

# Métrologie et substitution.

MARS 2011

**Jean - Luc SOLER**  
**CARSAT du sud-est**

Ingénieur-conseil , secteur  
**Risque chimique et métrologie**

35, rue GEORGE

13386 Marseille cedex 20

Tel : 04 91 85 85 26 / Fax : 04 91 85 75 67

Documentation : 04 91 85 | 85 32  
| 85 36  
| 97 46

courriel : Jean-Luc.SOLER@carsat-sudest.fr

**Evaluation et prévention du risque  
chimique**

**Evaluation du risque .**

## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque .

*Comparer l 'ensemble des informations .*

- Moyens :*
- règles de l 'art de la profession;
  - documents techniques de l 'INRS...
  - expérience de l 'entreprise.

## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque .

*Mettre en rapport les risques .*

- Moyens :*
- fixer des priorités;
  - vérifier les interactions avec les autres risques;

## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque .

*Mesurer les risques .*

*Moyens :*

- choisir une stratégie d 'échantillonnage;
- choisir une stratégie de prélèvement;
- choisir une technique d 'analyse;
- interpréter les résultats;

## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque .

*Mesurer les risques .*

*La stratégie  
d'échantillonnage :*

- la concentration dans l'atmosphère de travail n'est jamais homogène;
- choisir les postes représentatifs de l'activité où l'on suspecte une pollution importante;

## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque .

*Mesurer les risques .*

*La stratégie  
d'échantillonnage :*

- ne pas négliger les postes fixes permettant de caractériser une source de pollution;
- choisir une période d'activité importante;



## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque .

*Mesurer les risques .*

*La stratégie  
d'échantillonnage :*

- Un outil d'aide à la décision :

L'ANALYSEUR A LECTURE DIRECTE.

## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque .

*Mesurer les risques .*

*La stratégie de prélèvements:*

- acte technique réalisé en CARSAT sous assurance qualité .

## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque .

*Mesurer les risques .*

*La stratégie de prélèvements:*

- Elle a pour but de comparer les résultats obtenus avec une valeurs limite d 'exposition professionnelle ( V.L.E.P ) qui est soit une V.L.E soit une V.M.E .

## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque .

*Mesurer les risques .*

*La stratégie de prélèvements:*

V.L.E : leur respect permet d'éviter le risque d'effet toxique à court terme.

Ce sont des valeurs plafonds mesurées sur 15 mn.

Ex : VLE « HCN » = 10 mg/m<sup>3</sup>.

## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque .

### *Mesurer les risques .*

*La stratégie de prélèvements:*

V.M.E : elles sont destinées à protéger les travailleurs des effets à terme.

Elles sont mesurées ou estimées sur une durée de 8 heures.

Ex : VME « Styrène » = 215 mg/m<sup>3</sup>.

VME « Acétone » = 1210 mg/m<sup>3</sup>.

## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque .

*Mesurer les risques .*

*La technique  
d 'analyse:*

Recueil des méthodes de prélèvement et d 'analyse pratiquées par les CRAM.

**METROPOL .**

Disponible sur [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)

# Evaluation et prévention du risque chimique

## HYDROCARBURES AROMATIQUES

### Substances mesurables

Nom	Formule brute	Masse molaire	Densité	N° CAS	VME (mg/m <sup>3</sup> )	VLE (mg/m <sup>3</sup> )	Débit d'échantillonnage (badge) (25°C, 101,3 kPa) (cm <sup>3</sup> /min)
Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,11	0,88	71-43-2	16	80*	43,9
Ethylbenzène	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,17	0,87	100-41-4	435	-	33,9
2-Ethyltoluène	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120,20	0,88	611-14-3	150***	-	-
3-Ethyltoluène	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120,20	0,86	620-14-4	150***	-	-
4-Ethyltoluène	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120,20	0,86	622-96-8	150***	-	-
Styrène	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	104,15	0,90	100-42-5	215	-	37,1
Toluène	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92,14	0,87	108-88-3	375	550	36,6
o-Xylène	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,17	0,87	95-47-6	435	650	33,8
m-Xylène	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,17	0,86	108-38-8	435	650	33,9**
p-Xylène	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,17	0,86	106-42-3	435	650	33,9**
Triméthylbenzènes	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120,20	0,88/0,89	25551-13-7	125	-	-

\*valeur plafond

\*\*mélange m & p-Xylène, n° CAS 1330-20-7

\*\*\*La VME donnée pour les éthyltoluènes est celle des hydrocarbures benzéniques en C9-C12

*Remarque*

*Les débits d'échantillonnage donnés ci-dessus ont été obtenus expérimentalement sur badge GABIE (ARELCO).*

*Des résultats différents peuvent être obtenus avec d'autres types de badge. L'utilisateur devra s'informer auprès de son fournisseur de la valeur expérimentale du débit d'échantillonnage pour une substance donnée.*

*La technique d'analyse:*

**METROPOL**

# Evaluation et prévention du risque chimique

La technique  
d'analyse:

**METROPOL**

## PRÉLÈVEMENT

### Échantillonneur

Tube de prélèvement :

- type NIOSH (TCAN) longueur 70 mm, Ø intérieur 4 mm contenant deux plages de 100 et 50 mg de charbon actif, ou
- tube en verre, longueur 150 mm, Ø intérieur 8 mm contenant 2 plages de 900 et 300 mg de charbon actif (TCA), ou
- badge (échantillonneur par diffusion).

### Conditions usuelles d'utilisation

Pour TCAN : 0,01 à 0,2 L/min et pour TCA : 1 L/min.

Volumes recommandés pour TCAN : 3 à 30 L, et pour TCA : 45-90 L.

Comparaison à la VLE : prélèvement de 15 minutes maximum.

### Précautions particulières

Durant le transport, protéger les tubes et les badges de la chaleur et de la lumière. Éviter le stockage à proximité de solvants.

## ANALYSE

### Méthode

Chromatographie en phase gazeuse, détection par ionisation de flamme.

### Désorption

En général, de 1 à 10 mL de sulfure de carbone (CS<sub>2</sub>), agitation 30 min.  
Pour les badges, utiliser un volume de solvant de 2 à 5 mL.

### Colonne

Colonnes remplies, phases type SE 30, TCEP, PEG...

Colonnes capillaires ou semi-capillaires, phases équivalentes à SE 30, PEG...

### Remarque

*Il est nécessaire de déterminer, dans chacun des cas, les caractéristiques de la colonne à utiliser en vue de permettre la séparation de la ou des substances à doser, du ou des étalons internes et des interférences éventuelles.*

### Gaz vecteurs

Azote, hélium, hydrogène.

### Volume injecté

De 1 à 5 µL.

### Étalonnage

Extème ou interne avec des étalons réalisés à partir de substances de référence.



# Evaluation et prévention du risque chimique

*La technique  
d'analyse:*

**METROPOL**

## MATÉRIEL DE PRÉLÈVEMENT

### Prélèvement actif

- Pompe de prélèvement individuel capable d'assurer un débit réglé de 0,01 à 0,2 L/min ( $\pm 5\%$ ) pour l'utilisation de tubes TCAN ou de 1 L/min ( $\pm 5\%$ ) pour l'utilisation de tubes TCA.
- Tube de prélèvement :
  - tube en verre type NIOSH, longueur 70 mm,  $\varnothing$  intérieur 4 mm contenant deux plages de 100 et 50 mg de charbon actif (TCAN),  
ou
  - tube en verre, longueur 150 mm,  $\varnothing$  intérieur 8 mm contenant 2 plages de 900 et 300 mg de charbon actif (TCA).
- Tuyau souple de connexion pompe-échantillonneur.
- Débitmètre.

### Prélèvement passif

Badge. Instructions d'utilisation fournies avec l'échantillonneur et rappelées dans la fiche C "Prélèvement passif. Badge GABIE".

# Evaluation et prévention du risque chimique

La technique  
d'analyse:

**METROPOL**

## TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

### Badges

*Après prélèvement et avant analyse, les badges sont conservés, capuchonnés et replacés dans leur boîte, au réfrigérateur, à l'abri de toute source de solvant.*

- Le charbon actif est transféré dans un flacon de verre et la désorption est réalisée par ajout d'un volume de 2 à 5 mL de solvant de désorption, en général du sulfure de carbone.
- Désorber 30 minutes en agitant au moins deux fois.

### Tubes

*Après prélèvement et avant analyse, les tubes sont conservés bouchés au réfrigérateur, à l'abri de toute source de solvant.*

- Transférer le tampon d'entrée et la première plage de charbon actif dans un flacon de verre, et le tampon intermédiaire et la deuxième plage dans un second flacon de verre.
- Ajouter 1 à 10 mL du solvant de désorption dans chacun des flacons et fermer hermétiquement. Désorber 30 minutes en agitant au moins deux fois. Faire l'analyse directement sur le surageant.

### Remarque

*Traiter les témoins de la même façon.*

## ANALYSE

Les solutions de désorption des tubes et des badges sont dosées par chromatographie en phase gazeuse.

# Evaluation et prévention du risque chimique

La technique  
d'analyse:

**METROPOL**

## CAS DES TUBES DE CHARBON ACTIF

La quantité de polluant dans les échantillons est :

- soit lue sur la courbe d'étalonnage,
- soit calculée à partir de la comparaison des surfaces ou des hauteurs de pics dans le cas d'étalonnage interne.

Calcul des concentrations C de chaque polluant :

$$C (\text{mg} / \text{m}^3) = (M_p - M_b) \times \frac{1000}{V}$$

avec :  $M_p$  (mg) : quantité de polluant dans l'essai ( $M_p =$  quantité de polluant sur la plage 1 ( $M_1$ ) + quantité de polluant sur la plage 2 ( $M_2$ ))

$M_b$  (mg) : quantité moyenne de polluant i en mg dans les témoins

V (L) : volume d'air prélevé

*Remarque*

*Si  $M_2 > 5\%$  de  $M_1$ , le prélèvement est considéré comme non représentatif de l'exposition.*

## CAS DES BADGES

La quantité de polluant dans les échantillons est :

- soit lue sur la courbe d'étalonnage,
- soit calculée à partir de la comparaison des surfaces ou des hauteurs de pics dans le cas d'étalonnage interne.

Calcul des concentrations C de chaque polluant :

$$C (\text{mg} / \text{m}^3) = \frac{(q_x - q_b) \times 10^6}{V_e \times t}$$

avec :  $q_x$  (mg) : quantité de polluant récupéré sur le badge utilisé

$q_b$  (mg) : quantité moyenne de polluant dans les témoins

t (min) : durée d'exposition en minutes

$V_e$  (cm<sup>3</sup>/min) : débit d'échantillonnage

*Remarque*

*Une variation de température de 5°C entraîne une modification du débit d'environ 2,5 %, il peut donc être nécessaire de corriger la valeur de la concentration en fonction des conditions ambiantes (cf. fiche C "Prélèvement passif, Badge GABIE").*

# Evaluation et prévention du risque chimique

## POUSSIERES - Les différentes fractions

*La technique  
d'analyse:*

**METROPOL**

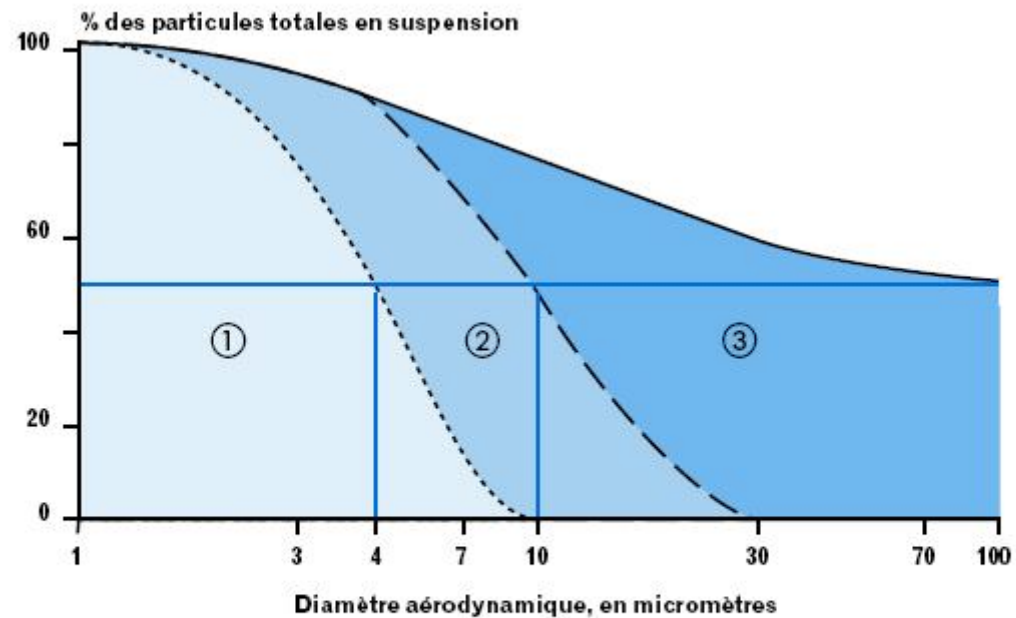


Fig. 2. Les fractions conventionnelles sont représentées par les zones que délimitent les courbes. ① : alvéolaire ; ② : trachéo-bronchique ; ① + ② : thoracique ; ③ : extrathoracique ; ① + ② + ③ : inhalable

## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque .

*Mesurer les risques .*

*La technique d'analyse:*

Si aucune méthode n'est répertoriée dans METROPOL,

Voir le site [www.cdc.gov/niosh/ipcs/french.html](http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/french.html)

## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque .

*Mesurer les risques .*

*Laboratoires agréés:*

Les valeurs limites réglementaires.

Certaines valeurs sont fixées par décret.

Elles ne peuvent faire l 'objet de métrologie que par un laboratoire accrédité par le cofrac sous l'égide du ministère du travail .

## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque .

*Mesurer les risques .*

*Laboratoires agréés:*

Les valeurs limites réglementaires.

Les laboratoires accrédités :

[www.inrs.fr/DOSSIER/Risque chimique/Mesure et contrôle par un organisme agréé.](http://www.inrs.fr/DOSSIER/Risque_chimique/Mesure_et_contrôle_par_un_organisme_agréé)

## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque.

*Mesurer les risques.*

*Interprétation  
des résultats :*

Si  $R < 10 \%$  de la VLEP sur 8 heures.

Si  $10 \% < R < 30 \%$  de la VLEP sur 8 heures.

Si  $30 \% < R < \text{à la VLEP}$  sur 8 heures.

Si  $R > \text{à la VLEP}$  sur 8 heures.



## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque.

*Mesurer les risques.*

*Interprétation des résultats :*

Si  $R < 10\%$  de la VLEP sur 8 heures.

En l'absence de problèmes particuliers (pénétration cutanée, risque incendie...), aucune action spécifique n'est à mettre en œuvre, si ce n'est la maintenance des installations de ventilation et les contrôles réglementaires.

## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque.

*Mesurer les risques.*

*Interprétation des résultats:*

Si  $10 \% < R < 30 \%$  de la VLEP sur 8 heures.

On montre par calcul statistique que la probabilité de dépassement de la VME n'est pas nulle .La probabilité reste faible.

## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque.

*Mesurer les risques.*

*Interprétation des résultats :*

Si  $30 \% < R < 100 \%$  de la VLEP sur 8 heures .

Mise en place d'actions correctives, nouvel examen de la situation, nouveaux mesurages jusqu'à obtention de résultats acceptables pour la prévention .

## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque.

*Mesurer les risques.*

*Interprétation des résultats :*

Si  $R >$  à la VLEP sur 8 heures.

Port immédiat d 'EPI.

Mise en place d'actions correctives bornées par un échéancier, nouvel examen de la situation, nouveaux mesurages jusqu'à obtention de résultats acceptables pour la prévention .

## Evaluation et prévention du risque chimique

- 3) Évaluer le risque.  
*Si on a affaire à un agent CMR.*

*Interprétation des résultats :*

Il n'y a plus d'effet de seuil !

Port immédiat d'EPI.

Mise en place d'actions correctives bornées par un échéancier, nouvel examen de la situation, nouveaux mesurages jusqu'à obtention de résultats limitant l'exposition à la valeur la plus faible techniquement possible.

## Evaluation et prévention du risque chimique

- 3) Évaluer le risque.  
*Si on a affaire à un agent CMR.*

*Interprétation des résultats :*

Il n'y a plus d'effet de seuil !

Recherche d'un substitut.

## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque .

*Mesurer les risques .*

Intérêt des prélèvements .

Objectivité de la mesure .

Traçabilité des mesures .

Mesure des progrès .

*Interprétation  
des résultats:*

## Evaluation et prévention du risque chimique

3) Évaluer le risque .

*Mesurer les risques .*

Limite des prélèvements .

Représentativité de la mesure ( temps, espace, activité...),

Ne prends pas en compte la pénibilité de la tâche .

Fonde l 'action sur une donnée incertaine, les VLE et VME .

*Interprétation des résultats:*