

Détermination des débits de prélèvement

W. Estève , INRS

■ Notre métier,
■ rendre le vôtre plus sûr

www.inrs.fr

Généralités : Débit de prélèvement

- Objectif : Remonter de la valeur mesurée (masse adsorbée m_A) à une concentration atmosphérique C_A .

- PRELEVEMENT ACTIF :
$$C_A = \frac{m_A}{V} = \frac{m_A}{D_A \cdot t_{\text{prel}}}$$

- > Débit de prélèvement = débit de la pompe individuelle
- > Accès direct à la concentration atmosphérique

Généralités : Débit de prélèvement

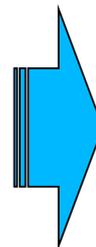
■ PRELEVEMENT PASSIF :
$$C_A = \frac{m_A}{U_A \cdot t_{\text{prel}}}$$

> Moins direct → Débit de prélèvement par diffusion : **non connu** à priori

$$U_A = \frac{S}{l} D_A$$

Valeur intrinsèque à la substance A

Géométrie du badge



Il faut déterminer le débit de prélèvement pour **chaque couple « substance-badge »**



Contrainte majeure du prélèvement passif

Détermination du débit de prélèvement par diffusion (1)

- Estimation par calculs théoriques (*Coefficient de diffusion et géométrie du badge*)
 - Familles de molécules ou des isomères dont les débits de diffusion ont déjà été déterminés expérimentalement

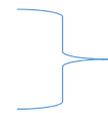
- Approximation par comparaison / encadrement

- $U_{\text{benzène}} = 43,9 \text{ cm}^3/\text{min}$

- $U_{\text{p-xylène}} = 33,9 \text{ cm}^3/\text{min}$

- $U_{\text{o-xylène}} = 33,8 \text{ cm}^3/\text{min}$

- $U_{\text{p-xylène}} = 33,9 \text{ cm}^3/\text{min}$



$$U_{\text{toluène}} = 38,1$$

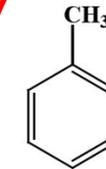


$$U_{\text{m-xylène}} = 3$$

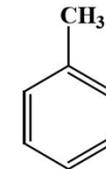
Moyenne



Benzene
Mwt 78



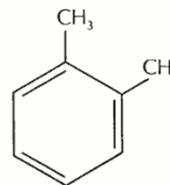
Toluene
Mwt 92



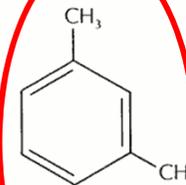
p-Xylene
Mwt 106

Réel (Expérience)

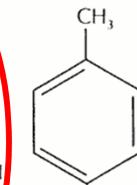
6 cm³/min



ortho-xylene



meta-xylene



para-xylene

9 cm³/min

Détermination du débit de prélèvement par diffusion (2)

- Approximation « pragmatique »

- Dans une atmosphère réelle chargée d'un contaminant avéré, on place à proximité entre eux des prélèvements actifs et des prélèvements passifs.
- Les prélèvements actifs fournissent une concentration de référence
- Le débit de prélèvement est déduit des échantillonneurs passifs
- Plus risqué et moins précis,
 - > car les concentrations en atmosphères réelles sont rarement stables (pics de contaminations par phases d'activité)
 - > et le débit de prélèvement peut dépendre du niveau de concentration
 - > prélèvement actif est à débit stable et constant
- Biais possible mais donne une première approximation souvent réaliste du débit de prélèvement

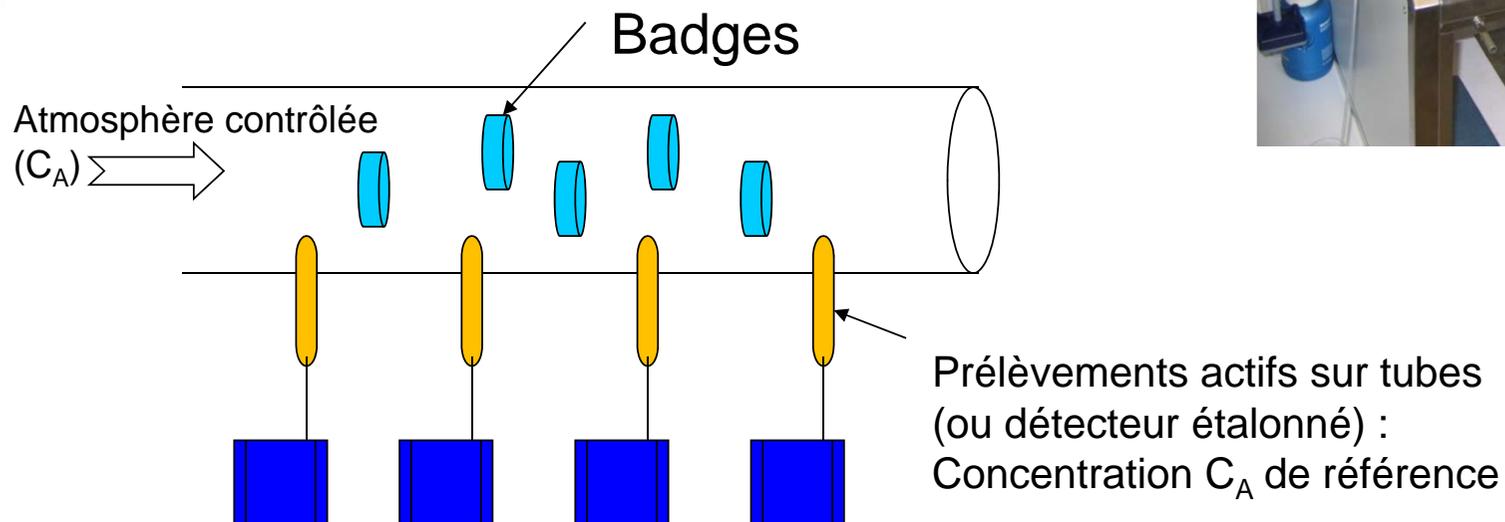
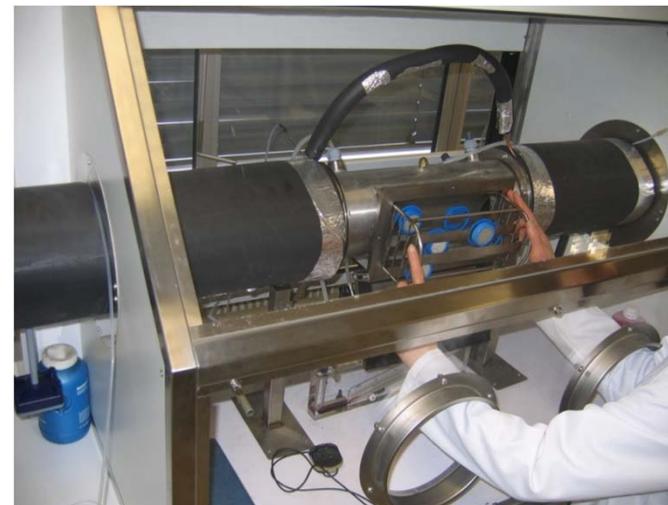
Détermination du débit de prélèvement par diffusion (3)

- Détermination expérimentale

- Etude plus rigoureuse
- Débit de prélèvement précis
- Evaluation de l'influence sur le débit de prélèvement des paramètres environnementaux :
 - > Température, Durée, Niveau de concentration, Rétrodiffusion, vitesse d'air, conservation et Co-pollution, Humidité relative.
- Principaux protocoles :
 - > Norme EN 838 (révisée en 2010)
 - > Protocole INRS, 1992 (conception/validation du badge Gabie)
 - > Protocole INRS, Etude B1.039, 2013 (général, pas restrictif à Gabie)

Détermination expérimentale du débit de prélèvement (1)

- Nécessite un banc de génération d'atmosphères contrôlées :
 - Concentration du polluant
 - Paramètres environnementaux (Humidité relative, température, vitesse d'air, etc.)



Détermination expérimentale du débit de prélèvement (2)

- Détermination de la concentration de référence (prélèvements actifs)

$$C_A = \frac{m_A}{D_A \cdot t_{\text{prel}}}$$

→ Masse de la substance A sur tube prélèvement actif déterminée par analyse chimique

- Détermination du débit de diffusion (prélèvements passifs)

Etude de l'influence des paramètres sur le débit

Les protocoles expérimentaux permettent d'étudier l'influence des paramètres sur le débit de prélèvement

→ Nécessite un certain nombre de générations

	Vitesse air (m/s)		Durée (h)		Concentration (VLEP-8h)		Humidité Relative (%)		Température (°C)		Copollution		Rétro-diff.		Conserv.
											-	+	-	+	
Norme NF EN 838 ⁽¹⁾	0,01	4	0,5	8	0,1	2			10	40	-	+	-	+	+
					0,1	2	20	80							
Protocole INRS ⁽²⁾ (1992)	0,25	0,6													+
			1	6	0,1	2									
							20	80	10	40					
	0,25	0,6			0,1	2									
					0,1	2							-	+	
				0,1	2						-	+			

(1) EN 838:2010 « Exposition sur les lieux de travail – Procédures pour le mesurage des gaz et vapeurs à l'aide de dispositifs de prélèvement par diffusion »

(2) Delcourt et al. « Echantillonnage de polluants gazeux – 3. Validation en laboratoire et paramètres de fonctionnement ». CND, 1992, 146, pp 51-62.

Détermination expérimentale du débit de prélèvement (4)

- Multiplication du nombre de générations :

Pour une substance sur un échantillonneur donné

- NF EN 838 :
 - > 21 générations,
 - > Au moins 120 badges,
 - > **2 mois de travail**
- Protocole INRS (1992) :
 - > 30 générations,
 - > Plus de 300 badges,
 - > **3 mois de travail**

→ Méthodes complètes

→ Lourdes :

- nombreuses générations,
- nombreux badges,
- nombreuses analyses.

→ Manque de réactivité

Simplification de la détermination expérimentale des débits

	Vitesse air (m/s)		Durée (h)		Concentration (VLEP-8h)		Humidité Relative (%)		Température (°C)		Copolution		Rétro-diffusion		Conservation
Norme NF EN 838 ⁽¹⁾	0,01	4	0,5	8	0,1	2			10	40	-	+	-	+	•
					0,1	2	20	80							
Protocole INRS ⁽¹⁾ (1992)	0,25	0,6													•
			1	6	0,1	2									
							20	80	10	40					
	0,25	0,6			0,1	2									
					0,1	2							-	+	
				0,1	2						-	+			
Protocole INRS ⁽³⁾ (2013)	0,5		0,5	8	0,1	2	30	70	15	30	-	+	-	+	•

(1) EN 838:2010 « Exposition sur les lieux de travail – Procédures pour le mesurage des gaz et vapeurs à l'aide de dispositifs de prélèvement par diffusion »

(2) Delcourt et al. « Echantillonnage de polluants gazeux – 3. Validation en laboratoire et paramètres de fonctionnement ». CND, 1992, 146, pp 51-62.

(3) Estève et al. « Developing a new simplified method to determine diffusive uptake rates of volatile organic compounds in workplaces based on a fractional factorial designs approach. » Estève W., Lhuillier F., Ravera C., Grzebyck M., Langlois E.; J. Occup. Environ. Hyg. 2013; 10(9): 505-18.

Détermination expérimentale du débit diffusion (5)

Protocole INRS (2013) : plans d'expériences factoriels fractionnaires à 2 niveaux et 6 paramètres.

- > **Niveau 1** : Utilisable en alternative à la norme EN 838 (protocole complet niveau 1) sans perte d'information
 - > 16 générations (dont 8 courtes de 30 minutes)
 - > 96 badges

- > **Niveau 2** : Utilisable en alternative à la norme EN 838 (protocole partiel niveau 2)
 - > Applicable à toute substance dont au moins 2 composés de la même famille chimique ont fait l'objet d'une détermination à l'aide d'un plan complet de niveau 1
 - > 8 générations (dont 4 courtes de 30 minutes)
 - > 48 badges

- Réduction du nombre de générations
- Réduction nombre de badges
- Réduction durée des analyses

2 à 3 semaines

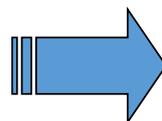
Protocole de niveau 1

Basé sur un plan d'expériences factoriel complet à 4 paramètres (2^{6-2})

	A	B	C	D	AB	AC	AD	BC	BD	CD	ABC=E	ABD	ACD	BCD	ABCD=F
1	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+
2	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
3	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	-	+	-
4	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+
5	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-
6	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+
7	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	+
8	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-
9	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-
10	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+
11	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+
12	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-
13	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+
14	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+	-	-
15	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	-
16	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+



Les 2 autres paramètres expérimentaux sont confondus avec les interactions d'ordre 3 et 4 (souvent négligeables)



→ Valeur du débit de prélèvement
 → Informations sur l'influence des :
 - Paramètres principaux
 - Interactions doubles et triples

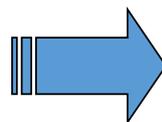
Protocole de niveau 2

Basé sur un plan d'expériences factoriel complet à 3 paramètres (2^{6-3})

	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
1	-	-	-	+	+	+	-
2	+	-	-	-	-	+	+
3	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	-	+	-	-	-
5	-	-	+	+	-	-	+
6	+	-	+	-	+	-	-
7	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+



Les 3 autres paramètres expérimentaux sont confondus avec les interactions d'ordre 3 et 2



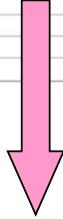
→ Valeur du débit de prélèvement
→ Pas d'analyse statistique

Application : toluène sur Gabie (Niveau 1)

Essai	A (retro)	B (concent)	C (durée)	D (temp)	E (ABC) (HR)	F (ABCD) (copol)	AB	AC	AD	BC	BD	CD	ABD	ACD	BCD	RESULTAT
1	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	34,3
2	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	40,2
3	-	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	32,3
4	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+	-	+	+	37,3
5	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	+	36,3
6	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	35,2
7	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	35,6
8	+	+	+	-	+	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-	33,7
9	-	-	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+	+	+	37,1
10	+	-	-	+	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	39,8
11	-	+	-	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	33,7
12	+	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	35,8
13	-	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	37,1
14	+	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	+	-	+	+	34,7
15	-	+	+	+	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	35,7
16	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	34,7
Somme +	291,47	278,77	282,94	288,59	287,84	287,71	286,3	275,73	283,52	291,13	285,9	286,25	288,03	289,4	288,32	
Somme -	-281,99	-294,69	-290,52	-284,87	-285,62	-285,75	-287,16	-297,73	-289,94	-282,33	-287,56	-287,21	-285,43	-284,06	-285,14	
Total	573,46	571,03	571,03	571,03	571,03	571,03	571,03	571,03	571,03	571,03	571,03	571,03	571,03	571,03	571,03	
Différence	0,46	-15,92	-7,58	3,72	2,22	1,30	-0,86	-22	-6,42	8,8	-1,66	-0,96	2,6	5,34	3,18	
Effet / interaction	1,185	-1,990	-0,947	0,465	0,277	0,245	-0,108	-2,750	-0,803	1,100	-0,208	-0,120	0,325	0,667	0,397	



Analyse statistique:
Effet de significativité à 95%: **2,41**

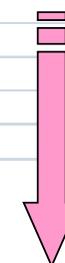


35 cm³/min

Ancien protocole : 36,6 cm³/min

Application : toluène sur Gabie (Niveau 2)

Essai	A (retro-diff.)	B (concentration)	C (durée)	D (AB) (température)	E (BC) (HR)	F (ABC) (copollution)	AC	RESULTAT
1	-	-	-	+	+	-	+	34.0
2	+	-	-	-	+	+	-	38.9
3	-	+	-	-	-	+	+	36.5
4	+	+	-	+	-	-	-	35.5
5	-	-	+	+	-	+	-	34.1
6	+	-	+	-	-	-	+	34.6
7	-	+	+	-	+	-	-	34.0
8	+	+	+	+	+	+	+	32.9
Somme +	141.91	138.90	135.60	136.54	139.79	142.37	138.07	
Somme -	-138.60	-141.61	-144.91	-143.97	-140.72	-138.14	-142.43	
Total	280.51						280.51	
Différence	3.318	-2.701	-9.306	-7.423	-0.935	4.225	-4.360	
Effet / interaction	0.829	-0.675	-2.327	-1.856	-0.234	1.056	-1.090	



35 cm³/min

Ancien protocole : 36,6 cm³/min

Application à l'ETBE sur Gabie

Essai	A (retrodiff.)	concentration	C (durée)	D (température)	E (ABC) (HR)	F (ABCD) (copol.)	AB	AC	AD	BC	BD	CD	ABD	ACD	BCD	RESULTAT
1	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	32.9
2	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	31.1
3	-	+	-	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	32.6
4	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+	-	+	+	33.3
5	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	+	34.4
6	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	32.6
7	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	32.8
8	+	+	+	-	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	-	33.4
9	-	-	-	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	+	33.6
10	+	-	-	+	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	17.9
11	-	+	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	-	+	-	30.3
12	+	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	+	+	-	-	32.0
13	-	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	30.5
14	+	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	+	-	+	-	29.0
15	-	+	+	+	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	31.0
16	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	29.3
Somme +	238.7484342	254.809096	252.994535	233.6684029	239.5813444	239.5874606	259.444341	253.695005	240.887257	242.017968	253.704815	249.781063	254.543428	253.854786	244.827648	
Somme -	-258.0401195	-241.979458	-243.794019	-263.1201508	-257.2072093	-257.2010931	-237.344212	-243.093549	-255.901296	-254.770585	-243.083738	-247.007491	-242.245125	-242.933768	-251.960905	
Total	496.7885537															
Différence	-19.29168523	12.8296378	9.20051601	-29.45174789	-17.62586485	-17.6136326	22.1001289	10.6014564	-15.0140389	-12.7526173	10.6210772	2.77357187	12.298303	10.9210185	-7.13325728	
Effet / interaction	-2.411	1.604	1.150	-3.681	-2.203	-2.202	2.763	1.325	-1.877	-1.594	1.328	0.347	1.537	1.365	-0.892	

T=15°C
 Ui = 32,9 cm³/min

T=30°C
 Ui = 29,2 cm³/min



Analyse statistique :
 Effet de significativité à 95%: **3,56**

Pas de valeur expérimentale de référence

31 cm³/min

→ Protocole reconduit sur une gamme de température réduite (15-25°C)

Essai	A (retro)	B (concent)	C (durée)	D (température)	E (ABC) (HR)	F (ABCD) (copol)	AB	AC	AD	BC	BD	CD	ABD	ACD	BCD	RESULTAT
1	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	32.9
2	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	31.1
3	-	+	-	-	-	+	-	+	+	-	-	+	+	-	+	32.6
4	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+	-	+	+	33.3
5	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	+	34.4
6	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	32.6
7	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	32.8
8	+	+	+	-	+	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-	33.4
9	-	-	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+	+	+	31.9
10	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	38.2
11	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-	+	-	-	-	32.3
12	+	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	32.1
13	-	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	-	-	-	31.7
14	+	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	+	-	+	-	32.5
15	-	+	+	+	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	31.5
16	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	31.8
Somme +	265.065634	259.852753	260.614392	262.0403329	265.595706	265.6018217	261.51186	259.967723	267.204458	263.61558	258.748473	257.40092	256.610947	260.127504	266.42526	
Somme -	-260.094849	-265.307731	-264.546092	-263.1201508	-259.564778	-259.558662	-263.648624	-265.192761	-257.956026	-261.544904	-266.412011	-267.759564	-268.549537	-265.03298	-258.735224	
Total	525.160484															
Différence	4.9707851	-5.45497753	-3.9317001	-0.07981786	6.03092741	6.043159667	-2.13676332	-5.2250382	9.24843145	2.07067619	-7.6635381	-10.3586442	-11.9385893	-4.90547611	7.6900362	
Effet / interaction	0.621	-0.682	-0.491	-0.135	0.754	0.755	-0.267	-0.653	1.156	0.259	-0.958	-1.295	-1.492	-0.613	0.961	

T=15°C
 Ui = 32,9
 cm³/min

T=25°C
 Ui = 32,8
 cm³/min



Analyse statistique :
 Effet de significativité à 95%: **2,13**

33 cm³/min

Résumé : le débit de prélèvement

- Grandeur indispensable au prélèvement passif
- Détermination pour chaque combinaison « substance-badge »
- Détermination expérimentale :
 - Protocoles classiques complets : lourds et complexes → FREIN au développement de la technique
- Méthodes alternatives simplifiées :
 - Protocoles expérimentaux simplifiés
 - Détermination par estimations→ Prélèvement passif plus réactif et plus attractif



Notre métier, rendre le vôtre plus sûr

Merci de votre attention



www.inrs.fr

YouTube



in.

Débits de prélèvement (données fabricants) :

SUBSTANCES	NIVEAU EVALUATION (a)	DEBIT ÉCHANT. (cm ³ /min) (Vee)	REMARQUES	NUMERO CAS*
Acétate d'éthyle	B	38.1	(a)	141-78-8
Acétate d'isoamyle	C	30.1		123-92-2
Acétate d'isobutyle	C	32.4		110-19-0
Acétate d'isopropyle	B	34.2	(a)	108-21-4
Acétate de 1-méthoxy-2-propanol	C	31.5		108-65-6
Acétate de 2-butyle éthanol (Ac butylglycol)	C	27.7		112-07-2
Acétate de 2-éthoxyéthyle (Ac d'éthylglycol)	C	31.5		111-15-9
Acétate de 2-méthoxyéthyle	C	31.5		110-18-6

Compound	Sorbent	Level	Uptake Rate	Source
	Tenax GR	B	2.48	17
ethyl benzene	Tenax TA	B	2.0	4
	Tenax GR	B	2.43	17
	Chrom 106	B	1.9	4
	Porapak Q	D	2.38	18
styrene	Tenax TA	A	2.0	19
	Chrom 106	B	2.15	4
n-nonane	Chrom 106	A	2.40	15
	Tenax TA	A	2.12	15
	Chrom 106	D	2.46	27

A : protocoles expérimentaux complets (Niv.1 EN 838) → < 5%
 B : protocoles expérimentaux partiels (Niv.2 EN 838) → ≈ 10%
 C, D, E : calculs théoriques / estimations → > 85%

Acétone	A	47.0	(b)	67-64-1
Acétonitrile	C	58.7		75-05-8
Acrylate d'éthyle	C	35.9		140-88-5
Acrylate de 2-hydroxyéthyle	C	34.6		818-61-1
Acrylate de 2-hydroxypropyle	C	31.9		999-61-1
3-Chloropropène (Chlorure d'allyle)	C	42.4		107-05-1
o-Chlorostyrène	C	30.8		2039-87-4
o-Chlorotoluène	C	32.7		100-44-7
p-Chlorotoluène	C	32.7		95-49-8
Chlorotrifluorométhane	C	50.0		75-72-9
Chlorure de vinyle (Chloroéthylène)	C	45.1		75-01-4
Cyclohexane	C	37.6		110-82-7
Cyclohexène	C	38.3		110-83-8
Cyclopentane	C	42.2		287-92-3
n-Décane	B	26.8	(a)	124-18-6

1,4-diethylbenzene	Tenax TA	D	2.56	27
m-ethyltoluene	Chrom 106	D	2.43	27
	Tenax TA	D	2.25	27
o-ethyltoluene	Chrom 106	D	2.57	27
	Tenax TA	D	2.44	27
p-ethyltoluene	Chrom 106	D	2.35	27
	Tenax TA	D	2.21	27
n-decane	Tenax TA	A	2.3	
	Chrom 106	A	2.47	29
cumene	Porapak Q	D	2.5	18
α-pinene	Tenax TA	D	2.35	27
	Chrom 106	A	2.56	29
naphthalene	Tenax TA	A	2.55	29
<i>Halogenated Hydrocarbons</i>				
methyl chloride	Sphero carb (note 4)	B	1.3	18
vinyl chloride	Sphero carb	B	2.0	18