

→ J. Delcourt, J.P. Sandino,
Département Métrologie
des polluants, Centre de l'INRS-
Lorraine

Exposition professionnelle aux solvants

Comparaison des badges Gabie[®] et 3M[®]

OCCUPATIONAL EXPOSURE TO SOLVENTS

COMPARISON OF THE GABIE[®]
AND 3M[®] BADGES

This paper describes a field comparison of the performance of two badges commonly used to assess occupational exposure (Arelco Gabie[®] badge and 3M[®] badge). They were tested with five common solvents: MIBK, butyl acetate, toluene, ethylbenzene, and xylenes.

The Gabie badge showed a lower dispersion of results than the 3M badge compared to the standard method of sampling on a tube. A tendency for the 3M badge to underestimate the results was also noted. With regard to the latter, it should be pointed out that the analyses were carried out by another laboratory and that the interlaboratory variance was unable to be taken into account in this work.

In conclusion, the results obtained in the field show that, for the solvents tested, reliable results were given by both passive samplers and confirm the relevance of this type of sampling for the assessment of occupational exposure

● solvents ● occupational exposure
● personal sampling ● testing
● reliability

Dans ce travail, nous comparons sur le terrain les performances de deux badges couramment utilisés pour l'évaluation de l'exposition professionnelle (badge Gabie Arelco[®] et badge 3M[®]). Ils ont été testés sur cinq solvants courants : MIBK, acétate de butyle, toluène, éthylbenzène et xylènes.

Le badge Gabie montre une plus faible dispersion des résultats que le badge 3M, comparé à la méthode classique du prélèvement sur tube par pompage. D'autre part, une tendance à sous-estimer les résultats peut être notée pour le badge 3M. Pour ce dernier il faut préciser que toutes les analyses ont été effectuées par un autre laboratoire et que la variance interlaboratoires n'a pas pu être prise en compte dans ce travail.

En conclusion, les résultats obtenus sur le terrain montrent que, pour les solvants testés, des résultats fiables sont donnés par les deux échantillonneurs passifs et confirment l'intérêt de ce type d'échantillonnage pour l'évaluation de l'exposition professionnelle.

● solvant ● exposition professionnelle ● échantillonneur individuel ● essai
● fiabilité

L'intérêt du prélèvement passif pour l'évaluation de l'exposition professionnelle, en particulier aux composés organiques volatils, n'est plus à démontrer [1]. Cependant, la validation de ce type de prélèvement en ambiance industrielle est souvent indispensable, notamment pour vérifier les valeurs des vitesses d'échantillonnage obtenues par le calcul ou mieux, par des procédures de laboratoire [2, 3].

Dans ce travail, il nous a paru intéressant de comparer dans des conditions de terrain et par rapport à une méthode de référence (tube rempli d'adsorbant avec pompe de prélèvement individuel), les résultats de deux badges de conception différente : le badge 3M 3520[®] et le badge Gabie[®] (Arelco A.R.C. France) [4, 5]. Leurs principales caractéristiques sont rappelées dans le *tableau I (page suivante)*. Le badge 3M 3520 se distingue surtout par ses deux éléments adsorbants placés en série.

Contexte

Les essais ont été réalisés dans une unité de production de peintures pour le bâtiment et l'industrie automobile, dans laquelle on peut recenser un très grand nombre de polluants.

Trois postes de travail ont été retenus, correspondant à des niveaux d'exposition a priori différents :

- niveau élevé aux postes de nettoyage des fûts de préparation, où est utilisé un solvant dit régénéré, qui est en fait un mélange constitué principalement de toluène et d'acétate de *n*-butyle ;
- niveau intermédiaire aux postes de broyage ;
- niveau faible aux postes de conditionnement.

Des relevés de la température, de l'hygrométrie et des vitesses de l'air ont mis en évidence des variations intradiurnes comprises entre 15 et 24 °C, 40 et 80 % d'humidité relative et 0 et 1,5 m/s, respectivement.

Comparaison

Cinq substances ont été retenues pour cette comparaison, en prenant en compte le domaine de concentrations, qui devait être suffisamment large, la facilité d'analyse, pour ne pas introduire de biais analytique, et la connaissance fiable des vitesses d'échantillonnage.

La méthode prise en référence est le prélèvement sur tube de charbon actif (TCA)-(SKC, 100 + 50 mg, référence 226-01, lot n° 120) au moyen d'une pompe individuelle, à un débit de l'ordre de 50 ml/min. Les badges 3M 3520 (double étage) ont été installés sur le baudrier équipant les ouvriers à proximité du badge Gabie et de l'embout porte-tube.

Des précautions ont été prises pour éviter la saturation des prélèvements aux postes les plus exposés (changement du tube ou du badge à mi-poste). Des badges non exposés ont servi de témoins de contrôle, avant et pendant la campagne.

La durée moyenne de prélèvements a été de 420 minutes (7 h), avec des valeurs individuelles comprises entre 269 et 466 minutes.

Les pompes n'ont pas été arrêtées pour la pause du déjeuner. Les tubes et les badges étaient récupérés en fin de poste et conservés au réfrigérateur à 4 °C jusqu'à l'analyse.

TABLEAU I

PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DES BADGES 3M 3520 ET GABIE -

MAIN CHARACTERISTICS OF THE 3M 3520 AND GABIE BADGES

	3M 3520	GABIE
Diamètre extérieur (mm)	45	45
Hauteur (mm)	24	16
Poids (g)	16	14
Surface de diffusion (cm ²)	7,54	7,07
Distance de diffusion (mm)	9 + 9	7
Nature de l'adsorbant	Membrane composite de PTFE (*), kaolin et charbon actif	Charbon actif en grain
Masse d'adsorbant (mg)	160 + 160	550
Élément atténuateur des mouvements d'air	Film polypropylène	Disque de mousse polyuréthane (7 mm)

(*) PTFE : Polytétrafluoroéthylène.

TABLEAU II

PLAGES DES CONCENTRATIONS LORS DES TESTS BADGE 3M/BADGE GABIE (mg/m³) -

CONCENTRATION RANGES DURING THE 3M BADGE / GABIE BADGE TESTS (mg/m³)

Substances		Moyenne	Min	Max
MIBK (Méthylisobutylcétone)	TCA	54,5	10,5	217,4
	3M	58,6	9,3	182,5
	Gabie	63,6	11,7	236,9
Acétate de n-butyle	TCA	54,7	17,3	136,4
	3M	49,6	13,8	119,9
	Gabie	63,8	18,9	139,1
Toluène	TCA	14,5	4,2	35,9
	3M	14,4	3,6	39,1
	Gabie	17,1	4,2	39,1
Ethylbenzène	TCA	12,2	4,6	25,5
	3M	12,2	4,3	22,9
	Gabie	13,9	4,7	27,1
Xylènes	TCA	36,3	13,5	73,5
	3M	32,9	11,2	62,6
	Gabie	41,7	13,5	78,9

TABLEAU III

PARAMÈTRES DES RÉGRESSIONS LINÉAIRES SUR LES DONNÉES DES BADGES 3M ET GABIE PAR RAPPORT AU TCA -

LEAST SQUARE FITTING PARAMETERS FOR 3M AND GABIE PASSIVE SAMPLER RESULTS VERSUS ACTIVATED CHARCOAL TUBE CONCENTRATIONS

Substances	Badge	Nbre de couples	Pente	Ordonnée origine	Carré coeff. corrélation	Erreur type d'estimation	Ecart types		Valeurs t de Student	Intervalles de confiance (bornes)				Valeurs attendues dans l'intervalle de confiance	
							Pente	Ordonnée origine		Pente		Ordonnée origine		pen.te	ord.or
										inf	sup	inf	sup		
MIBK	3M	26	0,896	9,756	0,900	13,787	0,0609	4,282	2,064	0,770	1,022	0,918	18,59	Oui	Non
	Gabie	30	1,079	4,528	0,975	7,979	0,0323	2,279	2,048	1,013	1,145	-0,014	9,19	Non	Oui
Acétate de n-butyle	3M	26	0,790	6,407	0,858	8,872	0,0655	3,983	2,064	0,655	0,925	-1,733	14,55	Non	Oui
	Gabie	30	1,047	6,813	0,948	6,791	0,0462	2,896	2,048	0,953	1,142	0,881	12,74	Oui	Non
Toluène	3M	26	0,932	0,896	0,842	3,629	0,0824	1,397	2,064	0,762	1,102	-1,972	3,77	Oui	Oui
	Gabie	30	1,127	0,405	0,978	1,496	0,0315	0,536	2,048	1,063	1,192	-0,693	1,503	Non	Oui
Éthylbenzène	3M	26	0,812	2,259	0,826	2,153	0,076	0,987	2,064	0,655	0,969	0,222	4,295	Non	Non
	Gabie	30	1,045	1,170	0,971	1,102	0,0339	0,466	2,048	0,976	1,115	0,215	2,126	Oui	Non
Xylènes	3M	26	0,749	5,772	0,824	5,938	0,0706	2,806	2,064	0,604	0,895	-0,019	11,56	Non	Oui
	Gabie	30	1,083	2,883	0,970	3,376	0,0358	1,456	2,048	1,009	1,157	-0,099	5,865	Non	Oui

Méthode analytique

Les tubes et les badges GABIE ont été analysés par chromatographie capillaire en phase gazeuse. Les tubes ont été désorbés par 1 ml de sulfure de carbone et 5 ml pour les badges. Les solutions étalons renfermant l'ensemble des substances à doser ont été préparées par pesée dans l'isooctane. Dans tous les cas, les solutions d'étalonnage ont été confectionnées en présence de charbon actif (étalonnage externe). Des badges supplémentaires ont également été analysés pour le contrôle de la qualité des blancs. Les analyses (INRS) ont été réalisées par :

- chromatographie capillaire en phase gazeuse (colonne Supelco® SPB TM-1 en verre, 60 mètres, diamètre interne 0,75 mm, épaisseur de film 1,0 mm) ;

- détection par ionisation de flamme (appareil Hewlett-Packard® 5890 équipé d'un passeur automatique d'échantillons) :

- gaz vecteur hélium à un débit de 3 ml/min, température de colonne programmée de 30 °C pendant 10 min jusqu'à 65 °C à 3 °C/min, puis maintenue à 65 °C pendant 8 min, puis chauffée jusqu'à 165 °C à 8 °C/min (durée totale : 40 min + cycle de refroidissement) ;

- volume injecté de 1 µl avec un rapport de division de 1/10.

Les badges 3M ont été dosés par le laboratoire d'hygiène industrielle de l'entreprise, qui pratique couramment ce type d'analyses.

Résultats

Au total, 30 séries de 2 prélèvements, en parallèle sur tubes charbon actif et badges Gabie, ont été réalisées.

Pour 26 séries, les travailleurs ont été équipés en plus d'un badge 3M 3520, de telle sorte que les 3 échantillonneurs soient le plus près possible l'un de l'autre dans la zone respiratoire. Neuf triplets de prélèvements ont été réalisés au poste de nettoyage/emballage, 9 au poste de broyage et 8 au poste de conditionnement.

Le *tableau II* présente pour les 5 substances retenues les plages d'exposition observées.

La norme EN 838 [2] suggère un certain nombre de techniques statistiques pour le traitement des données pour ce type de comparaison et notamment, la détermination des droites de régression entre le résultat du badge et le résultat de la méthode considérée ici comme référence, c'est-à-dire le tube charbon actif connecté à une pompe (TCA).

Nous donnons *tableau III* les résultats de la détermination des droites de régression $y = ax + b$, avec y , résultat badge et x , valeur de la méthode de référence.

La corrélation entre les deux méthodes sera considérée comme satisfaisante, si les valeurs de 1 pour la pente et de 0 pour l'ordonnée à l'origine sont contenues respectivement dans leur intervalle de confiance (à 95 %).

Sur l'ensemble des substances et des prélèvements considérés, les deux badges présentent des résultats identiques : le test sur la pente est satisfait dans deux cas sur cinq et dans trois cas sur cinq pour l'ordonnée à l'origine.

Cependant, on constate (cf. *tableau III*) que les bornes des intervalles de confiance sur la pente sont souvent proches de l'unité pour le badge Gabie (MIBK, xylènes).

De même, les valeurs des écarts types des pentes et des ordonnées à l'origine ainsi que l'erreur type d'estimation (écart type résiduel) sont toujours plus faibles.

Alors que le badge Gabie surestime légèrement les concentrations, le badge 3M, au contraire, tend à les minorer parfois de manière assez importante, comme dans le cas de l'acétate de *n*-butyle et des xylènes.

Les figures 1 et 2 représentent la droite des moindres carrés pour deux substances considérées ici comme représentatives, toluène et MIBK, car correspondant à des plages de concentration suffisamment larges et présentant des résultats bien corrélés pour le badge 3M.

On a supposé que la surestimation des résultats du badge Gabie pourrait provenir d'une différence d'efficacité de désorption due aux volumes de solvant utilisés (voir § « Méthode analytique »). En vue de vérifier cette hypothèse, lors d'une deuxième campagne d'évaluation du badge Gabie par rapport au tube charbon actif dans la même usine, le mode opératoire de désorption a été uniformisé (5 ml). Les résultats sont présentés dans le tableau IV. Il apparaît que les tests sur les intervalles de confiance des paramètres de régression sont satisfaits dans 7 cas sur 10, contre 5 sur 10 lors de la première campagne.

La comparaison des résultats des deux badges entre eux (tableau V : badge 3M maintenant considéré comme « référence », axe des x) met bien en évidence une légère sous-estimation systématique des résultats 3M par rapport au badge Gabie (pente > 1). Comme cela a déjà été montré par rapport à la méthode de référence TCA, cette sous-estimation du badge 3M est beaucoup plus forte pour l'acétate de *n*-butyle et les xylènes.

Fig. 1. Comparaisons TCA/badge 3M 3520 et TCA/badge Gabie-Toluène - ACT/3M 3520 badge and ACT/Gabie badge comparisons - Toluene

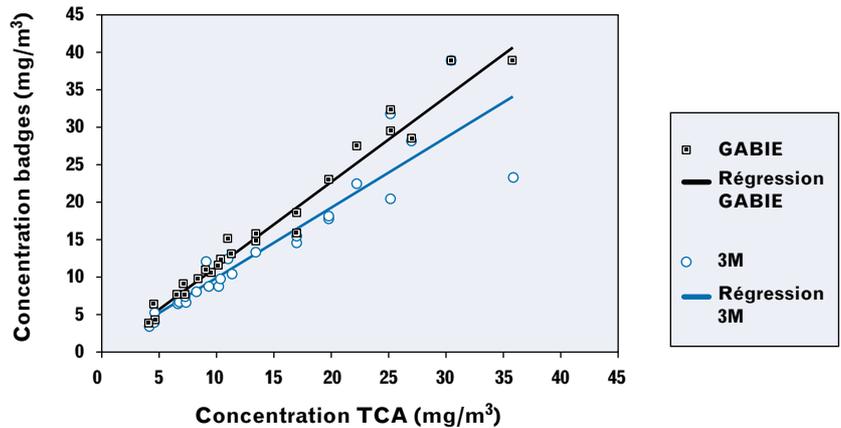


Fig. 2. Comparaisons TCA/badge 3M 3520 et TCA/badge Gabie-MIBK - ACT/3M 3520 badge and ACT/Gabie badge comparisons - MIBK

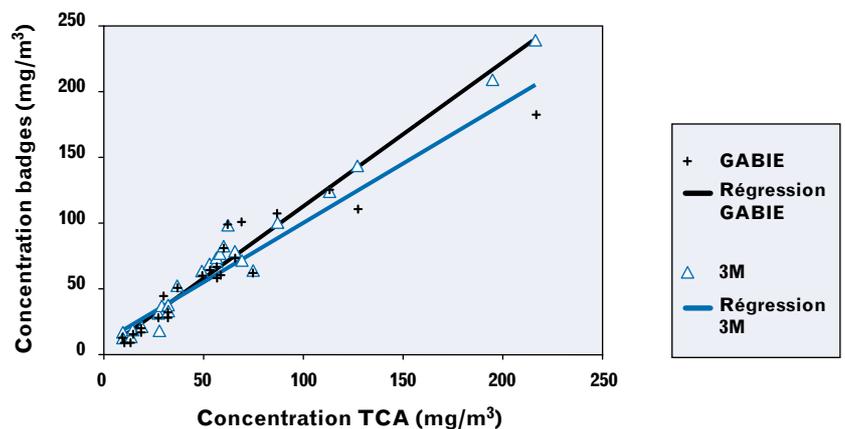


TABLEAU IV

PARAMÈTRES DES RÉGRESSIONS LINÉAIRES ENTRE LES DONNÉES BADGE GABIE PAR RAPPORT AU TCA (t DE STUDENT = 2, α = 5 %) -
LEAST SQUARE FITTING PARAMETERS FOR GABIE PASSIVE SAMPLER RESULTS VERSUS ACTIVATED CHARCOAL TUBE CONCENTRATIONS
(STUDENT'S T = 2 ; α = 5 %)

Substances	Nbre de couples	Pente	Ordonnée origine	Carré coeff. corrélation	Erreur type d'estimation	Ecart types		Intervalles de confiance (bornes)				Valeurs attendues dans l'intervalle de confiance	
						pente	Ordonnée origine	Pente		Ordonnée origine		pente	ord.or
								inf	sup	inf	sup		
MIBK	56	1,036	1,267	0,976	4,353	0,0223	0,855	0,991	1,080	-0,447	2,982	Oui	Oui
Acétate de <i>n</i> -butyle	56	0,935	2,157	0,984	3,865	0,0613	0,810	0,902	0,967	0,532	3,782	Non	Non
Toluène	58	0,969	0,346	0,979	1,207	0,0188	0,280	0,932	1,007	-0,215	0,907	Oui	Oui
Éthylbenzène	57	0,938	0,053	0,898	1,392	0,0425	0,390	0,853	1,023	-0,728	0,384	Oui	Oui
Xylènes	56	0,916	1,439	0,928	3,024	0,0348	0,845	0,846	0,986	-0,254	3,133	Non	Oui

Les figures 3 et 4 représentent les droites de régression des résultats du badge Gabie en fonction des concentrations obtenues avec le badge 3M pour les mêmes substances que précédemment. Alors que les valeurs sont très proches aux faibles concentrations, la dispersion s'accroît aux concentrations élevées. On se trouve dans une situation où la variance croît avec la réponse, avec une dispersion plus importante pour le badge 3M. Pour ce dernier, les résultats sont inférieurs à ceux du badge Gabie. Cependant, on ne peut conclure à un biais systématique entre les 2 badges, puisque les intervalles de confiance englobent les valeurs 1 et 0, respectivement pour la pente et l'ordonnée à l'origine.

Globalement, on peut conclure que ces résultats mettent en évidence une bonne cohérence des résultats des deux badges entre eux, et de chaque badge par rapport à la méthode de référence (tube + pompe). On peut remarquer cependant une réponse légèrement meilleure du badge Gabie par rapport au badge 3M, mais ce commentaire doit être atténué par le fait que l'analyse des badges 3M n'a pas été effectuée par le même laboratoire et que la part des variances inter- et intra-laboratoires au seul niveau analytique n'a pas pu être prise en compte dans cette étude.

Fig. 3. Comparaison badge 3M 3520/badge Gabie-Toluène - 3M 3520/Gabie badge comparaison - Toluene

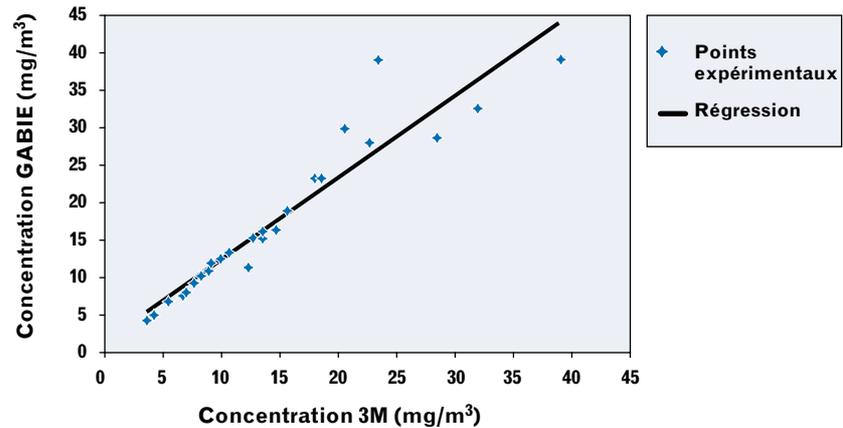


Fig. 4. Comparaison badge 3M 3520 badge Gabie-MIBK - 3M 3520/Gabie badge comparaison - MIBK

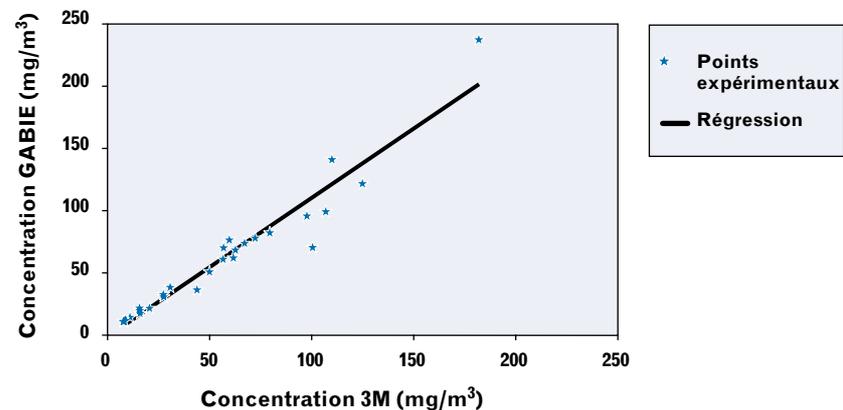


TABLEAU V

PARAMÈTRES DES RÉGRESSIONS LINÉAIRES ENTRE LES DONNÉES BADGE 3M 3520 ET BADGE GABIE (26 COUPLES ; T DE STUDENT = 2,064, $\alpha = 5\%$) -

LEAST SQUARES FITTING PARAMETERS FOR GABIE PASSIVE SAMPLER RESULTS VERSUS 3M PASSIVE SAMPLER CONCENTRATIONS (STUDENT'S T = 2,064 ; $\alpha = 5\%$)

Substances	Pente	Ordonnée origine	Carré coefficient corrélation	Erreur type d'estimation	Ecart types		Intervalles de confiance (bornes)				Valeurs attendues dans l'intervalle de confiance	
					pente	Ordonnée origine	Pente	Ordonnée origine	inf	sup	inf	sup
MIBK	1,118	- 1,929	0,928	13,567	0,0634	4,573	0,987	1,249	- 11,37	7,51	Oui	Oui
Acétate de n-butyle	1,183	5,166	0,870	10,78	0,0933	5,089	0,989	1,375	- 5,38	15,67	Oui	Oui
Toluène	1,091	1,357	0,899	3,337	0,0745	1,258	0,937	1,245	- 1,239	3,95	Oui	Oui
Éthylbenzène	1,081	0,731	0,840	2,436	0,0963	1,265	0,882	1,279	- 1,88	3,342	Oui	Oui
Xylènes	1,176	3,104	0,835	7,394	0,1065	3,789	0,956	1,396	- 4,718	10,93	Oui	Oui

CONCLUSION

Ces résultats mettent en évidence une légère surestimation des concentrations obtenues avec le badge Gabie et à l'inverse, une sous-estimation systématique (parfois très marquée) pour le badge 3M 3520. Globalement, la comparaison se révèle un peu plus favorable au badge Gabie, surtout en comparaison directe avec la méthode dite de référence (tube + pompe).

Toutefois, on ne peut conclure à un biais statistiquement représentatif entre les résultats des deux badges. Il faut de plus souligner que ces résultats ne prennent pas en compte la variance interlaboratoire

au niveau de l'analyse et qui intervient dans l'interprétation des résultats des deux badges.

Ces résultats montrent globalement une bonne coïncidence entre les mesures obtenues à partir de deux types différents de badge, Gabie et 3M, et ce dans des atmosphères de travail complexes contenant plusieurs polluants ; ils confortent l'intérêt du prélèvement dit « passif » pour l'évaluation de l'exposition professionnelle, en particulier aux composés organiques volatils [6].

Les auteurs tiennent à remercier B. Castel, C. Lefèvre et S. Grossmann pour leur contribution dans le développement des méthodes et la réalisation des analyses.

BIBLIOGRAPHIE

1. PRISTAS R. - Passive badges for compliance monitoring internationally. *American Industrial Hygiene Association. Journal*, 1994, 55, pp. 841-844.
2. NF EN 838 - Échantillonneurs par diffusion pour la détermination des gaz et vapeurs. Prescriptions et méthodes d'essai. Paris-La Défense, AFNOR, janv. 1996, 37 p.
3. HARPER M., GUILD L.V. - Experience in the use of the NIOSH diffusive sampler evaluation protocol. *American Industrial Hygiene Association. Journal*, 1996, 57, pp. 1115-1123.
4. DELCOURT J., GUENIER J.P., MULLER J. - Échantillonnage des polluants gazeux. Le badge

INRS. 1. Description. *Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1989, 137, ND 1752, pp. 587-593.

5. DELCOURT J., GUENIER J.P., MULLER J. - Échantillonnage des polluants gazeux. Le badge INRS. 3. Validation en laboratoire et paramètres de fonctionnement. *Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1992, 146, ND 1871, pp. 51-62.

6. HICKLEY J.L.S., BISHOP P.E., BISHOP 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.

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE ET DE SÉCURITÉ - 30, rue Olivier-Noyer, 75680 Paris cedex 14

Tiré à part des Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail, 3^e trimestre 2000, n° 180 - ND 2134 - 1 200 ex.
N° CPPAP 804 AD/PC/DC du 14-03-85. Directeur de la publication : J.-L. MARIÉ. ISSN 0007-9952 - ISBN 2-7389-0867-5