

Le prélèvement passif des composés organiques sous forme de gaz et vapeurs

Introduction

Le prélèvement actif par pompage sur tube est considéré comme la méthode de référence pour l'évaluation de l'exposition aux agents chimiques organiques volatils. Cependant, ces prélèvements sont délicats à mettre en œuvre, font appel à du matériel spécifique et coûteux qui exige un savoir-faire particulier et des opérations régulières de maintenance et de contrôle. Des techniques alternatives ont donc été développées dans le but de simplifier l'étape de prélèvement. La plus couramment utilisée, est le prélèvement passif par diffusion, cette technique qui ne nécessite pas de pompe, ni de compétences techniques particulière est extrêmement simple à utiliser et élimine la gêne occasionnée par le port d'une pompe. Le travailleur équipé est libre de ses mouvements, et oublie très rapidement qu'il est équipé, ses gestes professionnels ne sont pas modifiés par le port de ces dispositifs. Toutefois, le prélèvement passif ne peut pas complètement remplacer les techniques traditionnelles actives, car il existe des contraintes et des limites d'utilisation essentiellement liées au principe physique mis en œuvre, la diffusion moléculaire

Principe de fonctionnement : la diffusion moléculaire.....	2
Les différents types de dispositifs.....	4
Les paramètres d'influence	5
Ce qu'il faut retenir :	7
Bibliographie.....	7
Auteur.....	9
Historique.....	9

PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT : LA DIFFUSION MOLECULAIRE

La diffusion moléculaire est régie par la loi de Fick, cette loi décrit le transfert de matière qui s'opère lorsqu'il existe une différence de concentration en substance a dans l'espace. En effet dans cette situation, il s'établit un flux de matière J_a dans l'axe x allant de la région la plus concentrée vers la région la moins concentrée et ce flux va tendre à réduire cet écart de concentration. Le flux de matière est proportionnel à l'écart de concentration ∂c_a , c'est-à-dire que plus l'écart de concentration est important, plus le flux est important et le coefficient de proportionnalité D_a est appelé la constante de diffusion. Elle représente l'inverse de la résistance du milieu à la diffusion :

$$J_a = -D_a \frac{\partial c_a}{\partial x}$$

Cette première loi de Fick est une loi de potentiel, comme la plupart des lois physiques et il est possible de faire une analogie avec la loi d'ohm par exemple, où J_a représenterait le courant électrique ; c , le potentiel électrique et donc ∂c_a la différence de potentiel électrique et D_a la conductance, c'est-à-dire l'inverse de la résistance.

$$\Delta U = (U_2 - U_1) = R_{\text{électrique}} \cdot i \quad \equiv \quad \Delta C = (C_2 - C_1) = R_{\text{écoulement}} \cdot j$$

U_2 et U_1 sont des potentiels électriques

C_2 et C_1 sont des concentrations

$R_{\text{électrique}}$ est la résistance électrique du milieu (matériau conducteur), inverse de la conductance du matériau.

$R_{\text{écoulement}}$ est la résistance à l'écoulement dans le milieu, inverse de la diffusion moléculaire

i le courant électrique qui traverse le milieu (matériau conducteur)

j courant de matière

En appliquant cette loi au prélèvement passif, la concentration forte est égale à la concentration atmosphérique au voisinage du dispositif de prélèvement, la concentration faible est la concentration à la surface du support adsorbant et J_a est le flux de matière qui traverse la zone de diffusion entre l'atmosphère et le support adsorbant, comme l'illustre la figure 1. Ce milieu peut être une membrane, de la mousse ou bien simplement de l'air.

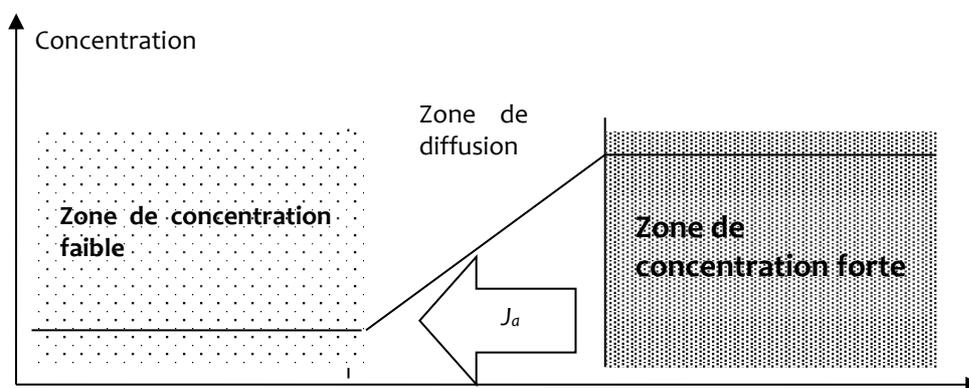


Figure 1 : représentation schématique de la diffusion moléculaire

La première hypothèse de travail est de considérer que la variation de la concentration dans la zone de diffusion (entre la zone de forte concentration et celle de faible concentration) est linéaire. Dans ce cas l'équation se simplifie de la manière suivante :

$$J_a = -D_a \frac{C_{a\text{forte}} - C_{a\text{faible}}}{l}$$

La seconde hypothèse de travail consiste à considérer que l'adsorbant utilisé dans le dispositif de prélèvement est idéal, c'est-à-dire que les substances arrivant à la surface sont adsorbées immédiatement, de manière efficace et ne sont plus libérées du support. Dans ce cas, la concentration en substance a à la surface

du support peut être considérée comme nulle ($C_a \text{ faible} = 0$). L'équation se simplifie alors et devient :

$$J_a = D_a \frac{C_{a \text{ Forte}}}{l}$$

Le flux de matière J_a est défini comme étant une unité de masse de matière traversant une unité de surface par unité de temps, soit :

$$J_a = \frac{dm_a}{dA \cdot dt}$$

La masse de substance peut donc être calculée de la manière suivante :

$$dm_a = J_a dA \cdot dt$$

En intégrant la masse sur toute la surface de prélèvement (A) et sur tout le temps de prélèvement, il vient :

$$m_a = \iint J_a \cdot dA \cdot dt = \iint D_a \frac{C_{a \text{ Forte}}}{l} \cdot dA \cdot dt$$

Il vient donc :

$$m_a = \frac{D_a \cdot A}{l} \cdot C_a \cdot t$$

Cette équation permet de relier la masse totale de composé a qui a traversé la zone de diffusion, pendant le temps de prélèvement t à la concentration à la surface du dispositif, c'est-à-dire à la concentration atmosphérique. La grandeur qui relie la masse prélevée à la concentration atmosphérique a la dimension d'un débit ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) et s'appelle le débit de prélèvement passif, il est noté \dot{U} , U ou encore U_R , du terme anglo-saxon Uptake Rate.

Le débit de prélèvement est constitué de deux termes, le premier D_a est la constante de diffusion de la substance dans le milieu, ce terme est intrinsèque à la substance et varie d'une substance à l'autre selon sa taille et sa nature chimique, le second A/l est une caractéristique géométrique du dispositif de prélèvement. Un débit de prélèvement est par conséquent propre à un couple substance dispositif.

Il est possible de trouver dans la littérature ancienne le terme de « débit d'échantillonnage » ou encore de « vitesse d'échantillonnage ». Certains fabricants de dispositifs proposent une grandeur exprimée en $\text{ng} \cdot \text{ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, la règle de conversion entre les deux unités est la suivante :

$$\dot{U}_{(\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1})} = \dot{U}_{(\text{ng} \cdot \text{ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})} \cdot \frac{24.1}{M_a} \cdot \frac{T_{atm}}{298} \cdot \frac{101325}{P_{atm}}$$

Avec M_a = masse molaire du composé a

T_{atm} , P_{atm} : température et pression atmosphériques exprimées en Kelvin et Pascal respectivement.

La détermination de la valeur de débit de prélèvement pour une substance est réalisée par les fabricants de dispositifs. Il existe plusieurs types de protocoles pour déterminer ces valeurs. Le protocole le plus complet, prévoit la réalisation de prélèvements dans des atmosphères contrôlées : des prélèvements actifs et passifs sont réalisés de manière simultanée, le prélèvement actif sert à déterminer la concentration de l'atmosphère. Le rapport entre la masse de polluant sur le dispositif de prélèvement passif et la concentration ainsi déterminée donne la valeur du débit de prélèvement. Le protocole prévoit de faire varier les conditions de l'atmosphère : concentration, température, vitesse d'air ainsi que la durée du prélèvement, la présence ou l'absence de polluant pour étudier l'impact de ces paramètres sur le débit de prélèvement.

Des protocoles plus simples, basés sur des modèles théoriques et semi-empirique de diffusion, permettent d'évaluer des débits de prélèvement par le calcul, mais ce type de protocole ne peut être appliqué pour de substances pour lesquelles des molécules de la même famille ont déjà fait l'objet d'une détermination de débit de prélèvement par un protocole complet

LES DIFFERENTS TYPES DE DISPOSITIFS

Il existe plusieurs types de dispositifs de prélèvement passifs, variant par leur taille, leur géométrie, la nature du support adsorbant. Par convention, les dispositifs sont divisés en deux types qui varient l'un de l'autre par le type de désorption appliquée pour récupérer les polluants piégés sur le support adsorbant ou sur le support imprégné de réactif :

Les dispositifs de type A, dont les modèles les plus courants sont présentés sur la figure 2, leur désorption se fait avec un solvant.



Badge ACS pour COV



Badges SKC pour COV



Badge 3M



Badge Gillian



Badge GMD



Badge Gabiez



Badge Dräger

Figure 2 : exemples de dispositifs de prélèvement passif de type A, à désorption au solvant.

Les dispositifs de type B dont le désorption se fait par apport de chaleur : la désorption thermique. Les principaux dispositifs de type B utilisés par les laboratoires en routine sont présentés en figure 3.

Le support adsorbant utilisé dans les dispositifs de type A est souvent le charbon actif en raison de la force des interactions mises en jeu, ou bien un support imprégné de réactif pour une adsorption avec réaction chimique ou chimisorption. Les supports utilisés dans les dispositifs de type B sont souvent des polymères poreux ou du carbone graphitisé. Ces supports mettent en jeu des interactions de plus faible intensité et peuvent donc être désorbés uniquement sous l'effet de la température. Ils sont particulièrement adaptés aux molécules polaires.



Badge
Radiello



Badge Perkin Elmer



Dispositif de type B
porté

figure 3 : exemples de dispositifs de prélèvement passifs de type B à désorption thermique

La géométrie des dispositifs varie selon le type mais pas uniquement. Les dispositifs de type A sont souvent sous forme de disque quelques centimètres de diamètre ou bien sous la forme de parallépipèdes rectangulaires. Leur surface de diffusion est plutôt importante, la désorption au solvant implique une dilution des polluants par conséquent il est important d'augmenter le débit de prélèvement pour une meilleure sensibilité. Cette augmentation se fait en jouant sur la composante géométrique du débit : A/l , il convient d'augmenter la surface et de réduire la longueur de diffusion.

Les dispositifs de type B ont une géométrie différente sous forme d'un long cylindre de faible diamètre. La désorption thermique permet d'injecter plus de polluant sans solvant et est donc une technique extrêmement sensible. Le composante géométrique A/l du débit peut être réduite à son minimum ce qui réduit le risque de projections liquide sur la surface du dispositif et le rend moins sensible à la vitesse faciale d'air. Les dispositifs de type B sont en verre ou en métal de manière à résister à la température tout en favorisant les échanges thermiques.

LES PARAMETRES D'INFLUENCE

Le débit de prélèvement d'une substance sur un dispositif est influencé par un certain nombre de paramètres. La détermination du débit de prélèvement doit inclure systématiquement l'étude de l'impact de ces paramètres sur la valeur du débit. Cette étude permet de définir le domaine d'application et d'utilisation du dispositif. L'utilisateur doit vérifier que les conditions d'utilisation du dispositif choisi sont compatibles avec ce domaine d'application.

Pression et température: ces deux paramètres influent à la fois au niveau du phénomène de diffusion moléculaire et au niveau des phénomènes d'adsorption. Cependant, leur influence est relativement limitée et sauf indication contraire pour un type de substance, cette influence est négligée.

Concentration en polluant: les variations de concentrations peuvent avoir une influence sur le processus

d'adsorption, mais assez peu dans le domaine de concentration étudié, entre le dixième et deux fois la valeur limite en général, dans le contexte de l'évaluation de l'exposition professionnelle. Ce paramètre est également souvent négligé.

Présence d'autres polluants: cette présence implique l'existence de phénomène d'adsorption compétitive qui, dans certaines situations peut avoir une influence significative sur le débit de prélèvement. Malheureusement, il est impossible de déterminer a priori la présence d'interférents et la quantité de ces interférents, la prise en compte de ce paramètre est fondamentale lors de la détermination de la valeur de débit de prélèvement pour en évaluer les effets. Il en va de même pour l'humidité relative de l'atmosphère prélevée pour des raisons identiques, l'humidité aura d'autant plus d'influence sur le débit de prélèvement que le support adsorbant utilisé sera hydrophile.

Vitesse faciale d'air: ce paramètre est également très important pour l'utilisation des dispositifs de prélèvement par diffusion. En effet, la turbulence de l'air environnant peut interférer sur la diffusion : une vitesse d'air trop élevée à la surface du dispositif peut entraîner une modification de la longueur de diffusion si aucun dispositif d'atténuation n'est utilisé dans cette zone, comme une membrane ou bien de la mousse. La réduction de la longueur de diffusion impacte directement la valeur du débit de prélèvement. A l'inverse, une vitesse faciale d'air trop faible ne permet pas un renouvellement suffisant de la concentration à la surface du dispositif. Dans ce cas, le débit de prélèvement est altéré de manière significative. Le fabricant du dispositif préconise, par conséquent, une plage optimale de travail généralement comprise entre 0,15 m.s⁻¹ et 3 à 5 m.s⁻¹. Les dispositifs ayant une large surface de diffusion et une faible longueur de diffusion, c'est-à-dire un rapport A/l élevé, sont plus sensibles à la vitesse d'air que les autres. Ce qui explique que les dispositifs de type B, peu sensibles à la vitesse d'air, sont utilisés de manière préférentielle dans le domaine de l'air intérieur où les vitesses d'air sont généralement faibles.

Temps de prélèvement : une idée commune généralement répandue est que les dispositifs de prélèvement passif ne peuvent pas être utilisés pour des courtes durées. Des études ont cependant démontré l'efficacité de ces dispositifs dans des atmosphères où la concentration est fluctuante, des pollutions sous forme de pics de concentration ou bien encore pour des prélèvements à courte durée (15min). Le temps de réponse –ou encore temps d'établissement du régime linéaire dans la zone de diffusion- diffère selon la géométrie des dispositifs entre une dizaine de secondes et quelques dizaines de seconde. Le défaut de matière collecté dans la partie montante d'un pic d'exposition est toujours compensé par l'excès de matière collecté pendant la phase descendante du pic. La seule limitation d'utilisation pour le prélèvement de courte durée est la quantité de matière prélevée, qui est généralement assez faible et qui doit être compatible avec la limite de quantification de la méthode d'analyse.

Rétrodiffusion: une des hypothèses de base du modèle théorique est l'utilisation d'un adsorbant idéal dans le dispositif, c'est-à-dire un adsorbant qui collecte avec une efficacité totale les substances et qui ne les relâche pas après adsorption. Si cette hypothèse est vérifiée pour le charbon actif, cela n'est pas toujours le cas pour les supports thermodésorbables où les interactions avec les substances piégées sont plus faibles. Dans ce cas, la concentration à la surface du support n'est pas complètement nulle et le débit de prélèvement est altéré. L'autre conséquence du caractère non idéal du support adsorbant est que lorsque la concentration atmosphérique en polluant devient nulle, un gradient de concentration se crée entre le support et le milieu extérieur. D'après la première loi de Fick, il s'établit donc un flux de matière de la zone de concentration élevée vers la zone de concentration faible, c'est-à-dire du support vers l'extérieur. Ce phénomène est appelé la retro-diffusion. Il est fréquemment observé, lors de l'utilisation de supports thermodésorbables. Ce paramètre est critique pour la stabilité du débit de prélèvement et son influence doit être systématiquement étudiée lors de la détermination de la valeur du débit pour une substance.

CE QU'IL FAUT RETENIR :

- ▶ - Les dispositifs de prélèvement passif par diffusion sont faciles à utiliser et ne nécessitent pas de matériel et compétences particulières, le travailleur équipé n'est pas gêné lors de l'accomplissement de ces gestes professionnels.
- ▶ - Ils sont efficaces pour les prélèvements de longue durée comme pour les prélèvements à court terme.
- ▶ - Pour être utilisé pour l'évaluation de l'exposition à une substance, le débit de prélèvement doit être connu. Ce débit est fourni par le fabricant du dispositif, il est propre au couple substance-dispositif.
- ▶ - La principale limitation d'utilisation est la vitesse faciale d'air. Les dispositifs doivent être utilisés dans une plage de vitesse comprise entre 0,15 et 5 m.s⁻¹. Certains dispositifs sont plus sensibles que d'autre au paramètre vitesse d'air.
- ▶ - Le phénomène de rétrodiffusion peut également avoir une grande influence sur la qualité de la mesure. Les dispositifs de type B sont souvent plus concernés par la rétrodiffusion en raison des interactions moins fortes entre le support et les substances ciblées.

BIBLIOGRAPHIE

- AFNOR (2013). Prélèvement par diffusion de gaz et vapeurs. Evaluation de l'exposition aux agents chimiques et biologiques sur le lieu de travail, Afnor. X43-280: 18.
- Ballach, J., B. Greuter, et al. (1999). "Variations of uptake rates in benzene diffusive sampling as a function of ambient conditions." *The Science of The Total Environment* 243-244: 203-217.
- Bartkow, M. E., K. Booij, et al. (2005). "Passive air sampling theory for semivolatile organic compounds." *Chemosphere* 60(2): 170-176.
- Bartley, D. L., L. J. Doemeny, et al. (1983). "Diffusive Monitoring of Fluctuating Concentrations." *AIHA Journal* 44(4): 241-247.
- Batterman, S., T. Metts, et al. (2002). "Low-flow active and passive sampling of VOCs using thermal desorption tubes: theory and application at an offset printing facility." *Journal of Environmental Monitoring* 4(3): 361-370.
- Batterman, S., T. Metts, et al. (2002). "Diffusive uptake in passive and active adsorbent sampling using thermal desorption tubes." *Journal of Environmental Monitoring* 4: 870-878.
- Bertoni, G., S. Canepari, et al. (1990). "Evaluation tests and applications of a double-layer tube-type passive sampler." *Journal of Chromatography A* 522: 285-294.
- Brown, R. H. (2000). "Monitoring the ambient environment with diffusive samplers: theory and practical considerations." *Journal of Environmental Monitoring* 2(1): 1-9.
- Brown, R. H., D. R. Crump, et al. (1993). "Long term diffusive sampling of volatile organic compounds in indoor air." *Environmental Technology* 14: 771-777.
- Compton, J. R., G. A. Dwiggins, et al. (1984). "The effect of square wave exposure profiles upon the performance of passive organic vapor monitoring badges." *Am Ind Hyg Assoc J* 45(7): 446-450.
- Delcourt, J., J. P. Guénier, et al. (1992). "Echantillonnage des polluants gazeux - Le badge INRS - 3. Validation en laboratoire et paramètres de fonctionnement." *Cahiers de notes documentaires - hygiène et sécurité du travail* 146: 51-62.

- Einfield, W. (1983). "Diffusional sampler performance under transient exposure conditions." *American Industrial Hygiene Association Journal* 44(1): 29 - 35.
- Estève, W., F. Lhuillier, et al. (2013). "Developing a New Simplified Method to Determine Diffusive Uptake Rates of Volatile Organic Compounds in Workplaces Based on a Fractional Factorial Designs Approach." *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 10(9): 505-518.
- Feigley, C. E. and J. B. Chastain (1982). "An experimental comparison of three diffusion samplers exposed to concentration profiles of organic vapors." *American Industrial Hygiene Association Journal* 43(4): 227 - 234.
- Folke, J., I. Johansen, et al. (1984). "The Recovery of Ketones from Gas-Sampling Charcoal Tubes." *American Industrial Hygiene Association Journal* 45(4): 231-235.
- Gair, A. J. and S. A. Penkett (1995). "The effects of wind speed and turbulence on the performance of diffusion tube samplers." *Atmospheric Environment* 29(18): 2529-2533.
- Gorecki, T. and J. Namiesnik (2002). "Passive sampling." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 21(4): 276-291.
- Guild, L. V., D. F. Dietrich, et al. (1991). "Assessment of the reliability of backup systems in diffusive sorbent samplers." *American Industrial Hygiene Association Journal* 52(5): 198-203.
- Hangartner, M. (2000). Limits and advantages of diffusion sampling in ambient air pollution monitoring. 7th International Conference on Atmospheric Science and Applications to air quality, Taipei, Taiwan.
- Harper, M. and C. J. Purnell (1987). "Diffusive Sampling : A Review." *American Industrial Hygiene Association Journal* 48(3): 214-218.
- Hearl, F. J. and M. P. Manning (1980). "Transient response of diffusion dosimeters." *Am Ind Hyg Assoc J* 41(11): 778-783.
- Hori, H. and I. Tanaka (1993). "Response characteristics of the diffusive sampler at fluctuating vapor concentrations." *AIHA Journal* 54(3): 95-101.
- Hori, H. and I. Tanaka (1996). "Effect of face velocity on performance of diffusive samplers." *Annals of Occupational Hygiene* 40(4): 467-476.
- Lalauze, R. (2006). *Physico-chimie des interfaces solide-gaz 1. Concepts et méthodologie pour l'étude des interactions solide-gaz*. Paris.
- Langlois, E. (2008). "GABIE and Perkin Elmer Passive Sampler Performance under Fluctuating Concentration Conditions." *Annals of Occupational Hygiene* 52(4): 239-247.
- Levin, J.-O. and L. Carleborg (1987). "Evaluation of solid sorbents for sampling ketones in work-room air." *Annals of Occupational Hygiene* 31(1): 31-38.
- Lewis, R. G., J. D. Mulik, et al. (1985). "Thermally desorbable passive sampling device for volatile organic chemicals in ambient air." *Analytical Chemistry* 57(1): 214-219.
- Lindenboom, R. H. and E. D. Palmes (1983). "Effect of Reduced Atmospheric Pressure on a Diffusional Sampler." *American Industrial Hygiene Association Journal* 44(2): 105-108.
- McClenny, W. A., K. D. Oliver, et al. (2005). "24 h diffusive sampling of toxic VOCs in air onto Carboxpack X solid adsorbent followed by thermal desorption/GC/MS analysis-laboratory studies." *Journal of Environmental Monitoring* 7: 248-256.
- Oury, B., F. Lhuillier, et al. (2006). "Behavior of the GABIE, 3M 3500, PerkinElmer Tenax TA, and RADIELLO 145 Diffusive Samplers Exposed Over a Long Time to a Low Concentration of VOCs." *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 3(10): 547-557.
- Pennequin-Cardinal, A., H. Plaisance, et al. (2005). "Dependence on sampling rates of Radiello[trademark] diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time." *Talanta* 65(5): 1233-1240.

- Pennequin-Cardinal, A., H. Plaisance, et al. (2005). "Performances of the Radiello[trademark] diffusive sampler for BTEX measurements: Influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates." *Atmospheric Environment* 39(14): 2535-2544.
- Qi, S., K. J. Hay, et al. (2000). "Predicting humidity effect on adsorption capacity of activated carbon for water-immiscible organic vapors." *Advances in Environmental Research* 4(4): 357-362.
- Strandberg, B., A.-L. Sunesson, et al. (2005). "Evaluation of two types of diffusive samplers and adsorbents for measuring 1,3-butadiene and benzene in air." *Atmospheric Environment* 39(22): 4101-4110.
- Team, M. D. (2004). "Determination of the sampling rate variation for Supelco, Inc. DSD-DNPH diffusive sampler for aldehydes." 2004, from www.osha.gov/dts/sltc/methods/studies/srvsupelco/srvsupelco.html.
- Underhill, D. W. and C. E. Feigley (1991). "Boundary layer effect in diffusive monitoring." *Analytical Chemistry* 63(10): 1011-1013.
- Werner, M. D. (1985). "The Effects of Relative Humidity on the Vapor Phase Adsorption of Trichloroethylene by Activated Carbon." *American Industrial Hygiene Association Journal* 46(10): 585-590.

AUTEUR

E. Langlois

INRS, Métrologie des polluants (metropol@inrs.fr)

HISTORIQUE

Version	Date	Modifications
1	Octobre 2015	Création de la fiche
2	Avril 2021	Mise à jour Gabie 2