus ancien, est issu des travaux menés par le U.K. Personal Monitors Group au sein du U.K. Health and Safety Executive (HSE) pour développer un nouvel échantillonneur pour le benzène [12, 13]. Nous avons utilisé ces tubes avec un remplissage TENAX™ TA, un adsorbant surtout recommandé pour les applications dans le domaine de l'environnement. D'autres fournisseurs que Perkin-Elmer proposent ces échantillonneurs tels Markes ou Supelco mais, pour cette étude, nous avons utilisé les tubes dont nous disposons : des tubes Perkin Elmer (noté PE dans la suite du texte), référence L427-0123.

Le second tube de diffusion étudié est le Radiello® 145 équipé du corps diffusant pour les COV 120-2, créé et développé par la Fondation Salvatore Maugeri (IRCCS Environmental

Research Centre, Padoue, Italie). Cet échantillonneur cumule différentes caractéristiques communes aux deux catégories de badges : la surface exposée est importante, c'est la surface du cylindre, et la distance de diffusion est courte. La diffusion est radiale, l'analyte traverse un corps enveloppant poreux pour atteindre la cartouche en mailles métalliques contenant l'adsorbant (cf. *Figure 1*). Cette cartouche aux dimensions internes d'un tube PE est désorbable thermiquement. La cartouche adsorbante, code 145, est remplie avec du Carbograph 4, un noir de carbone graphitisé. L'enveloppe diffusante, code 120-2, est une membrane polyéthylène microporeuse de porosité 10 µm, l'épaisseur de la paroi est de 5 mm.

Ces quatre badges sont très largement utilisés pour mesurer les expositions aux COV, les deux premiers en hygiène et sécurité au travail [14], les deux derniers dans le domaine de l'environnement où les niveaux de concentration étudiés sont souvent 100 à 10 000 fois moins élevés que dans les milieux industriels. La *Figure 2* et le *Tableau 1* présentent les principales caractéristiques des quatre badges.

## CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

La première loi de Fick permet d'évaluer la masse d'analyte prélevée en fonction de sa concentration atmosphérique et de la durée d'exposition [15,16].

$$m_i = K_i \cdot \frac{A}{l} \cdot (c_i - c_0) \cdot t$$

$m_i$  = masse du produit  $i$  trouvée sur l'adsorbant (pg).

$K_i$  = Coefficient de diffusion du produit  $i$  dans l'air (cm<sup>2</sup>/min).

$A$  = Surface exposée du badge (cm<sup>2</sup>).

$l$  = Longueur de la zone de diffusion (cm).

<sup>1</sup> Polymère d'oxyde de 2,6-diphényle.

<sup>2</sup> Matériau composite à 30 % de carbone graphitisé et 70 % de Tenax™ TA.

<sup>3</sup> Les Chromosorb™ sont des polymères poreux fabriqués à partir de monomères mono et difonctionnels. La référence 106 est particulièrement efficace pour les composés de faible point d'ébullition.

FIGURE 1

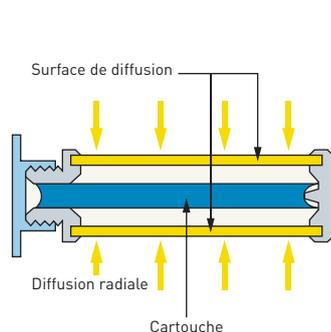
**Cartouche RADIELLO® (sans son support)**  
**RADIELLO® cartridge (without its support)**


FIGURE 2

**Photographies des quatre badges retenus pour l'étude**  
**Photographs of the four diffusive samplers retained for the study**


TABLEAU 1

**Caractéristiques des badges étudiés**  
**Characteristics of the studied badges**

	3M – 3500	GABIE™	PERKIN ELMER Tenax™ TA	RADIELLO® 145 corps 120-2
<b>Prélèvements possibles</b>	Passif	Passif	Actif (pompe) Passif	Passif
<b>Réutilisation</b>	Non	Non	Oui	Oui
<b>Type de désorption</b>	Solvant	Solvant	Thermique	Thermique
<b>Sens de la diffusion</b>	Axial	Axial	Axial	Radial
<b>Surface de diffusion</b>	7,8 cm <sup>2</sup>	7,1 cm <sup>2</sup>	0,2 cm <sup>2</sup>	19,3 cm <sup>2</sup> (corps diffusif)
<b>Distance de diffusion</b>	0,9 cm	0,7 cm	1,5 cm	0,5 cm
<b>Élément atténuateur des mouvements d'air</b>	Film polypropylène	Disque mousse polyuréthane	Tête de diffusion	Corps poreux polyéthylène
<b>Phase de remplissage</b>	Charbon actif + fluoropolymère	Charbon actif	Tenax™ TA (Polymère poreux)	Carbograph 4 (Noir de carbone graphité)
<b>Masse d'adsorbant</b>	190 mg (max.)	500 mg	250 mg	470 mg
<b>Surface spécifique de l'adsorbant</b>	≈ 1250 m <sup>2</sup> /g (6)	≈ 1250 m <sup>2</sup> /g	24 m <sup>2</sup> /g	129 m <sup>2</sup> /g

$c_i$  = Concentration ambiante du produit  $i$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

$c_o$  = Concentration du produit  $i$  près de la surface adsorbante ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

$t$  = Durée de l'échantillonnage (min).

Le terme  $K_i \cdot \frac{A}{l}$  est nommé débit

d'échantillonnage  $D_i$  pour le produit  $i$ . Connaissant ce terme et la durée d'exposition du badge, il est facile de déterminer

la concentration du produit dans l'air :

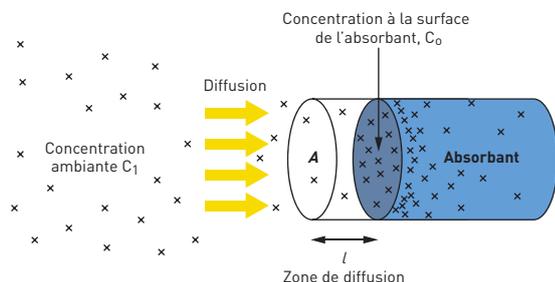
$$[C_i] = \frac{m_i}{D_i \cdot d_i \cdot t}$$

$d_i$  = Coefficient de désorption du produit  $i$ .

La Figure 3 représente de façon schématique la diffusion axiale d'un polluant sur un badge de prélèvement passif.

FIGURE 3

Schéma du modèle de diffusion sur un échantillonneur passif  
Schematic of tube-type diffusive sampler



MATÉRIEL ET MÉTHODE

GÉNÉRATION DES ATMOSPHÈRES CONTRÔLÉES

Pour évaluer la performance des échantillonneurs, nous avons généré des atmosphères dans une enceinte précédemment mise au point et validée pour d'autres études (cf. Figure 4), le lecteur pourra trouver sa description dans un précédent article [17]. Cette enceinte permet de générer une atmosphère

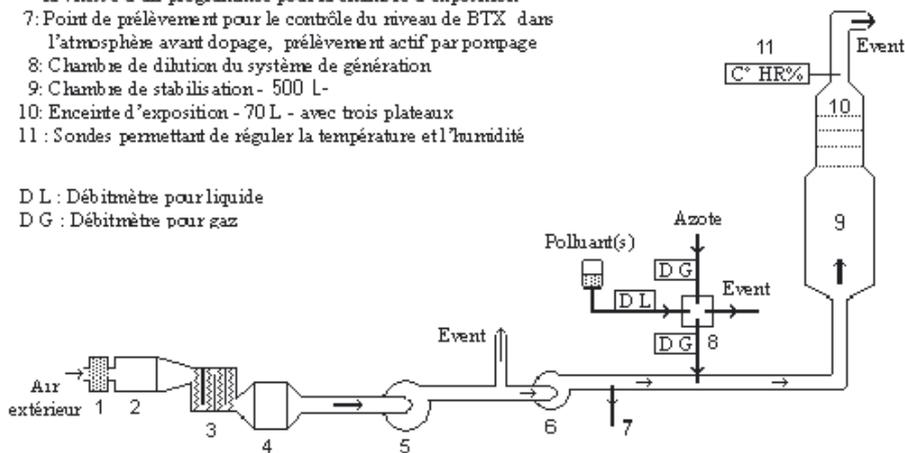
contrôlée en température (15 à 35°C), en humidité (25 à 85 %) et en vitesse de déplacement de l'air dans la chambre d'exposition (0,2 à 1 m/s). Des atmosphères contenant du benzène, associé parfois au toluène et au méta-xylène, sont générées en continu par vaporisation des produits purs dans un flux d'azote à l'aide de débitmètres pour liquide et pour gaz. Le gaz dilué est ensuite introduit par un débitmètre pour gaz dans un flux contrôlé d'air non contaminé de façon à obtenir la concentration voulue dans une gamme

FIGURE 4

Plan schématique de l'enceinte de génération  
Diagram of the controlled atmosphere generation system

- 1: Filtre anti-poussières
- 2: Echangeur de chaleur pour extraire l'humidité
- 3: Bloc chauffant
- 4: Générateur d'humidité
- 5: Ventilateur capable d'assurer un débit de 250 m<sup>3</sup>/h
- 6: Ventilateur permettant d'appliquer le débit nécessaire pour obtenir la vitesse d'air programmée pour la chambre d'exposition
- 7: Point de prélèvement pour le contrôle du niveau de BTX dans l'atmosphère avant dopage, prélèvement actif par pompage
- 8: Chambre de dilution du système de génération
- 9: Chambre de stabilisation - 500 L-
- 10: Enceinte d'exposition - 70 L - avec trois plateaux
- 11: Sondes permettant de réguler la température et l'humidité

DL : Débitmètre pour liquide  
DG : Débitmètre pour gaz



(Les différentes parties de l'enceinte de génération ne sont pas reproduites avec la même échelle)

allant de 10 ppb à 1 ppm. La purification de 250 m<sup>3</sup>/h d'air à des niveaux de pollution en BTX inférieurs au ppb est très difficile à réaliser, nous avons donc préféré alimenter l'enceinte avec de l'air extérieur au bâtiment en surveillant quotidiennement sa concentration en BTX par échantillonnage et analyse d'un « blanc ». Ce « blanc » a généralement oscillé au niveau du demi ppb. La chambre d'échantillonnage est constituée d'un cylindre en PVC transparent d'une capacité de 70 litres permettant d'exposer simultanément près de 50 badges à une concentration donnée et ce pendant plus de six semaines. Les badges à l'intérieur de l'enceinte sont répartis sur trois grilles métalliques situées à des niveaux différents (cf. Figure 5). Chaque génération a duré six semaines avec une concentration stable comprise entre 10 et 200 ppb, à 20°C, 50 % d'humidité relative et une vitesse d'air constante de 20 cm/sec. À la fin de l'étude, une analyse de la variance de l'ensemble des résultats (test ANOVA) indique qu'il n'y a aucune relation statistiquement significative due à la position du badge dans l'enceinte et que toutes les positions sont équivalentes (emplacement sur la grille et niveau de la grille dans le cylindre).

FIGURE 5

Photographie de la chambre d'exposition des badges  
Photograph of the exposure chamber



La concentration en polluant(s) dans l'atmosphère de la chambre d'exposition est contrôlée quotidiennement. Six prélèvements actifs sont réalisés consécutivement pour suivre la concentration du ou des polluants dans l'enceinte. L'air est pompé à travers un tube PE Tenax™ TA puis analysé par désorption thermique couplée à la chromatographie gazeuse et à la détection par ionisation de flamme.

## TECHNIQUE D'ANALYSE

La désorption est réalisée à l'aide de sulfure de carbone exempt de benzène pour les badges Gabie et 3M; thermiquement pour les badges PE et RADIELLO® avec étalonnage à partir de tubes dopés à l'aide de bouteilles certifiées de gaz étalons contenant du benzène ou des BTX. L'analyse est réalisée par chromatographie gazeuse et détection par ionisation de flamme.

## DÉROULEMENT DES CAMPAGNES DE GÉNÉRATIONS

Les campagnes de générations se sont déroulées par épisodes successifs de trois mois entre 2002 et 2005. L'essai ne débute que lorsque la concentration assignée au(x) polluant(s) est stable dans l'enceinte ainsi que la vitesse de déplacement de l'air, la température et l'humidité. Pendant la génération les différentes références de badge sont exposées plusieurs fois pour des durées d'exposition de 1, 3, 6 ou 14 jours et par sets de six unités de chaque référence. Les badges constituant d'un même set sont analysés conjointement pour obtenir des résultats statistiquement utilisables. Les badges réutilisables RADIELLO® et PE sont pris au hasard dans le stock de façon à ce que les sets de six badges soient toujours composés d'associations différentes. Nous avons réalisé l'étude avec 60 tubes PE et 36 cartouches RADIELLO®.

## MODE DE CALCUL

Tous les résultats d'analyse sont obtenus en appliquant le même protocole de calcul. Pour les six prélèvements actifs qui déterminent la concentration journalière: recueil des six concentrations issues de l'analyse, test de Dixon pour éliminer les valeurs aberrantes (moins de 1% sur plus de 800 prélè-

vements actifs et 1800 prélèvements passifs), calcul de la moyenne arithmétique. Pour chaque set de six badges exposés simultanément: recueil des six masses de polluant déterminées par l'analyse, test de Dixon, calcul du débit d'échantillonnage à partir de la durée de l'exposition selon l'équation:

$$D_i = \left( \frac{M \times V_{mol}}{T \times M_{moli}} \right) \times \left( \frac{C_{gen}}{C_{j-j+n}} \right)$$

$D_i$  = débit d'échantillonnage du polluant  $i$ , en mL/min.

$M$ : masse de polluant  $i$  trouvée par l'analyse, en mg.

$T$ : Durée de l'échantillonnage en min.

$V_{mol}$ : le volume molaire à 20°C (24,04 l).

$M_{moli}$ : la masse molaire du polluant  $i$ , en g.

$C_{gen}$ : Concentration moyenne du polluant  $i$  mesurée dans le banc du premier au dernier jour de la génération.

$\bar{C}_{(j-j+n)}$ : Moyenne des concentrations journalières mesurées dans l'enceinte durant l'exposition des badges des jours  $J$  à  $J+n$ .

Le dernier terme de l'équation prend en compte les petites variations journalières de la concentration générée.

## PRINCIPAUX RÉSULTATS

Les essais menés ont permis de suivre:

- la stabilité des débits d'échantillonnage en exposant des séries de badges au benzène à diverses concentrations sur des durées variant entre 1 et 14 jours;

- l'importance des phénomènes de rétrodiffusion en exposant plusieurs sets de badges à une atmosphère polluée en benzène pendant les trois premiers jours puis non polluée les jours suivants. À des laps de temps déterminés, des sets ont été retirés pour mesurer l'éventuelle perte de polluant sur les supports;

- les phénomènes de compétitions sur les sites d'adsorption entre les produits les plus légers et les plus lourds en exposant les badges à une pollution multiple, benzène, toluène et méta-xylène (BTX).

## VARIATION DES DÉBITS D'ÉCHANTILLONNAGE EN FONCTION DE LA DURÉE DE L'EXPOSITION DANS LE CAS D'UNE MONO-POLLUTION PAR LE BENZÈNE

Le *Tableau II* présente les débits d'échantillonnage obtenus en fonction de la durée d'exposition des badges, 1 à 14 jours, et des niveaux d'exposition au benzène générés dans l'enceinte, 12,5 à 175 ppb. Chaque résultat est le produit des

TABLEAU II

Débits d'échantillonnage mesurés pour le benzène en mL/min en fonction de la durée d'exposition et de la concentration

Measured uptake rates of benzene in mL/min as a function of the exposure time and as a function of concentration

Badges et durée de l'exposition en jour		Concentration en benzène générée dans l'enceinte et nombre de sets prélevés (-)					
		12.5 ppb	40 ppb	60 ppb	70 ppb	130 ppb	175 ppb
3M 3500	1 j	30,6 (4)	-	36,0 (3)	-	28,9 (3)	-
	3 j	33,0 (2)	-	35,1 (3)	-	35,3 (2)	-
	6 j	33,9 (2)	-	33,5 (3)	-	35,3 (1)	-
	14 j	31,5 (2)	-	34,5 (2)	-	29,5 (1)	-
GABIE	1 j	40,2 (7)	-	46,0 (3)	-	37,5 (3)	-
	3 j	42,6 (3)	-	44,6 (3)	-	36,2 (2)	-
	6 j	39,8 (2)	-	46,8 (3)	-	38,8 (2)	-
	14 j	39,0 (2)	-	45,9 (2)	-	33,1 (1)	-
PERKIN ELMER Tenax™ TA	1 j	0,42 (8)	0,39 (2)	0,41 (7)	0,37 (2)	0,33 (3)	0,33 (2)
	3 j	0,32 (9)	0,32 (4)	0,32 (9)	0,30 (2)	0,29 (2)	0,28 (2)
	6 j	0,26 (2)	0,28 (2)	0,27 (5)	0,25 (1)	0,25 (1)	0,25 (1)
	14 j	0,21 (2)	0,20 (1)	0,22 (4)	0,19 (1)	0,17 (1)	-
RADIELLO® 145 120-2	1 j	32,4 (8)	28,9 (2)	31,7 (8)	28,5 (2)	32,0 (3)	28,7 (2)
	3 j	28,5 (9)	25,7 (4)	27,4 (9)	26,7 (2)	27,6 (1)	29,8 (2)
	6 j	24,4 (2)	20,2 (2)	23,3 (5)	23,1 (1)	23,7 (1)	26,5 (1)
	14 j	16,7 (2)	11,8 (1)	12,0 (4)	15,9 (1)	13,4 (1)	15,8 (1)

six mesures réalisées avec les six badges de même référence constituant chaque set exposé dans l'enceinte. Ces valeurs peuvent être comparées aux valeurs recommandées par les constructeurs pour le benzène. À 25°C, le fabricant conseille d'utiliser un débit d'échantillonnage de 35,5 mL/min pour le badge 3M 3500 et de 43,9 mL/min pour le Gabie. Le Health and Safety Executive Committee on Analytical Requirements (CAR)/Working group 5 [19] a rassemblé différentes valeurs validées pour les tubes de diffusion axiale thermodésorbables remplis de phase adsorbante Tenax™ TA, type Tube PE. Pour le benzène le débit d'échantillonnage donné est de 0,407 mL/min pour une exposition de huit heures et 0,269 mL/min pour une application environnementale du tube (28 jours d'exposition). Le CAR / Working group ne recommande pas l'utilisation du tube PE Tenax™ TA pour échantillonner une atmosphère contenant du benzène sur huit heures soulignant la grande variabilité du débit d'échantillonnage durant les premières heures. Pour le Radiello® 145 120-2 les débits d'échantillonnage nous ont été donnés par son concepteur M. Vincenzo COCHEO qui les avait précisés à l'occasion d'une étude commanditée par le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) ; 26,8 mL/min avec une incertitude relative à 2  $\sigma$  de 22,8 % (débit calculé après sept jours d'exposition à une concentration comprise entre 10 et 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  - 3 à 30 ppb -). Comme pour le tube PE Tenax™ TA, le fabricant du tube Radiello® ne recommande pas l'utilisation de la référence 145 120-2 pour les évaluations d'expositions professionnelles.

L'analyse de la variance sur l'ensemble des résultats (test ANOVA) indique qu'il n'y a aucune relation statistiquement démontrée entre la durée et le niveau de l'exposition et le débit d'échantillonnage du benzène pour les badges disque Gabie et 3M 3500. Inversement pour les badges tube PE et Radiello® il y a une dépendance, statistiquement significative à un niveau de confiance de 99 %, entre la durée de l'exposition et le débit d'échantillonnage. Le niveau d'exposition est aussi une variable explicative, selon le test, mais seulement pour le tube PE. Le niveau d'exposition dans ce cas n'explique que partiellement la variabilité (20 %), le facteur le plus important reste la durée de l'exposition. La somme des incertitudes attachées à chaque étape de l'expérimentation (génération du polluant + prélèvement + analyse) peut représenter près de 10 %

du résultat final et limite l'analyse des facteurs secondaires de variabilité.

Remarquant la très importante variation des débits d'échantillonnage du benzène pour les badges de type tube, nous avons aussi essayé de mesurer l'influence de la vitesse de déplacement de l'air. Nous avons réalisé deux générations similaires à 40 ppb, la première avec une vitesse dans l'enceinte d'exposition des badges de 20 cm/sec, la seconde à 40 cm/sec. L'analyse de la variance sur les deux séries de résultats ne souligne pas une importante influence de la vitesse déplacement de l'air dans la gamme testée. Les courbes débits d'échantillonnage du benzène en fonction des durées d'exposition sont similaires, on observe une baisse de 6 % pour les débits du Radiello® et une légère hausse de 3 % pour ceux du tube PE. Ces variations sont compatibles avec l'incertitude résultant de la difficulté de générer à plusieurs semaines d'intervalle la même atmosphère animée d'une vitesse de déplacement double.

### ÉTUDE DE LA RÉTRODIFFUSION DANS LE CAS D'UNE MONO-POLLUTION PAR LE BENZÈNE

Nous avons réalisé cinq essais aux concentrations suivantes : 12,5 ; 34 ; 60 (en 2003 et 2004) et 120 ppb. Les

badges sont exposés trois jours à une atmosphère chargée en benzène à une concentration stable et connue puis les jours suivants à la même atmosphère exempte de tout polluant. Au terme des durées d'exposition choisies, des sets de badges sont retirés de l'enceinte et analysés. La perte de benzène pour chaque type de badge, par rapport à la quantité chargée les trois premiers jours, mesure sa sensibilité au phénomène de la rétrodiffusion.

Le *Tableau III* présente l'évolution de la masse de benzène retrouvée sur les badges. L'absence de variations notables du débit d'échantillonnage des badges de type disque en fonction de la durée d'exposition nous laissait présager une absence de rétrodiffusion qui est confirmée. On note une légère augmentation de la concentration due au benzène présent dans l'air extérieur du bâtiment (0,3 à 1,5 ppb selon les jours). Les résultats avec les badges de type tube sont très différents et montrent une perte importante du benzène piégé sur les phases adsorbantes des tubes. Les pertes enregistrées les premiers jours dénotent un comportement voisin pour les deux types de badge tube. Pour les durées supérieures à 6 jours, les pertes sur les tubes P.E. se stabilisent vers 60 % alors que les Radiello® continuent de rétrodiffuser la quasi-totalité du benzène prélevé.

TABLEAU III

Pertes du benzène piégé sur les badges dues à la rétrodiffusion  
Loss of benzene collected due to back diffusion

Badges	Concentration en benzène dans l'atmosphère utilisée pour charger les badges pendant 3 j	Perte de benzène					
		Durée de l'exposition à une atmosphère sans benzène après chargement					
		1 jour	3 jours	6 jours	8 jours	13 jours	18 jours
3M-3500	60 ppb (2003)	-	-	-	-	-	+ 0,7 %
	60 ppb (2004)	-	-	-	-	-	+ 0,4 %
GABIE	60 ppb (2003)	-	-	-	-	-	+ 4,4 %
	60 ppb (2004)	-	-	-	-	-	+ 2,1 %
PERKIN ELMER Tenax™ TA	12,5 ppb	-	- 26,5 %	- 34,0 %	-	-	-
	34 ppb	-	- 29,7 %	- 42,4 %	-	-	-
	60 ppb (2003)	- 19,3 %	- 32,4 %	-	- 48,5 %	-	- 59,5 %
	60 ppb (2004)	- 15,2 %	- 35,9 %	-	- 46,4 %	- 53,6 %	- 57,3 %
	120 ppb	-	- 32,9 %	- 44,8 %	-	-	-
RADIELLO® 145 120-2	12,5 ppb	-	- 32,5 %	- 37,5 %	-	-	-
	34 ppb	-	- 20,7 %	- 41,7 %	-	-	-
	60 ppb (2003)	- 15,1 %	- 29,8 %	-	- 63,4 %	-	- 92,4 %
	60 ppb (2004)	- 20,1 %	- 41,3 %	-	- 68,6 %	- 83,0 %	- 91,9 %
	120 ppb	-	- 26,6 %	- 46,7 %	-	-	-

## ÉTUDE DE LA COMPÉTITION ENTRE ANALYTES LORS DE L'ADSORPTION, DANS LE CAS D'UNE POLLUTION MULTIPLE PAR LES BTX

Nous avons généré un mélange de BTX aux concentrations suivantes : benzène 20 ppb, toluène 190 ppb et méta-xylène 170 ppb. Pour étudier l'influence de la co-pollution sur le fonctionnement des badges, nous avons d'abord suivi la variation des débits d'échantillonnage en fonction de la durée d'exposition puis mesuré la perte de polluants sur des badges dopés exposés à une atmosphère exempte des polluants considérés. Cette perte comparée à celle due à la rétrodiffusion et mesurée précédemment avec la mono-pollution au benzène doit nous permettre d'évaluer les effets de la compétition entre les divers analytes lors de l'adsorption sur la phase.

### Débits d'échantillonnage donnés par les constructeurs

**3M 3500** : benzène 35,5 mL/min, toluène 31,4 mL/min, méta-xylène 27,3 mL/min.

**GABIE** : benzène 43,9 mL/min, toluène 36,6 mL/min, méta-xylène 33,9 mL/min.

**PE Tenax™ TA pour 8 h d'exposition** : benzène 0,407 mL/min, toluène 0,443 mL/min, méta-xylène 0,419 mL/min.

**PE Tenax™ TA pour une application environnementale** : benzène 0,269 mL/min, toluène 0,318 mL/min, méta-xylène 0,440 mL/min.

**RADIELLO® 145 120-2** : benzène 26,8 mL/min, toluène 30,0 mL/min, méta-xylène 30,0 mL/min, débits calculés pour une exposition de 7 jours à une concentration de l'ordre de 10 à 100 µg/m<sup>3</sup> - 10 à 30 ppb -.

### Variation des débits d'échantillonnage en fonction de la durée de l'exposition dans le cas d'une pollution multiple par les BTX

L'essai a été mené dans les mêmes conditions et selon le même protocole que pour les générations de benzène (mêmes durées, même nombre de sets, mêmes techniques analytiques). Le *Tableau IV* présente les résultats obtenus, chaque point résulte de la moyenne des six mesures réalisées par set exposé.

TABLEAU IV

Débits moyens d'échantillonnage pour les BTX en fonction de la durée d'exposition  
Mean uptake rates of BTX as a function of exposure time

Badges et durée de l'exposition en jour	Nombre de sets	Benzène 20 ppb		Toluène 190 ppb		m-Xylène 170 ppb		
		Débit ml/min	σ (%)	Débit ml/min	σ (%)	Débit ml/min	σ (%)	
<b>3M 3500</b>	1 j	2 (*:1)	35,3	*	34,4	8,4	30,4	8,5
	3 j	3	34,4	4,6	29,3	3,8	26,3	3,0
	6 j	2	34,1	3,1	29,1	2,3	25,8	3,7
	14 j	2	32,9	3,4	28,1	3,6	24,9	4,0
<b>GABIE</b>	1 j	2	42,8	7,8	38,8	8,4	33,4	5,5
	3 j	3	43,0	5,4	37,8	3,8	33,0	3,2
	6 j	2	42,5	2,8	38,1	2,3	33,5	3,3
	14 j	2	41,4	3,4	36,5	3,6	32,9	4,3
<b>PERKIN ELMER Tenax™ TA</b>	1 j	2	0,402	3,1	0,452	3,9	0,454	7,1
	3 j	3	0,320	4,2	0,397	3,8	0,431	4,5
	6 j	2	0,272	2,2	0,366	2,3	0,417	2,0
	14 j	2	0,199	4,0	0,299	2,5	0,366	3,1
<b>RADIELLO® 145 120-2</b>	1 j	2	31,3	11,0	31,9	11,2	29,6	11,7
	3 j	3	20,2	25,8	29,2	7,2	28,0	3,4
	6 j	2	5,9	23,4	26,5	4,0	28,9	4,6
	14 j	2	0,6	11,6	14,4	10,5	27,8	4,5

TABLEAU V

Pertes des BTX piégés par chaque badge dues à la rétrodiffusion  
Losses of BTX collected due to back diffusion in case of multiple pollution

Badges	Concentration en BTX dans l'atmosphère utilisée pour charger les badges pendant 3 j	Pertes		
		Durée de l'exposition à une atmosphère sans benzène après chargement		
		3 jour	10 jours	21 jours
<b>3M 3500</b>	Benzène 20 ppb	-	-	+ 7,8 %
	Toluène 190 ppb	-	-	- 0,7 %
	m-Xylène 170 ppb	-	-	+ 0,8 %
<b>GABIE</b>	Benzène 20 ppb	-	-	+ 8,4 %
	Toluène 190 ppb	-	-	- 3,5 %
	m-Xylène 170 ppb	-	-	+ 1,4 %
<b>PERKIN ELMER Tenax™ TA</b>	Benzène 20 ppb	- 30,4 %	- 45,7 %	- 59,5 %
	Toluène 190 ppb	- 18,7 %	- 32,8 %	- 44,9 %
	m-Xylène 170 ppb	- 10,4 %	- 19,0 %	- 27,4 %
<b>RADIELLO® 145 120-2</b>	Benzène 20 ppb	- 72,2 %	- 96,3 %	- 100 %
	Toluène 190 ppb	- 7,9 %	- 20,9 %	- 33,4 %
	m-Xylène 170 ppb	- 1,6 %	- 5,8 %	- 8,2 %

### Étude de la rétrodiffusion dans le cas d'une pollution multiple par les BTX

Nous avons réalisé un seul essai aux concentrations suivantes : benzène 20 ppb, toluène 190 ppb et méta-xylène 170 ppb. L'essai a consisté à exposer les badges durant trois jours à l'atmosphère contenant les BTX puis de prolonger l'exposition dans la même atmosphère non polluée. Au terme de certaines durées, des badges sont retirés de l'en-

ceinte et analysés. Les résultats sont présentés dans le *Tableau V*. Les performances de chaque type de badge sont regroupées par polluant.

L'absence de rétrodiffusion pour les badges « disque » Gabie et 3M est confirmée pour les trois produits suivis. On note, de nouveau, un léger accroissement des concentrations en benzène et méta-xylène dû certainement à un léger fond de pollution de

l'air extérieur. Les badges « tube » PE et Radiello® sont sensibles à la rétrodiffusion des analytes les plus légers, le benzène et le toluène. En mono-pollution ou en pollution multiple le badge PE rétrodiffuse les composés de façon très comparable – exemple pour le benzène : 57 % en mono-pollution à 18 jours, 59 % en pollution multiple à 21 jours – par contre, la rétrodiffusion est fortement amplifiée pour le badge Radiello® ce qui laisse augurer l'existence d'un phénomène de compétition entre les analytes lors de l'adsorption sur les sites du support. Le benzène, composé le plus léger est le plus fortement touché par cette compétition, à J+3 en mono-pollution on mesure des pertes de l'ordre de 35 ± 10 %, en pollution multiple on atteint des pertes de l'ordre de 75 %.

Pour le toluène et le méta-xylène, les composés plus lourds et à la plus haute concentration (≈ 200 ppb), la rétrodiffusion observée est plus limitée, particulièrement pour le badge Radiello®. Ces performances deviennent supérieures à celles du tube PE et le méta-xylène ne rétrodiffuse pas.

#### OBSERVATION ANNEXE : LA REPRODUCTIBILITÉ DES BADGES

Parmi les quatre références de badge utilisées, le badge PE est celui qui offre la meilleure reproductibilité avec le badge Gabie pour le type disque. Le badge Radiello® affiche une très mauvaise performance avec un écart type près de quatre fois supérieur à celui du tube PE (cf. *Tableau VI*).

## DISCUSSION

Les données recueillies à l'issue de cette étude permettent de mieux cerner le comportement des quatre badges étudiés dans les conditions définies, longues durées de prélèvement et expositions faibles aux BTX.

#### LES BADGES « DISQUE » GABIE ET 3M 3500

L'ensemble des résultats montre une grande stabilité des débits de ces badges quelle que soit la durée et la concentra-

TABLEAU VI

Ecart type relatif mesuré pour les quatre badges utilisés  
Relative standard deviation measured for the four diffusive samplers used

	Gabie	3M 3500	P. E. Tenax™ TA	RADIELLO® 145
Ecart type relatif	4,7 %	5,2 %	2,8 %	11,2 %
Nombre de valeurs*	252	255	468	462

\* Les valeurs issues des expositions pour l'évaluation de la rétrodiffusion ne sont pas prises en considération pour ce calcul

TABLEAU VII

Débits moyens et écarts types relatifs des badges GABIE et 3M 3500  
Mean uptake rates and relative standard deviations of the GABIE and 3M 3500 diffusive samplers

Badges et débits d'échantillonnage (mL/min)	Benzène	Toluène	méta-Xylène
<b>GABIE</b>			
DEBIT fabricant	43,9	36,6	33,9
DEBIT Mono-pollution	41,6 ± 11,3 %	-	-
DEBIT Pollution multiple	42,3 ± 3,6 %	37,9 ± 3,7 %	33,2 ± 3,7 %
<b>3M 3500</b>			
DEBIT fabricant	35,5	31,4	27,3
DEBIT Mono-pollution	33,5 ± 11,0 %	-	-
DEBIT Pollution multiple	34,7 ± 3,5 %	30,2 ± 3,9 %	26,8 ± 3,8 %

tion de l'exposition. La grande affinité du charbon actif vis à vis des COV exclut toute rétrodiffusion. Les débits d'échantillonnage obtenus expérimentalement à de faibles niveaux d'exposition sont proches de ceux des concepteurs comme l'indique le *Tableau VII*. Cette justesse des débits mesurés alliée à une bonne reproductibilité (≈ 5 % entre les 6 résultats de chaque set prélevé) constitue un résultat important.

La limite à l'utilisation de ces badges pourrait être le seuil de détection passablement élevé. La désorption solvant par rapport à la désorption thermique est moins sensible d'un facteur 500 environ, mais les badges par leur géométrie (surface exposée importante et faible distance de diffusion) possèdent un débit d'échantillonnage important qui compense en grande partie ce handicap. Le calcul théorique de la quantité de polluant collectée par chaque badge montre que le badge « disque » par rapport au badge tube PE collecte 130 à 160 fois plus de benzène, ceci compense en grande partie le déficit de sensibilité due à la désorption solvant.

Les expositions aux BTX peuvent être mesurées avec une très bonne précision avec les badges Gabie et 3M 3500 sur des durées comprises entre 1 et 14 jours et des concentrations supérieures à 5 ou 10 ppb. L'étalonnage interne et externe aisés en milieu solvant ainsi que la possibilité d'injecter plusieurs fois le même échantillon confère à la méthode un confort analytique certain.

#### LES BADGES « TUBE » PERKIN ELMER TENAX™ TA ET RADIELLO® 145 120-2

Les résultats de l'ensemble des générations soulignent pour ces badges la baisse importante des débits d'échantillonnage des composés légers tel le benzène et le toluène. Sur des durées inférieures à la journée, l'utilisation du tube PE est déconseillée par son fabricant et le tube Radiello® surestime notablement l'exposition. Sur des durées d'exposition longues, le débit d'échantillonnage baisse et minore fortement le résultat de la mesure.

Pour le badge PE (cf. *Figure 6*), la variation des débits d'échantillonnage a déjà été signalée dans certains articles [20, 21, 22, 23, 24]. L'explication la plus probable de cette variation provient du fait que le débit d'échantillonnage est gouverné par le gradient de concentration formé entre l'entrée de la zone de diffusion et la surface de l'adsorbant. Au début du prélèvement la concentration sur la surface de l'adsorbant est nulle, le gradient est élevé et le débit de transfert sur la phase est maximum. Lorsque graduellement l'analyte diffuse dans le lit adsorbant, le gradient se stabilise et un nouvel équilibre se forme où le débit de transfert de masse et le débit de diffusion dans l'adsorbant deviennent stables [25]. Pour une longue période d'exposition de 29 jours à une atmosphère de 260 ppb de benzène, V.M. Brown et ses collaborateurs [26] ont déterminé expérimentalement un débit d'échantillonnage de 0,20 mL/min pour le benzène, valeur très proche de celle que nous observons lors de nos générations quand le débit semble se stabiliser après une baisse de 50 % (0,202 mL/min  $\pm$  10,1 % à 14 jours).

À cette diminution du débit vient s'ajouter la rétrodiffusion. La concentration atmosphérique d'un polluant fluctue souvent dans le temps et lorsqu'elle baisse en dessous de celle en équilibre avec la surface de l'adsorbant le badge peut libérer du polluant vers l'atmosphère. Cette perte sur le tube sera d'autant plus importante que l'adsorbant aura une force de rétention faible. C'est le cas avec l'affinité limitée des phases adsorbantes choisies pour être thermo-désorbables [27]. Le support doit être suffisamment adsorbant pour piéger les analytes mais pas trop pour pouvoir les libérer complètement et rapidement lors de la désorption thermique.

Le comportement du badge PE est très constant et n'est pas affecté par l'exposition à plusieurs polluants, les deux courbes de variation du débit d'échantillonnage en fonction de la durée d'exposition en mono-pollution et pollution multiple se superposent totalement.

Pour le badge Radiello® les mêmes remarques que pour le badge PE peuvent être formulées. Les concepteurs du badge Radiello® avaient déjà observé la forte baisse de son débit avec un précédent modèle qui comprenait un corps diffusif régulant le débit d'échantillonnage du benzène à 80 mL/min. Par comparaison avec des prélèvements de BTX réalisés à l'aide de canisters ou de tubes PE, ils cons-

FIGURE 6

Variation du débit d'échantillonnage des BTX sur les tubes PE Tenax™ TA en fonction de la durée de l'exposition  
Variation of measured uptake rates of BTX on the PE Tenax™ TA axial diffusive tube as a function of exposure time

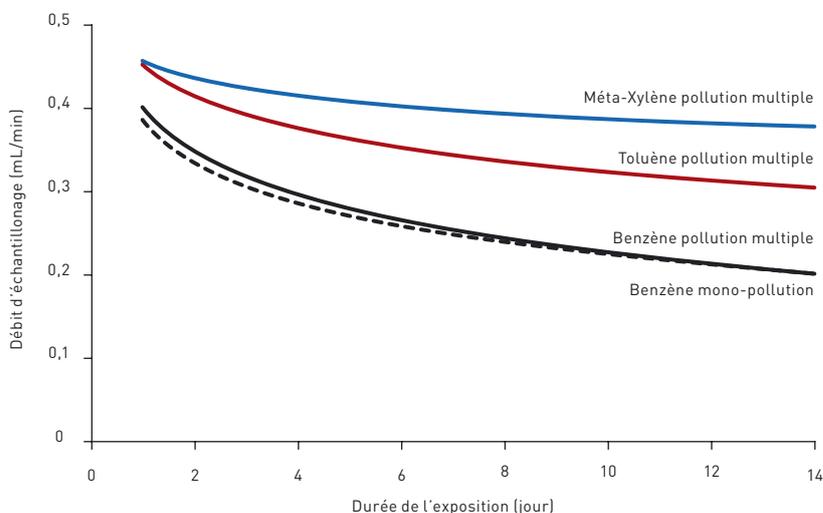
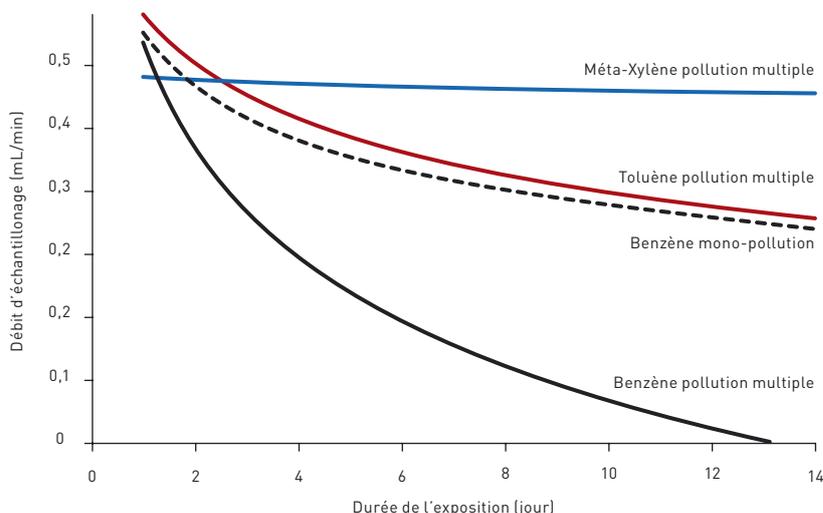


FIGURE 7

Variation du débit d'échantillonnage des BTX sur les tubes Radiello® 145 en fonction de la durée de l'exposition  
Variation of measured uptake rates of BTX on the Radiello® 145 radial diffusive tube as a function of exposure time



tataient au bout de 11 heures une perte de 50 % et au sixième et septième jour une perte presque totale du benzène [28]. L'utilisation d'un nouveau corps diffusif régulant le débit à un niveau plus faible ne semble pas avoir résolu le problème comme l'illustre la *Figure 7*. La rétrodiffusion pour le benzène est très importante et est amplifiée par la compétition sur les sites d'adsorption où les composés les plus légers comme le benzène et le toluène sont remplacés par les plus lourds. La perte de benzène peut-être totale en 7 jours.

Malgré ces remarques, le Radiello® est très largement utilisé pour des évaluations d'expositions environnementales (par exemple, mesures de benzène en zone urbaine). Une récente étude sur le prélèvement des BTX [29] à l'aide du Radiello® montre qu'il donne des résultats fiables pour le benzène si la concentration est inférieure à 3 ppb et si la durée de prélèvement n'excède pas 7 jours. Hors de ces limites, le débit d'échantillonnage chute rapidement confirmant nos propres constatations. L'explication avancée pour expliquer cette différence de com-

portement tient au volume restreint des pores du Carbograph 4 (0,5mL/g) dans lesquels le benzène se fixe préférentiellement. Une fois la saturation de ces sites atteinte, le benzène s'accumule autour des sites, se condense en micro gouttelettes et peut repasser pour partie en phase gazeuse. L'utilisation de ce badge impose donc une bonne connaissance de l'environnement du capteur pendant la mesure d'exposition pour pouvoir valider le résultat (exposition à moins de 3 ppb). Par exemple, 6 µg de benzène captés avec un Radiello® sur une durée de quelques jours peuvent aussi bien être le résultat d'une exposition à une atmosphère contenant 2, 10 ou 100 ppb selon la durée de l'échantillonnage, la concentration et /ou la présence de plusieurs autres polluants.

Plus généralement, l'utilisation des tubes de désorption thermique pose aussi le problème de l'étalonnage lors de l'analyse. Réalisé par dopage du tube avec un gaz étalon, il est limité par le coût des bouteilles de gaz étalons certifiés, la gamme des concentrations et des analytes proposés par les fabricants.

## CONCLUSION

---

Le badge Radiello® 145 120-2, au stade de nos connaissances, ne convient pas pour l'évaluation des produits les plus volatils tel le benzène. Le débit d'échantillonnage varie fortement en fonction de la durée d'exposition, la rétrodiffusion est importante et le phénomène de compétition avec les produits plus lourds non négligeable.

Le tube PE Tenax™ TA pose également des problèmes malgré un comportement bien décrit dans la littérature. Les débits d'échantillonnage des composés les plus légers varient fortement les premiers jours d'exposition avant de se stabiliser. L'affinité du support adsorbant n'est pas suffisante pour empêcher une forte rétrodiffusion de ces polluants très volatils.

Pour des prélèvements de courte durée, l'échantillonnage actif à l'aide d'une pompe au débit régulé et connu permettant de prélever l'atmosphère au travers d'un tube PE Tenax™ TA sera

préférée car très sensible grâce à la thermodésorption.

Les badges GABIE et 3M 3500 apparaissent au final comme les plus efficaces pour évaluer une exposition très faible. Pas ou peu sensibles à un certain nombre d'interférences, volatilité, concentration et multiplicité des polluants, les débits concepteurs sont fiables et validés. La seule limite est leur seuil de détection pour un usage environnemental. Ils n'atteignent le niveau du ppb avec une bonne précision que pour une durée d'exposition de l'ordre de la semaine. La sensibilité et la reproductibilité sont très légèrement supérieures avec le badge Gabie.

Pour le préventeur qui recherchera des expositions faibles de l'ordre de quelques dizaines de ppb, les badges 3M 3500 et GABIE restent la réponse la plus adaptée en termes de justesse, de reproductibilité et de fiabilité des résultats. Leur utilisation, simple, ne nécessite aucun matériel particulier et des protocoles analytiques pour un grand nombre de molécules sont largement décrits dans la littérature.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] MOLHAVE, L. – Volatile Organic compounds, indoor air quality and health. *Indoor Air*, 1991, 1, 4, pp. 357-376.
- [2] BURTON B.T. – Volatile Organic Compounds. E. J. Bardana and A. Montanaro (ed.) – *Indoor Air Pollution and Health*, Michael Dekker Inc., 1997, Ch. 6.
- [3] MORELLO-FROSCH R.A., WOODRUFF T.J., AXELRAD D.A., Caldwell J.C. – Air toxics and health risks in California: the public health implications of outdoor concentrations. *Risk Analysis*, 2000, 20, 2, pp. 273-291.
- [4] Norme EPA/402-F-94-004 – Indoor air quality: sick building syndrome., US Environmental Protection Agency (USEPA), 1991, Indoor Air Group, Research Triangle Park, North Carolina.
- [5] SMITH M.T. – The mechanism of benzene-induced leukemia: a hypothesis and speculations on the causes of leukemia. *Environ Health Perspect*, 1996, 104, 6, pp.1219-1225.
- [6] PRISTAS R. – Passive badges for compliance monitoring internationally. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1994, 55, pp. 841-844.
- [7] Norme ISO 16107 – Protocol for evaluating the performance of diffusive samplers, Septembre 2000, International Organisation for Standardization (ISO): Workplace atmospheres, Geneva.
- [8] Norme EN 13528 X 43-060-2 – Echantillonneurs par diffusion pour la détermination des concentrations des gaz et des vapeurs – Exigences et méthodes d'essai, Mai 2003, Association Française de Normalisation (AFNOR), Paris-La-Défense.
- [9] Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) – Prélèvement passif badge GABIE. Base de données METROPOL, INRS, <http://www.inrs.fr>
- [10] National Institute Occupational Safety and Health (NIOSH) – Hydrocarbons, aromatic Method 1501, 3, Manual of analytical method (NMAM), 2003, 4 éd., Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control, DHHS (NIOSH) Pub., Cincinnati, U.S.
- [11] International Organisation for Standardization (ISO): Workplace air quality – Sampling and analysis of volatile organic compounds by solvent desorption/gas chromatography – Part 2: Diffusive sampling method (ISO 16200-2), Geneva, Switzerland, 2000/06.
- [12] BROWN R.H., CHARLTON J., SAUNDERS K.J. – The development of an improved diffusive sampler. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1981, 42, pp. 865-869.
- [13] BROWN R.H., HARVEY R.H., PURNELL C.J., SAUNDERS K.J. – A diffusive sampler evaluation protocol. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1984, 45, pp. 67-75.
- [14] DELCOURT J., SANDINO J.P. – Exposition professionnelle aux solvants - Comparaison des badges Gabie et 3M. *Cahiers de Notes Documentaires – Hygiène et sécurité du travail*, 2000, ND 2134-180-00, pp. 61-66.
- [15] PALMES E.D., LINDENBOOM R.H. – Ohm's law, Fick's law, and diffusion samplers for gases. *Analytical Chemistry*, 1979, 51, pp. 2400-2401.
- [16] GÓRECKI T., NAMIE NIK J. – Passive sampling. *Trends in analytical chemistry*, 2002, 21, 4, pp. 276-291.
- [17] DELCOURT J., GUENIER J.P., MULLER J. – Echantillonnage des polluants gazeux - Le badge INRS - 2. Dispositif expérimental de validation, *Cahiers de Notes Documentaires – Hygiène et sécurité du travail*, 1990, ND 1762-138, pp.23-30.
- [18] DUNN O. J., CLARK V. A., *Applied Statistics: Analysis of Variance and Regression*, New York, John Wiley and Sons, 1974, p. 339.
- [19] Methods for the determination of Hazardous Substances (MDHS) n° 80 – Volatile organic compounds in air. Laboratory method using diffusive solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography, 1995, Health and Safety Executive (HSE), London, HM Stationery Office.
- [20] BROWN R.H., SAUNDERS K.J., WALKIN K.T. – A Personnel Sampling Method for the Determination of Styrene Exposure. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1987, 48, 9, pp. 760-765.
- [21] BROWN, R.H., M.D. WRIGHT – Diffusive Sampling Using Tube-Type Samplers. *Analyst*, 1994, 119, 1, pp. 75-77.
- [22] BROWN R.H.: Environmental use of diffusive samplers: evaluation of reliable diffusive uptake rates for benzene, toluene and xylenes. *J. Environ. Monitor.* 1:115-116 (1996).
- [23] ROCHE A., THEVENET R., JACOB V., KALUZNY P., FERRARI C., BAUSSAND P. et al. – Performance of a thermally desorbable type-tube diffusive sampler for very low air concentrations monitoring, *Atmospheric Environment*, 1999, 33, pp. 1905-1912.
- [24] CHIEN Y.C., WU L.J., LWO J.H. – The Application of Diffusive Sampling Combined with Thermal Desorption in Occupational Exposure Monitoring – Field Evaluation. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 2003, 18, 5, pp. 368-373.
- [25] TOLNAI B., GELENCSEER A., HLAVAY J. – Theoretical approach to non-constant uptake rates for tube-type diffusive samplers. *Talanta*, 2001, 54, pp.703-713.
- [26] BROWN V.M., CRUMP D.R., GARDINER D., YU C.W.F. – Long term diffusive sampling of volatile organic compounds in indoor air. *Environmental Technology*, 1993, 14, pp. 771-777.
- [27] HARPER M. – Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal of Chromatography A*, 2000, 885, pp.129-151.
- [28] BATES M., GONZALEZ-FLESCA N., COCHEO V., SOKHI R. – Ambient Volatile Organic Compound Monitoring by Diffusive Sampling. Compatibility of High Uptake Rate Samplers with Thermal Desorption. *Analyst*, 1997, 122, pp. 1481-1484.
- [29] PENNEQUIN-CARDINAL A., PLAISANCE P., LOCOGE N., RAMALHO O., KIRCHNER S., GALLOO J.-C. : Dependence on sampling rates of Radiello® diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time, 2005, *Talanta*, 65, 5, pp. 1233-1240