

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

Evaluation des performances du badge GABIE® dans des atmosphères industrielles

Etude de cas

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

Evaluation des performances du badge GABIE® dans des atmosphères industrielles

Etude de cas

ASSESSMENT OF THE PERFORMANCE OF THE GABIE BADGE IN INDUSTRIAL ATMOSPHERES

CASE STUDY

The GABIE badge, a passive sampler designed and developed by INRS, has been validated in the laboratory for the measurement of some thirty organic pollutants present in the atmosphere of workplaces. However, these laboratory tests did not allow its effective performance to be tested in real conditions. This article presents a comparative study of the results of field occupational exposure measurements obtained with the badge and those obtained using a more complex assessment method considered as reference, namely sampling on a tube packed with activated carbon connected to a sampling pump.

The measurements concerned four substances in four distinct sectors of activity: toluene (photogravure printing), trichloroethylene (screwcutting), methylene chloride (manufacture of polyurethane foam), benzene and its derivatives (filling stations).

On the whole, the results highlight a close correlation between the data obtained with the badge and those obtained using the reference method, even if the values obtained with the badge are generally slightly higher, as similar previous tests have already shown.

The results of the study tend to confirm that passive sampling is a good alternative to "standard" methods for the assessment of occupational exposure.

• passive sampling • badge • pollutant
• efficiency • measurement

Le badge GABIE, échantillonneur passif conçu par l'INRS, a été validé en laboratoire pour la mesure des concentrations d'une trentaine de polluants organiques présents dans les atmosphères de travail. Cependant, ces essais en laboratoire ne permettent pas d'évaluer ses performances effectives en conditions réelles.

Cet article rend compte d'une étude de comparaison entre les résultats de mesures de niveaux d'exposition individuelle en situations de terrain réalisées avec le badge, avec ceux obtenus à l'aide d'une autre méthode d'évaluation considérée comme référence : le piégeage sur tube rempli de charbon actif au moyen d'une pompe de prélèvement.

Les mesures ont concerné quatre substances, dans quatre secteurs d'activité distincts : toluène (imprimerie par héliogravure), trichloroéthylène (décolletage), dichlorométhane (fabrication de mousses polyuréthane), benzène et toluène (stations-services).

Globalement, l'ensemble des résultats met en évidence une bonne corrélation entre les données recueillies avec le badge et celles de la méthode de référence, même si les valeurs obtenues avec le badge sont en général légèrement plus élevées, ce qu'avaient déjà montré des essais similaires antérieurs.

Les résultats de l'étude tendent à confirmer que l'échantillonnage passif constitue une bonne alternative aux méthodes « classiques » pour l'évaluation de l'exposition professionnelle individuelle.

• échantillonnage passif • badge • polluant • efficacité • mesure

L'échantillonnage par diffusion (utilisation d'un badge ou échantillonneur passif) est une technique de prélèvement qui présente a priori un certain nombre d'avantages par rapport aux méthodes classiques et notamment, au prélèvement dit actif (tube rempli d'un adsorbant relié à une pompe de prélèvement individuel).

On citera la facilité de mise en œuvre par le préleveur (pas de pompe), l'absence de contraintes pour le porteur (badge léger et peu encombrant, absence de problème lié à la sécurité intrinsèque de la pompe) et la possibilité d'appliquer des stratégies de prélèvement lourdes en équipant un grand nombre de personnes, du fait du coût généralement modique du badge.

Il n'est donc pas étonnant qu'un nombre croissant de pays reconnaisse cette technique comme moyen de surveiller les atmosphères des lieux de travail [1].

En France, le badge est maintenant autorisé comme moyen d'analyse pour le benzène et utilisable pour les épreuves d'agrément [2].

Dans le cas de l'échantillonnage passif, l'évaluation quantitative des niveaux d'exposition repose sur la connaissance des vitesses de diffusion des polluants recherchés. Ce débit d'échantillonnage par diffusion, qui est propre à chaque substance et dépend également des caractéristiques du badge considéré, est généralement donné par le fabricant. Il est déterminé de préférence expérimentalement par application d'un protocole d'essais dans le domaine de validation [3, 4].

Généralement, le débit d'échantillonnage est donné avec un intervalle de confiance de l'ordre de 5 % sur le domaine de concentrations considéré. Il est également possible de déterminer par le calcul les débits d'échantillonnage de substances non validées expérimentalement.

Dans ce cas, l'incertitude sur la valeur est plus importante, pouvant atteindre parfois 20 % et plus (du fait, en particulier, de l'incertitude dans la détermination du coefficient de diffusion suivant les méthodes de calcul [5]).

Le badge GABIE (1) est l'échantillonneur passif conçu par l'INRS à la fin des années 80 [6]. Une fois achevée l'étape de conception proprement dite, l'INRS s'est doté de bancs d'essais spécialement conçus et a établi un protocole de validation en laboratoire en vue de déterminer les débits d'échantillonnage et les domaines d'utilisation pour les composés organiques étudiés [7] ; les essais de validation en laboratoire portent à ce jour sur 28 substances.

Cependant, les études de laboratoire ne peuvent rendre compte exactement des performances réelles d'une méthode ou d'un moyen de prélèvement dans les conditions effectives de terrain. C'est pourquoi le protocole cité précédemment comporte un volet portant sur l'étude et la vérification des performances pour l'évaluation de l'exposition professionnelle en atmosphère industrielle.

Pour l'essentiel, elle consiste à comparer les résultats de mesures de niveaux d'exposition professionnelle réalisées avec le badge à ceux donnés par une autre méthode d'évaluation considérée comme référence, le plus souvent un tube rempli d'un adsorbant relié à une pompe individuelle de prélèvement.

Les études de cas que nous détaillons ci-après ont concerné quatre substances (toluène, trichloréthylène, dichlorométhane, benzène) mesurées respectivement dans quatre secteurs d'activités industrielles différents.

1. Procédures générales

La norme européenne EN 838 [3] fixe les prescriptions et méthodes d'essais pour l'évaluation des échantillonneurs par diffusion. Dans son annexe C « Essais sur le terrain. Comparaison par paires », elle préconise de réaliser des prélèvements individuels sur des salariés potentiellement exposés au(x) polluant(s) dans « une plage de concentration, qui soit aussi large que possible, sans toutefois exposer les ouvriers à des concentrations équivalentes ou proches de la limite ».

(1) Le badge GABIE est produit et commercialisé par ARELCO, 94120 Fontenay-sous-Bois, France [18].

Chaque personne est équipée, dans la zone respiratoire, d'un badge et d'un échantillonneur de la méthode de référence placés le plus près l'un de l'autre. Au moins 20 couples de données sont requis pour cet essai.

Traitement des données

La norme indique que la comparaison des deux méthodes peut être réalisée à l'aide de « tout test statistique approprié ». Deux tests sont proposés :

- un test *t* de Student pour échantillons appariés sur les logarithmes des valeurs considérant que les variables sont distribuées selon une loi normale. La moyenne des différences ne doit pas être statistiquement différente de la valeur nulle ;

- l'autre test est une *analyse par régression linéaire*, après éventuelle transformation logarithmique des données, afin de normaliser l'écart type des mesures faites à différentes concentrations. Le résultat de l'analyse par régression linéaire donne les valeurs des paramètres *a* et *b* de l'équation : $\log(y) = a + b \cdot \log(x)$

On conclue que les méthodes sont équivalentes, si l'intervalle de confiance sur la pente *b* encadre l'unité et celui de l'ordonnée à l'origine *a*, la valeur nulle.

Pratiquement, il n'est pas possible de savoir a priori si les mesures des niveaux d'exposition seront bien réparties dans une plage inférieure à la valeur limite. En particulier, dans des atmosphères multipolluées, les concentrations de chacun des polluants susceptibles d'être échantillonnés dépendent beaucoup du procédé de fabrication, des sources d'émission, des postes de travail et des caractéristiques physico-chimiques des substances. Aussi, le critère de distribution des concentrations n'est-il pas toujours systématiquement satisfait.

Dans le cadre de cette étude, les préconisations de la norme européenne ont été appliquées en ce qui concerne le nombre de couples de valeurs, les niveaux d'exposition, dans toute la mesure du possible et les tests statistiques. Cependant, le calcul des régressions a été fait sur les données non transformées et il nous a également semblé pertinent d'utiliser des outils de comparaison plus simples, au cas par cas, notamment des figures présentant la distribution des écarts absolus et relatifs entre les groupes de données.

Technique d'analyse

La méthode prise en référence est dans chaque cas le prélèvement sur tube rempli de support adapté au polluant recherché, avec pompe individuelle de prélèvement.

Les techniques analytiques ne seront pas traitées en détail ici. Les polluants sont analysés de manière classique par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne adaptée à chaque cas avec détection par ionisation de flamme et, après désorption, solvant (généralement dans 5 ml de CS₂ pour les badges, 2 ml pour les tubes).

Les débits d'échantillonnage de la ou des substance(s), objet du test comparatif, ont préalablement été déterminés par des essais systématiques en laboratoire [7].

2. Etudes de cas

Le toluène dans l'imprimerie par héliogravure

Contexte

Les essais ont été réalisés dans le cadre d'une étude sur le risque néphrotoxique, dans les populations exposées professionnellement aux solvants organiques. Cette étude a été menée dans le secteur de l'imprimerie par héliogravure où sont utilisées des encres aux solvants, principalement à base de toluène [8].

Dans cette activité, les rotativistes, conducteurs de machines et retoucheurs, sont particulièrement exposés. Par contre, les caristes, graveurs et monteurs constituent un groupe dont l'exposition est a priori faible.

Deux campagnes de mesures ont été effectuées, à un an d'intervalle environ, sur les mêmes salariés.

Comparaison

La méthode prise en référence est le prélèvement sur tube de charbon actif (TCA), tubes de 100 mg avec une plage témoin de 50 mg (SKC, référence 226-01, lot 120) avec pompe individuelle à un débit de l'ordre de 50 ml/min. Elle est décrite dans la norme française NF X 43-252 [9].

■ ■ Première campagne (*tableau 1*) : les durées de prélèvements, correspondant aux horaires de travail, étaient comprises entre 194 et 595 min, avec une durée moyenne de 435 min. Les personnes ont été équipées du début à la fin de leur poste, sans interruption pendant la pause du déjeuner. Les tubes et les badges

étaient récupérés en fin de poste et conservés au réfrigérateur à 4 °C avant analyse.

■ ■ Deuxième campagne (cf. tableau I) : Les prélèvements ont été réalisés selon la même méthodologie. Les durées de prélèvement étaient comprises entre 215 et 486 min, avec une durée moyenne de 419 min.

Résultats

■ ■ Première campagne : 118 couples tube/badge ont été prélevés. 7 ont dû être éliminés en raison de problèmes d'échantillonnage liés à des dysfonctionnements des pompes, plus 1 pour lequel le temps d'exposition du badge n'avait pas été relevé. 3 autres valeurs très élevées (concentrations > 375 mg/m³) n'ont pas été prises en compte en raison de leur « poids » dans le calcul de la droite des moindres carrés (tableau II).

■ ■ Deuxième campagne : sur les 89 prélèvements effectués, 82 couples de résultats tube/badge ont été exploités pour la comparaison, en raison de 3 données manquantes sur les tubes, 1 couple avec des durées trop différentes entre tube et badge, 1 badge perdu pendant le poste et 2 couples de résultats correspondant à des prélèvements d'ambiance présentant des concentrations très élevées (> 900 mg/m³). L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau II.

Les figures 1 et 4 et 2, 3, 5, 6 (pages suivantes) représentent respectivement les droites de régression entre les résultats badge GABIE et TCA, et les courbes de distribution des écarts absolus et relatifs pour chacune des deux campagnes.

Commentaires

■ ■ Première campagne : Les valeurs des badges sont dans l'ensemble supérieures aux résultats donnés par les TCA. La différence des moyennes entre les deux méthodes est de 22 %. Cependant, la dispersion des résultats augmente aux valeurs inférieures de la plage des concentrations.

A noter que les critères de la norme européenne sur la pente et l'ordonnée à l'origine sont satisfaits.

■ ■ Deuxième campagne : excepté dans 3 cas, les valeurs badges sont systématiquement supérieures aux résultats donnés par les tubes. La différence moyenne est de l'ordre de 17 %.

Comme lors de la première série de mesures, on confirme l'augmentation des écarts aux faibles concentrations. Les

écarts absolus atteignent environ 25 % aux concentrations élevées, ce qui explique la valeur de 1,11 sur la pente. Les valeurs sont bien corrélées sur toute la plage des concentrations avec une faible erreur moyenne d'estimation (27,7). Il en résulte un intervalle de confiance sur la pente très étroit, qui n'inclut pas l'unité.

Ces résultats font apparaître une bonne concordance entre les deux méthodes.

Les résultats de la deuxième campagne sont globalement moins dispersés, probablement grâce à des précautions analytiques supplémentaires dans le traitement des échantillons.

Mais le biais entre les deux méthodes reste du même ordre de grandeur (autour de 20 %), bien que la plage des mesures ait été doublée.

TABLEAU I

PLAGES DES CONCENTRATIONS (mg/m³) - CONCENTRATION RANGES (mg/m³)

	Toluène			
	1 ^{re} campagne		2 ^e campagne	
	TCA	Badge GABIE	TCA	Badge GABIE
Min.	10	9,7	6	10,5
Max.	313	331	698	770
Moyenne	115,7	128,5	181,1	205,9

TABLEAU II

PARAMÈTRES DE RÉGRESSION ENTRE LES DONNÉES BADGE GABIE ET TCA- LEAST SQUARE FITTING PARAMETERS BADGE VERSUS TUBE

Toluène (1 ^{re} campagne)				
Nombre de valeurs = 107 t de Student ($\alpha = 5\%$) = 1,98		Ecart type	Intervalle de confiance	Pente et ordonnée à l'origine dans l'intervalle de confiance
Pente	1,04	0,0404	0,964 - 1,124	oui
Ordonnée à l'origine	7,71	5,691	-3,58 - 18,99	oui
Ecart-type résiduel		33,59		
Carré du Coefficient de corrélation		0,864		
Toluène (2 ^e campagne)				
Nombre de valeurs = 82 t de Student ($\alpha = 5\%$) = 2		Ecart type	Intervalle de confiance	Pente et ordonnée à l'origine dans l'intervalle de confiance
Pente	1,110	0,0182	1,074 - 1,146	non
Ordonnée à l'origine	- 0,193	4,500	-9,15 - 8,76	oui
Ecart type résiduel		27,74		
Carré du Coefficient de corrélation		0,978		

Fig. 1. Comparaison tube/badge - Toluène (1^{re} campagne) -
Tube/badge comparison – Toluene (1st series)

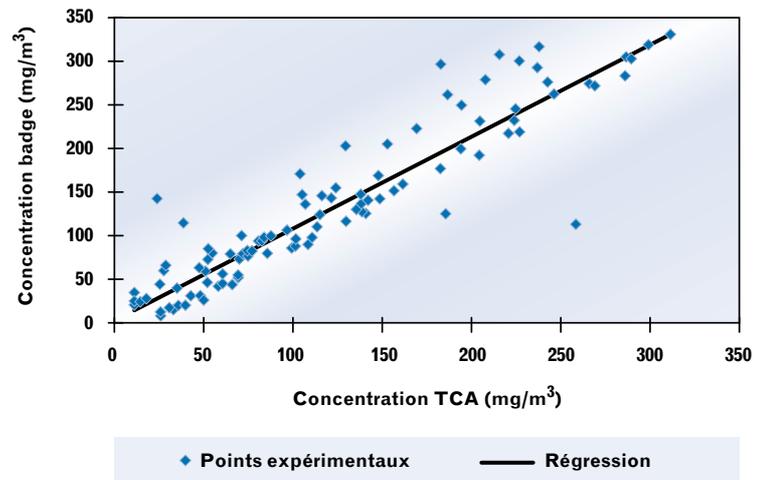


Fig. 2. Distribution des écarts absolus - Toluène -
Distribution of absolute deviations - Toluene

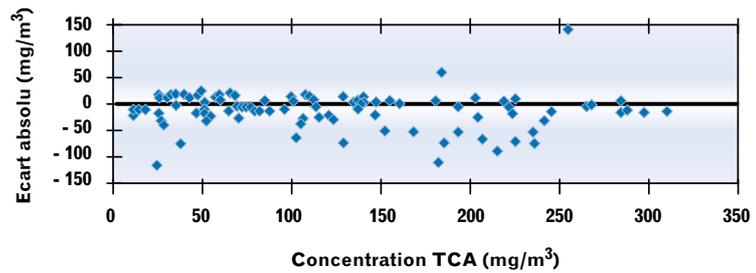


Fig. 3. Distribution des écarts relatifs - Toluène -
Distribution of relative deviations - Toluene

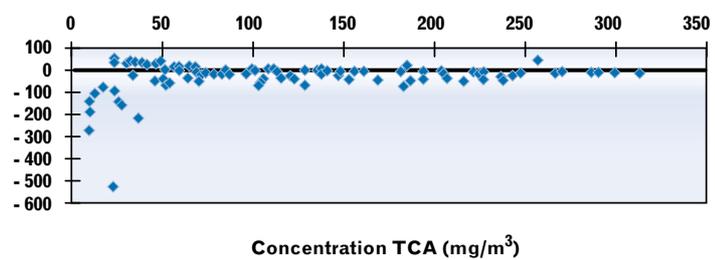
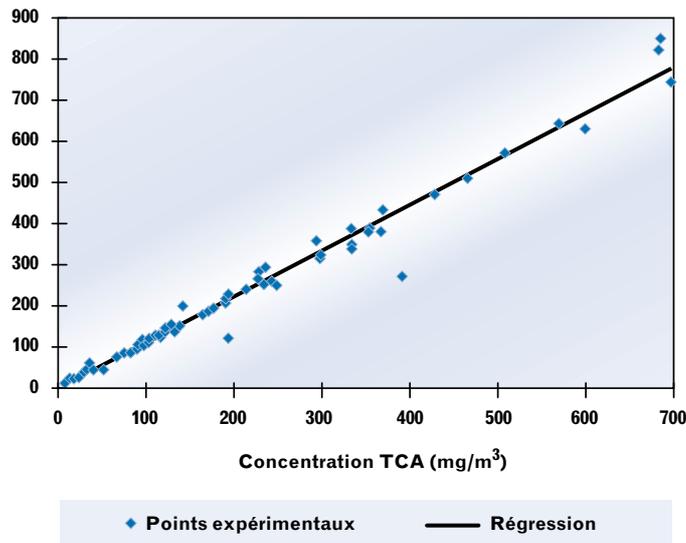


Fig. 4. Comparaison tube/badge - Toluène (2^e campagne) -
Tube/badge comparison - Toluene (2nd series)



Trichloréthylène dans l'industrie du décolletage

Contexte

Les mesures ont été réalisées dans une entreprise de décolletage, dans le cadre d'une étude sur l'effet soupçonné du trichloréthylène dans l'apparition d'une pathologie intestinale.

Elles ont été faites sur des salariés occupant des postes représentatifs de niveaux d'exposition très différents :

- très exposés pour les opérateurs à l'es-sorage et les tourneurs,
- moyennement exposés pour les mon-teurs et les chefs d'équipe,
- faiblement exposés pour les agents d'entretien.

Comparaison

La méthode prise en référence est le prélèvement sur tube de charbon actif (TCA), tubes de 100 mg avec une plage témoin de 50 mg (SKC, référence 226-01, lot 120) avec pompe de prélèvement individuelle (débit de l'ordre de 50 ml/min).

Les durées de prélèvements étaient comprises entre 214 et 495 min, avec une durée moyenne de 412 min environ, sans interruption pendant la pause. Les tubes et les badges étaient récupérés en fin de poste et conservés au réfrigérateur à 4 °C avant l'analyse.

Fig. 5. Distribution des écarts absolus - Toluène -
Distribution of absolute deviations - Toluene

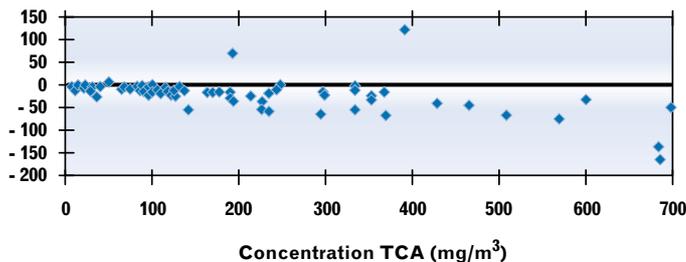
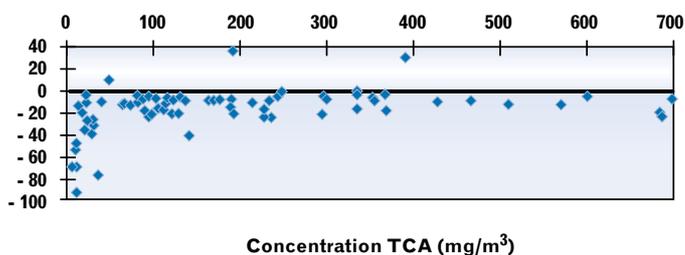


Fig. 6. Distribution des écarts relatifs - Toluène -
Distribution of relative deviations - Toluene



Résultats

Au total, 113 prélèvements ont été effectués. Les quinze premiers ont dû être éliminés pour un problème de mode opératoire (pose incorrecte des ensembles tube et pompe). Quatre autres n'ont pas été pris en compte pour diverses raisons liées à l'échantillonnage. Deux points de concentration élevée (concentrations TCA > 400 mg/m³) n'ont pas été retenus en raison de leur « poids » dans la droite de régression. Le profil des 92 résultats utilisés pour la comparaison apparaît dans les *tableaux III et IV*.

La *figure 7* représente la droite de régression entre les données TCA et badges.

Commentaires

Les valeurs des badges sont presque toujours supérieures aux résultats donnés par les TCA.

Les écarts relatifs sont du même ordre, avec une valeur moyenne de 18 % environ. Trois valeurs sortent du lot avec des différences supérieures à 50 % (*fig. 8 et 9*).

Bien que le coefficient de corrélation ne soit pas très élevé ($r^2 = 0,82$) et l'erreur moyenne résiduelle relativement forte, l'intervalle de confiance sur la pente comprend l'unité. Quant à la borne inférieure de l'intervalle sur l'ordonnée à l'origine, elle est très voisine de zéro.

La dispersion plus grande des résultats, aux concentrations supérieures de la plage des mesures, est peut-être due à la nature des postes de travail où ces valeurs ont été observées. Les vêtements des opérateurs sur tous par exemple, étaient souvent maculés par des projections d'huile ou de solvant. De ce fait, les tubes et surtout les badges peuvent très bien être exposés à de telles projections. D'ailleurs, certains badges ont été récupérés dans un état de salissure très marqué.

Compte tenu du nombre important de valeurs et de leur répartition sur la plage des concentrations, on peut conclure à l'équivalence des deux méthodes, bien que l'ordonnée à l'origine soit statistiquement différente de 0.

TABLEAU III

PLAGES DES CONCENTRATIONS (mg/m³) CONCENTRATION RANGES (mg/m³)

	Trichloréthylène	
	TCA	Badge GABIE
Min	11,1	13,2
Max	384	436,3
Moyenne	156,1	178,6

TABLEAU IV

PARAMÈTRES DE LA RÉGRESSION ENTRE LES DONNÉES BADGE GABIE ET TCA LEAST SQUARE FITTING PARAMETERS BADGE VERSUS TUBE

Trichloréthylène				
Nombre de valeurs = 92 t de Student ($\alpha = 5\%$) = 2		Ecart type	Intervalle de confiance	Pente et ordonnée à l'origine dans l'intervalle de confiance
Pente	1,03	0,0503	0,93 - 1,13	oui
Ordonnée à l'origine	18,49	8,83	0,95 - 36,03	non
Ecart type résiduel		38,6		
Carré du Coefficient de corrélation		0,82		

Fig. 7. Comparaison Tube/badge - Trichloroéthylène -
Tube/badge comparison - Trichloroethylene

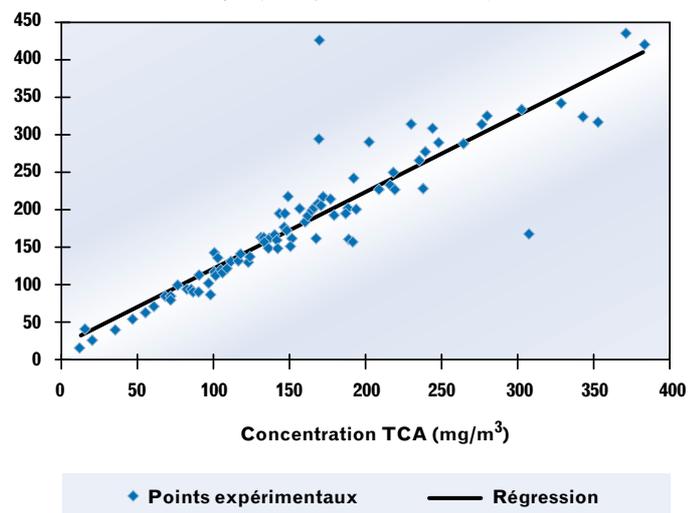


Fig. 8. Distribution des écarts absolus - Trichloroéthylène -
Distribution of absolute deviations - Trichloroethylene

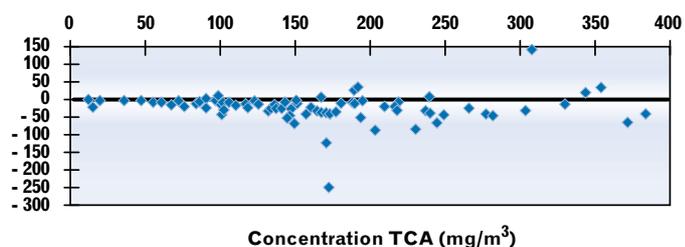
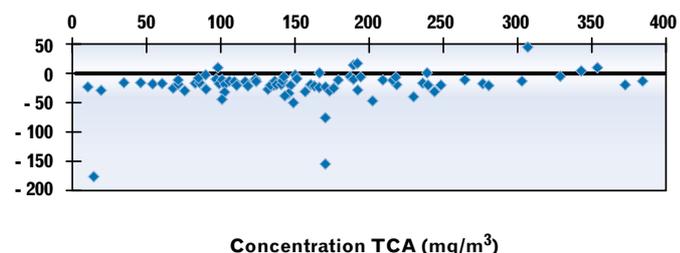


Fig. 9. Distribution des écarts relatifs - Trichloroéthylène -
Distribution of relative deviations - Trichloroethylene



Le dichlorométhane dans la fabrication de mousses polyuréthane

Contexte

Les essais ont été réalisés à l'occasion de mesures d'exposition dans l'industrie de la fabrication de mousse polyuréthane [10].

Comparaison

La méthode prise en référence est le prélèvement sur tube de tamis moléculaire de carbone (TTM), tubes de 160 mg avec une plage témoin de 80 mg (SUPELCO, référence Orbo™ 90) avec pompe de prélèvement individuelle (débit de l'ordre de 20 ml/min). [11].

Les durées de prélèvement étaient comprises entre 175 et 441 min, avec une majorité à plus de 360 min.

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

Résultats

La comparaison porte sur 31 couples de mesures. Les résultats sont résumés dans les tableaux V et VI.

La *figure 10* représente la droite de régression entre les données badges et tubes Orbo.

Commentaires

Les valeurs badges sont presque toujours supérieures aux résultats donnés par les TTM. Les écarts ne dépassent cependant pas 15 % à la concentration maximale de la plage de mesure (*fig. 11 et 12*).

TABLEAU V

PLAGES DES CONCENTRATIONS (PPM) - CONCENTRATION RANGES (PPM)

	Dichlorométhane	
	TTM	Badge Gabie
	31 couples	
Min.	3,4	4,8
Max.	94,5	107,1
Moyenne	22,4	26,2

TABLEAU VI

PARAMÈTRES DE RÉGRESSION ENTRE LES DONNÉES BADGE GABIE ET TUBES ORBO 90 - LEAST SQUARE FITTING PARAMETERS BADGE GABIE VERSUS ORBO 90 TUBE

Dichlorométhane				
Nombre de valeurs = 31 t de Student ($\alpha = 5\%$) = 2,02		Ecart type	Intervalle de confiance	Pente et ordonnée à l'origine dans l'intervalle de confiance
Pente	1,115	0,032	1,049 - 1,182	non
Ordonnée à l'origine	1,247	1,045	-0,891 - 3,386	oui
Ecart type résiduel		4,19		
Carré du Coefficient de corrélation		0,976		

Fig. 10. Comparaison tube/badge - Dichlorométhane -
Tube/badge comparison - Methylene chloride

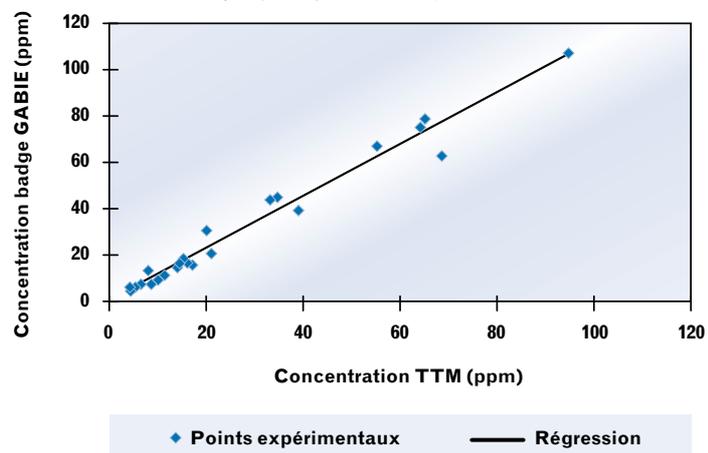


Fig. 11. Distribution des écarts absolus - Dichlorométhane -
Distribution of absolute deviations - Methylene chloride

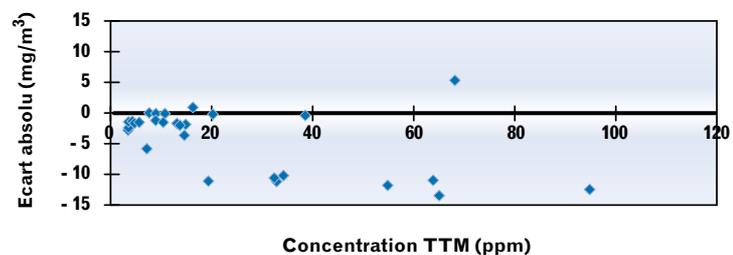
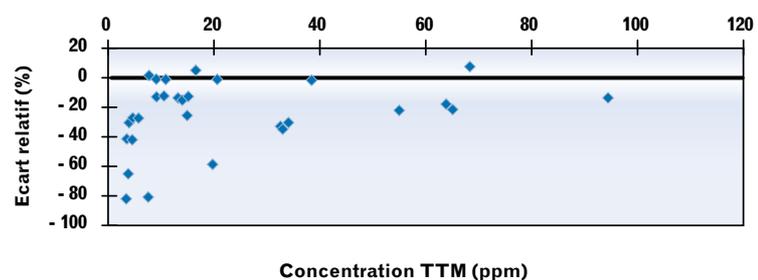


Fig. 12. Distribution des écarts relatifs - Dichlorométhane -
Distribution of relative deviations - Methylene chloride



La pente de la droite de régression ne satisfait pas le critère de la norme mais les valeurs sont bien corrélées sur toute la plage des concentrations avec un écart type résiduel très faible (4,2). Il en résulte un intervalle de confiance sur la pente très étroit, qui n'inclut pas l'unité.

Cependant, ces résultats font apparaître une bonne concordance entre les deux méthodes.

Le benzène et le toluène (des carburants) dans les stations-service

Contexte

Les essais ont été réalisés dans le cadre d'une étude de surveillance biologique pour contrôler le niveau d'exposition au benzène [12].

Les mesures ont été faites sur des serveurs de carburants en stations-service ou dans des garages amenés à servir indifféremment du super sans plomb, du super plombé ainsi que du gazole. Dans les garages, pouvait s'ajouter une activité de réparation automobile. Les conditions d'exposition individuelle dépendaient fortement du volume d'activité. Suivant les stations, les volumes de carburants délivrés étaient très variables, compris entre 200 et 10 000 litres par jour environ.

La campagne a été menée dans 8 stations, dont deux ayant également une activité de garage automobile. Elle a concerné 10 personnes, suivies sur une période de 7 jours. Les conditions d'échantillonnage étaient particulièrement défavorables en raison des conditions climatiques de la région (sud de la France) et des postes de travail (déplacements fréquents entre intérieur et extérieur). L'amplitude des variations intradiurnes et d'un jour à l'autre des paramètres environnementaux (vitesse d'air, température et humidité relative) était très importante [13].

Comparaison

La méthode prise en référence est décrite dans la norme française NF X 43-251 [14]. Des tubes de charbon actif de 100 mg avec une plage témoin de 50 mg (SKC, référence 226-01, lot 120) ont été utilisés. Les prélèvements ont été effectués à l'aide de pompes à un débit de l'ordre de 100 ml/min.

Les durées de prélèvements, correspondant aux horaires de travail, étaient comprises entre 210 et 645 min. Les personnes ont été équipées en début de poste, les prélèvements étant interrompus en cas d'arrêt de travail, en particulier pendant 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.

Méthode analytique

Les prélèvements ont été désorbés au moyen de solutions d'acétate de n-butyle (étalon interne) dans du sulfure de carbone exempt de benzène (J.T. BAKER, référence 8395). La masse de charbon actif contenue dans les badges étant plus importante que dans les tubes, ils ont été désorbés dans 5 ml de CS₂ contre 2 ml pour les tubes. Des solutions de calibration renfermant des volumes variables de supercarburant ont été confectionnées dans les mêmes conditions. En plus du benzène, le toluène, l'éthylbenzène + m- et p-xylènes groupés et enfin l'o-xylène ont été dosés.

Résultats

Sur les 46 prélèvements individuels effectués, 40 couples de résultats tube/badge ont été exploités pour la comparaison (deux couples de résultats aberrants ont été écartés ; deux prélèvements sur tube ont été interrompus prématurément et aucune trace de benzène n'a été retrouvée dans deux cas, sur un tube et un badge respectivement). L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau VII.

Les résultats de l'éthylbenzène et des xylènes n'ont pas été retenus, leurs concentrations cumulées ne dépassant pas 4,5 mg/m³ (1 ppm environ).

TABLEAU VII
PLAGES DES CONCENTRATIONS (mg/m³) -
CONCENTRATION RANGES (mg/m³)

Substances		Moyenne	Min.	Max.
Benzène	TCA	0,22	0,02	0,61
	Badge GABIE	0,30	0,06	0,68
Toluène	TCA	0,78	0,04	2,72
	Badge GABIE	1,10	0,172	4,34

Fig. 13.
Comparaison tube/badge - Benzène dans les carburants - Tube/badge comparison - Benzene in fuels

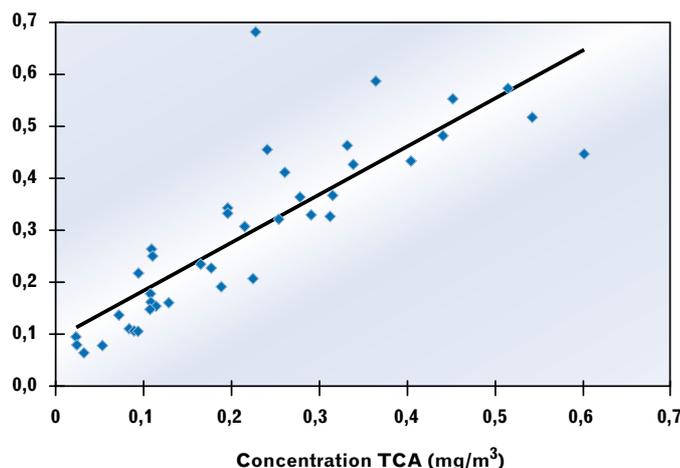


Fig. 14. Distribution des écarts absolus - Benzène dans les carburants - Distribution of absolute deviations - Benzene in fuels

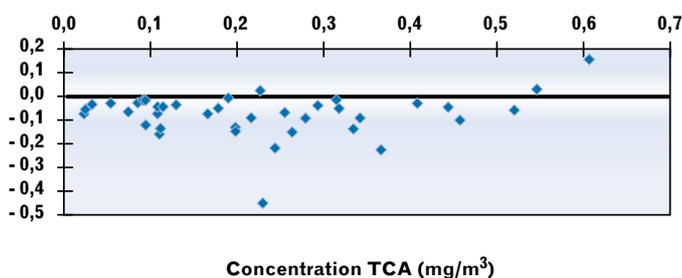


TABLEAU VIII

PARAMÈTRES DE LA RÉGRESSION ENTRE LES DONNÉES BADGES GABIE ET TCA
(LEAST SQUARE FITTING PARAMETERS BADGE VERSUS TUBE)

Substances	Pente	Ordonnée à l'origine	Carré coefficient corrélation	Ecart type résiduel	Ecart-types		intervalles de confiance (bornes)				Pente et ordonnée à l'origine dans intervalle de confiance	
					Pente	Ordonnée à l'origine	Pente		Ordonnée à l'origine		pente	ord.or
							inf.	sup.	inf.	sup.		
Benzène	0,918	0,091	0,701	0,091	0,097	0,026	0,721	1,115	0,038	0,144	Oui	Non
Toluène	1,259	0,120	0,887	0,298	0,073	0,074	1,11	1,406	-0,029	0,269	Non	Oui

Les figures 13 et 16 et 14,15,17,18 représentent respectivement les droites de régression et la distribution des écarts entre les concentrations tube et badge.

Les mesures indiquent des niveaux d'exposition très faibles puisqu'aucune valeur n'atteint 0,25 ppm en benzène. Les points étant très dispersés, le degré de corrélation n'est pas très élevé ($r^2 = 0,701$) mais l'intervalle de confiance de la pente encadre l'unité (tableau VIII).

Globalement, ces résultats font apparaître une différence systématique entre les deux techniques. En moyenne, elle est de 0,073 mg/m³ (0,023 ppm) pour le benzène et de 0,32 mg/m³ (0,09 ppm) pour le toluène. Il faut souligner que ces mesures sont très en deçà des plages de validation du badge dans les essais en laboratoire qui commencent au 1/10 de la VME, soit respectivement 1,6 mg/m³ (0,5 ppm) et 37,5 mg/m³ (10 ppm) pour le benzène et le toluène. Il s'ensuit que les valeurs de débit d'échantillonnage effectives sont probablement différentes de celles qui ont été appliquées. Cela suffirait à expliquer le biais entre les deux méthodes.

On ne peut cependant pas négliger l'erreur analytique, qui est d'autant plus importante que les quantités analysées sont faibles. Or les quantités d'analytes recueillies sur les badges sont moitié de celles piégées sur les tubes. Néanmoins, la figure 16 illustre la forte corrélation des résultats pour le toluène. Ceci a également été observé pour les autres copolymères (éthylbenzène et xylènes).

Eu égard aux conditions d'échantillonnage très défavorables et aux faibles niveaux de concentration, les résultats ne font pas apparaître de discordance flagrante entre les deux méthodes.

Fig. 15. Distribution des écarts relatifs - Benzène dans les carburants - Distribution of relative deviations - Benzene in fuels

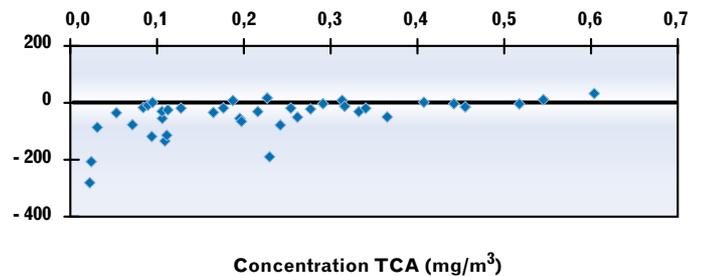


Fig. 16. Comparaison tube/badge - Toluène dans les carburants - Tube/badge comparison - Toluene in fuels

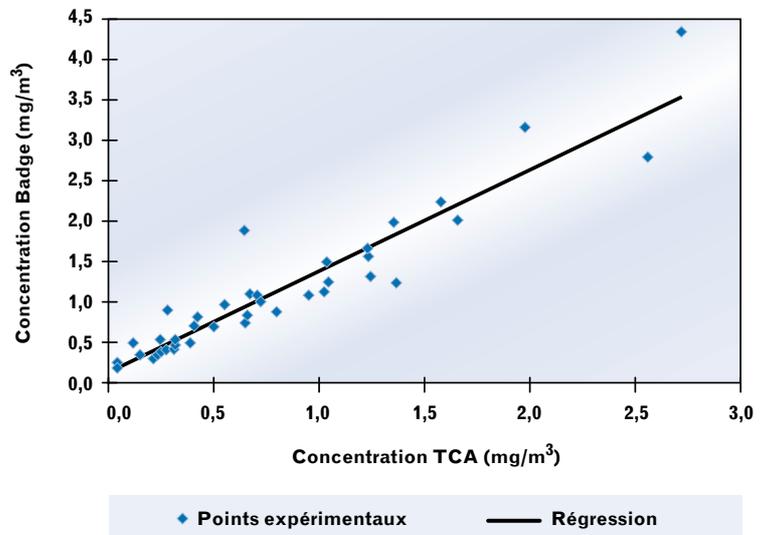


Fig. 17. Distribution des écarts absolus - Toluène dans les carburants - Distribution of absolute deviations - Toluene in fuels

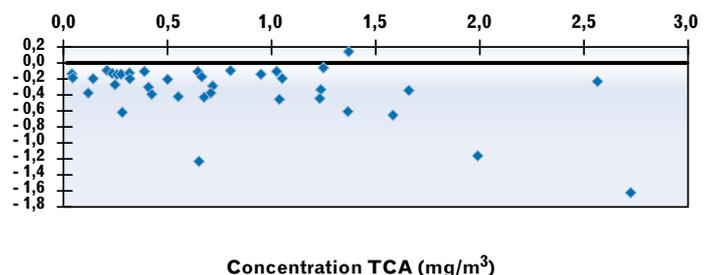
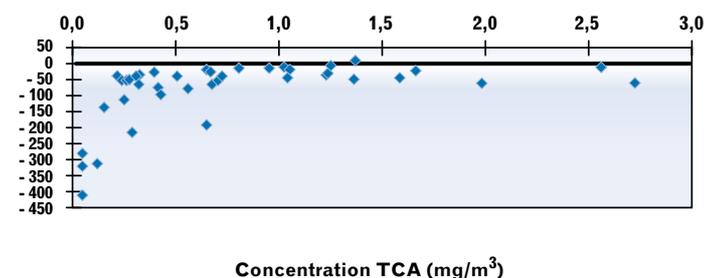


Fig. 18. Distribution des écarts relatifs - Toluène dans les carburants - Distribution of relative deviations - Toluene in fuels



CONCLUSION

Globalement, l'ensemble des tests met en évidence une bonne corrélation entre les données badge GABIE et la méthode de référence, souvent même pour des niveaux de concentrations très en dehors du domaine de validation. On constate que les mesures effectuées avec le badge sont souvent légèrement plus élevées que celles du tube avec pompe, observation déjà faite dans des essais similaires [15].

Cette étude met également en évidence le problème du choix des outils statistiques nécessaires pour traiter ce type de données et qui sont proposés dans la norme. Par hypothèse, le calcul de la droite des moindres carrés utilisé ici suppose que le régresseur est connu sans erreur et les données distribuées suivant une loi normale. Or, la méthode à tester, comme la méthode prise en référence, sont toutes deux entachées d'erreurs. Pour le prélèvement sur tube, il s'agit des sources d'erreurs habituelles liées au débit de la

pompe, à la conservation, à l'efficacité de désorption et enfin à l'analyse. Le calcul de la droite de régression ne prend pas en compte l'erreur sur la méthode de référence ce qui tend à « reporter » toutes les erreurs sur la méthode à tester. Il est clair également que, plus la variance résiduelle sur la droite de régression sera élevée, plus la probabilité d'encadrer la valeur 1 pour la pente et 0 pour l'ordonnée à l'origine sera elle-même élevée. Bien que non citées dans la norme, il serait intéressant de reprendre ultérieurement ces données avec des techniques statistiques qui semblent mieux adaptées [16].

Quoi qu'il en soit, compte tenu des critères habituellement retenus en matière d'incertitude sur les mesures atmosphériques en hygiène industrielle, cette évaluation fait ressortir un bon accord entre les mesures réalisées avec le badge GABIE et la méthode de référence. Ces résultats sont d'autant plus satisfaisants qu'ils ont été obtenus sur le terrain et dans des conditions environnementales a priori non particulièrement favorables et en tout cas,

différentes en terme de concentration et de multiplicité des polluants, de degrés hygrométriques, de vitesses de l'air, etc.

Bien que d'autres essais de terrain soient encore nécessaires pour conforter ces résultats pour d'autres substances que celles évaluées dans ce travail, il apparaît tout à fait probable que les mêmes conclusions puissent être généralisées à une grande partie des substances qui sont couramment prélevées sur charbon actif. Ils confirment le constat déjà fait par d'autres auteurs que l'échantillonnage passif est, pour l'évaluation de l'exposition professionnelle, une bonne alternative aux méthodes classiques [1, 17].

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier B. CASTEL, C. LEFEVRE et S. GROSSMAN pour leur contribution dans le développement des méthodes et la réalisation des analyses.

Article reçu en janvier, accepté en avril 2000.

BIBLIOGRAPHIE

1. PRISTAS R. - Passive badges for compliance monitoring internationally. *American Industrial Hygiene Association. Journal*, 1994, 55, pp. 841-844.
2. CASTEL B. et coll. - Détermination du benzène par échantillonnage passif. Essais interlaboratoires. *Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1998, 171, ND 2076, pp. 139-146.
3. NF EN 838 - Echantillonneurs par diffusion pour la détermination des gaz et vapeurs. Prescriptions et méthodes d'essai. *Paris-La Défense, AFNOR*, janv. 1996, 37 p.
4. 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.
5. FULLER E.N., SCHETTLER P.D., GIDDINGS J.C. - A new method for the prediction of binary gas-phase diffusion coefficients - *Industrial and Engineering Chemistry*, 1966, 58, pp. 18-27.
6. DELCOURT J., GUENIER J.P., MULLER J. - Echantillonnage des polluants gazeux. Le badge INRS. 1. Description. *Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1989, 137, ND 1752, pp. 587-593.
7. DELCOURT J., GUENIER J.P., MULLER J. - Echantillonnage 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.
8. STENGEL B., CENEE S., LIMASSET J.C., DIEBOLD F., MICHARD D., DRUET P., HEMON D. - Immunologic and renal markers among photogravure printers exposed to toluene. *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health*, 1998, 24, pp. 276-284.
9. NF X 43-252 - Echantillonnage et analyse des polluants gazeux sur charbon actif. Prélèvement par pompe. *Paris-La Défense, AFNOR*, août 1991, 27 p.
10. VINCENT R., POIROT P., SUBRA I., CARTON B., JEANDEL B. - Exposition professionnelle au dichlorométhane. *Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1994, 155, ND 1958, pp. 157-167.
11. VINCENT R., SUBRA I., POIROT P. - Evaluation of two adsorbent tubes for monitoring methylene chloride in workplace air. *Occupational Hygiene*, 1992, 1, pp. 83-94.
12. DUCOS P., GAUDIN R., BEL J., MAIRE C., FRANÇIN J.M., ROBERT A., WILD P. - trans,trans-Muconic acid, a reliable biological indicator for the detection of individual benzene exposure down to the ppm level. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 1992, 64, pp. 309-313.
13. DUCOS P., ROBERT A., MAIRE C., FRANÇIN J.M., DELCOURT J., GROSSMAN S., CASTEL B., MOLE R. - Evaluation d'exposition au benzène chez des serveurs de stations-service. *CRAM Sud-est, Compte rendu de mesures et d'analyses n° 506/TMPC-EPRC*, oct. 1992, 26 p.
14. NF X 43-251 - Détermination de la concentration des hydrocarbures aromatiques monocycliques en phase gazeuse. *Paris-La Défense, AFNOR*, juil. 1993, 20 p.
15. 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.
16. WAKKERS P.J.M., HELLENDORF H.B.A., OP DE WEEGH G.J., HEERSPINK W. - Applications of statistics in clinical chemistry, a critical evaluation of regression lines. *Clinica Chimica Acta*, 1975, 64, pp. 173-184.
17. VELASCO J., AURRECOECHEA J.J. - Field comparison of two passive organic vapor dosimeters with charcoal under single and multiple solvent exposure. *La Medicina del Lavoro*, 1988, 79, pp. 312-317.
18. 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, 180, pp. 61-66.