

# Évolution des méthodes de mesure de la matière particulaire diesel au laboratoire de l'IRSST

Charlotte Fortin-Lecomte  
*Stagiaire au baccalauréat en chimie*

*Simon Aubin, M.Sc, chimiste, ROH, CIH*  
*Professionnel scientifique*



***Congrès AQHSST 2016***

# Plan de la présentation

---

- Introduction et mise en contexte
- Description «émissions de moteurs diesel»
- Milieux de travail touchés et situation québécoise
- Effets sur la santé
- VLE
- Changement d'indicateur pour la norme du RSSM
- Évaluation de l'exposition
  - Prélèvement
  - Analyse «Poussières combustibles respirables» (PCR)
  - Analyse carbone total (CT) selon NIOSH 5040
- Conclusions et projets futurs

# Communiqué du CIRC – juin 2012

## Gaz échappement moteurs diesel: **cancérogènes pour l'homme** (**Groupe 1**)

Centre international de Recherche sur le Cancer



Organisation  
mondiale de la Santé

COMMUNIQUE DE PRESSE  
N° 213

12 Juin 2012

### LES GAZ D'ÉCHAPPEMENT DES MOTEURS DIESEL CANCÉROGENES

A l'issue d'une réunion d'une semaine regroupant des spécialistes internationaux, le Centre international de Recherche sur le Cancer (CIRC), qui fait partie de l'Organisation mondiale de la Santé (OMS), a aujourd'hui classé les gaz d'échappement des moteurs Diesel comme étant **cancérogènes pour l'homme (Groupe 1)**, sur la base d'indications suffisantes prouvant qu'une telle exposition est associée à un risque accru de cancer du poumon.

Tiré de : [https://www.iarc.fr/fr/media-centre/pr/2012/pdfs/pr213\\_F.pdf](https://www.iarc.fr/fr/media-centre/pr/2012/pdfs/pr213_F.pdf)

# Quelques mois plus tard...: janvier 2013

---

## **Industrie minière - Après l'amiante et la silice, le diesel?**

*La Cour supérieure a tranché: le cancer du poumon d'un mineur a été causé par les émanations de diesel auxquelles il était exposé dans les galeries*

25 janvier 2013 | Amélie Daoust-Boisvert | Santé



Le Devoir, 25 janvier 2013

# Appellation / description

---

CIRC: Gaz d'échappement des moteurs diesel

En anglais: *diesel exhaust*



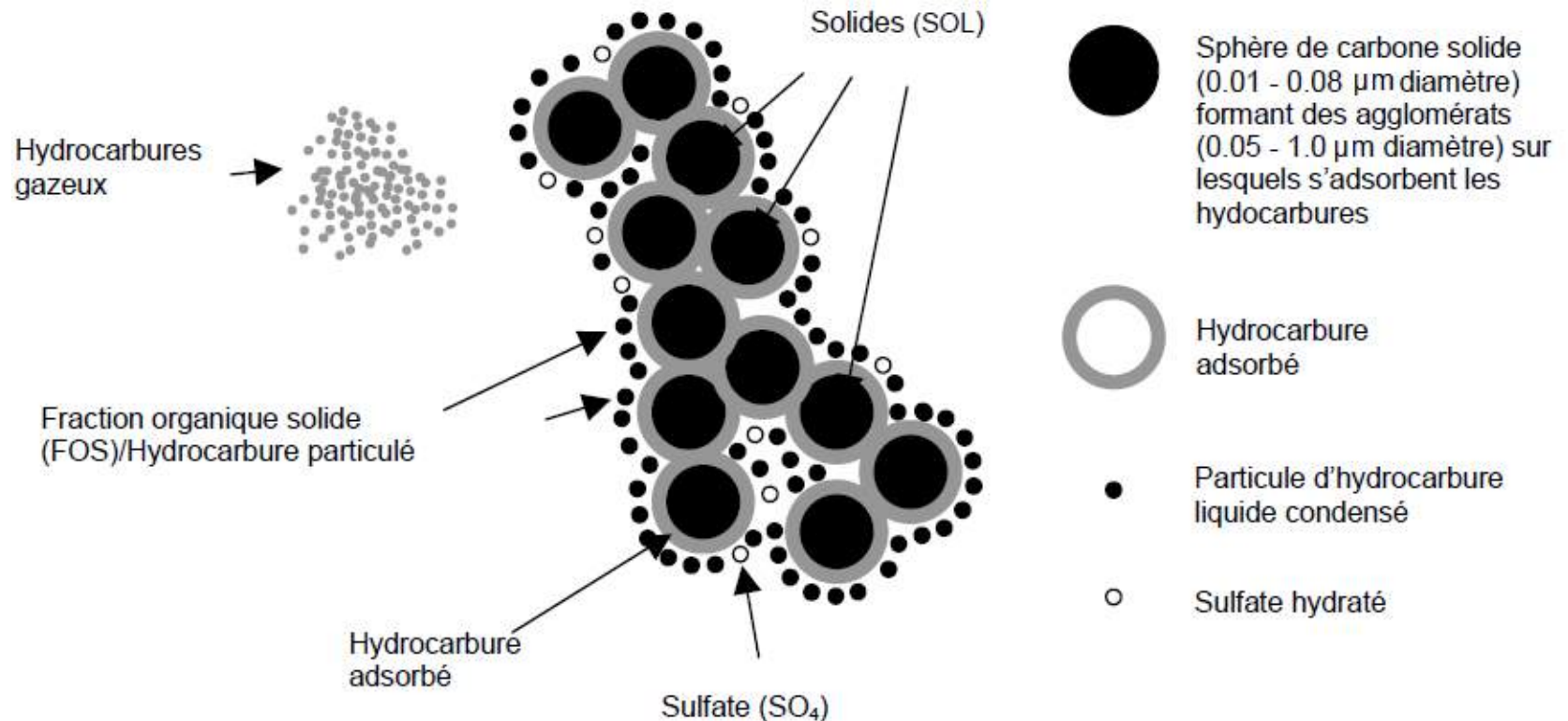
En effet, la question se pose...

# Gaz d'échappement-phase gazeuse

---

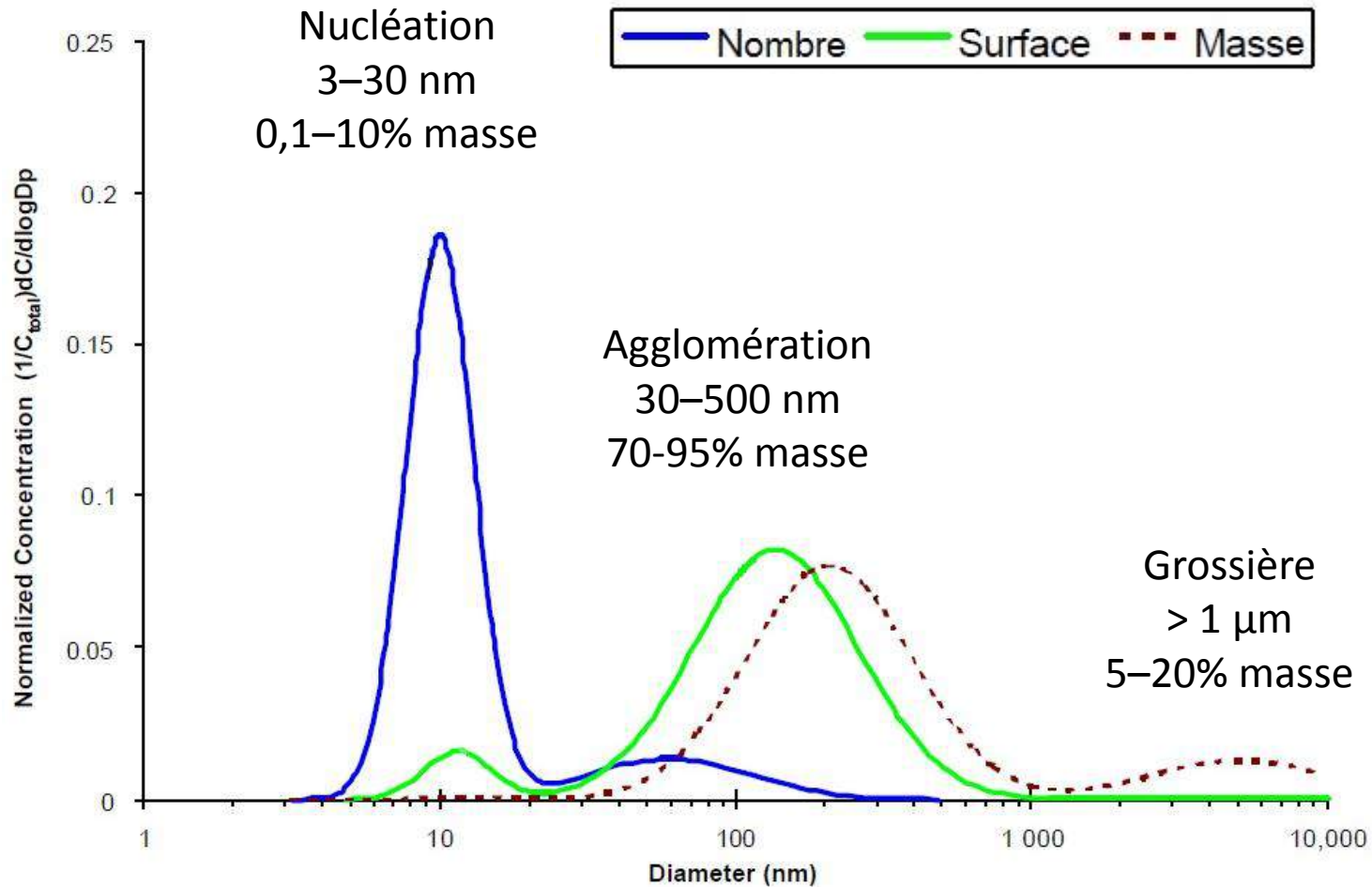
- CO, CO<sub>2</sub>
- NO<sub>x</sub>
- Composés organiques volatils et semi-volatils:
  - Benzène
  - Formaldéhyde
  - Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)
  - Etc.

# Gaz d'échappement-phase particulaire



Tirée de : Mesure de la matière particulaire diesel dans les mines – PMEED – IRSST RF-287 (2001)

# Distribution granulométrique





# Phase particulaire-composition

---

- Composés soufrés
- Métaux
- Composés organiques (HAP, nitro-HAP)
- Carbone inorganique
- Cendres et autres matières déposées et réentraînées (particules grossières)
- Total en carbone > 80%

# Déterminants de la composition

---

- Qualitative et quantitative, fonction de:
  - Carburant (diesel vs biodiesel)
  - Teneur en soufre
  - Moteur (type, âge, réglages, entretien)
  - Système de contrôle d'émission
  - Utilisation

# Milieux de travail

- Transports
  - Routiers (autos, camions, etc.)
  - Non-routiers (trains, bateaux, etc.)
- Matériel lourd
- Générateurs électriques
- Secteurs industriels
  - Constructions, travaux publics, etc.
  - **Mines (concentrations 10x-100x > concentrations environnementales typiques)**
- Normes d'émission: routier vs non routier



Tirée de: [http://quebecmines.gouv.qc.ca/programme/pdf/s08\\_01\\_grenier\\_conf\\_fr.pdf](http://quebecmines.gouv.qc.ca/programme/pdf/s08_01_grenier_conf_fr.pdf)

# Situation québécoise

---

- Transports
- Mines souterraines (données de 2013)
  - 16 entreprises
  - Or (Abitibi), nickel (Grand Nord), sel (Îles-de-la-Madeleine), etc.
  - 7500 travailleurs
  - Production annuelle: 2,8 milliards \$
  - 0,8% PIB du Québec (2013, 339,5 milliards \$)

Tirée de : [http://www.csst.qc.ca/lois\\_reglements\\_normes\\_politiques/Documents/analyse-impact-air-vetement-haute-visibilite.pdf](http://www.csst.qc.ca/lois_reglements_normes_politiques/Documents/analyse-impact-air-vetement-haute-visibilite.pdf)



# Effets sur la santé

---

- **Cancérogène 1 selon CIRC (2012)- **cancérogènes pour l'homme****

*The Lancet Oncology, Volume 13, Issue 7, Pages 663 - 664, July 2012*

- Cancer du poumon
- Basée sur données épidémiologiques: milieu routier, mines, chemin de fer
- Durée d'exposition et/ou exposition cumulée
- Phase gazeuse: pas de lien **observé** avec cancer

- Autres effets:

- Irritation des muqueuses, maladies respiratoires, etc.

# Biodiesel

---

## Comparaison biodiesel et du diesel à très faible teneur en soufre

### Gaz d'échappement:

- Réductions considérables des émissions de particules, de CO (monoxyde de carbone), d'hydrocarbures, de composés organiques volatils et d'HAPs
- Aucun impact net ou légère augmentation des émissions de NO<sub>x</sub>
- Aucun impact significatif sur l'efficacité des dispositifs de post-traitement.

### Effets sur la santé:

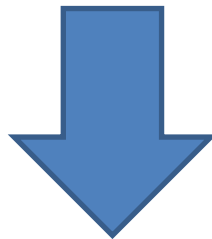
- Mutagénicité : l'extrait de MP des gaz d'échappement de biodiesel est potentiellement moins mutagène que l'extrait de MP des gaz d'échappement de diesel
- Incidents biochimiques liés à l'instabilité génétique comme l'inflammation: biodiesel a un impact similaire ou inférieur au diesel

# Santé au travail: emphase sur la phase particulaire

---

- Pour la prévention, contrôle, évaluation, norme, indicateur, «contaminant», etc.:

**Gaz d'échappement des moteurs diesel**  
*(diesel exhaust)*



**Matière particulaire diesel (MPD) ou particules diesel (PD)**  
*(diesel particulate matter ou DPM)*

# Défis liés à la MPD

---

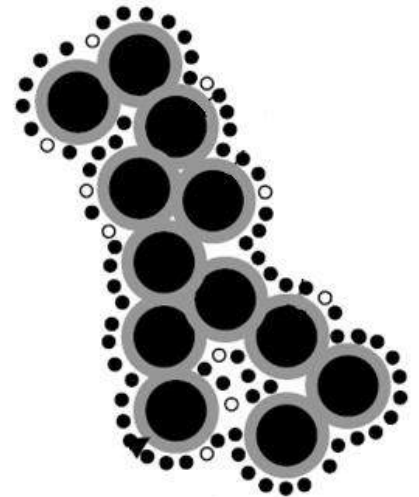
- Mélange complexe
- Particules très petites:
  - vitesse sédimentation très faible
- Milieux travail confinés: les mines
- Prévention: contrôle à la source, moteurs de véhicules diesel
- Autre moyen de contrôle: ventilation



# Valeurs limites d'exposition (VLE)

---

- Tentatives d'indicateur d'exposition pour la MPD:
  - HAP, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>...
- Indicateurs actuels pour la MPD:
  - Poussières combustibles respirables (PCR)
  - Carbone élémentaire (CE)
  - Carbone total (CT), somme CO (carbone organique) et CE



**ATTENTION**

À partir d'ici, l'acronyme CO signifie carbone organique!

# Valeurs limites de l'exposition

Organisme (année)	Province ou pays	Indicateur*	VLE-8h (fraction respirable) (mg/m <sup>3</sup> )
RSSM (2016)	Québec	PCR	0,6
OHSA (2013)	Ontario	CT	0,4 (ou CE x 1,3)
MSHA (2008)	États-Unis	CT	0,16
SUVA (2014)	Suisse	CE	0,1
BMASK (2011)	Autriche	CE	0,3

\*PCR: poussières combustibles respirables CT : carbone total CE: carbone élémentaire

# Changement du RSSM

---

	Avant	Après
VEMP (8h)	0,6 mg/m <sup>3</sup>	0,4 mg/m <sup>3</sup>
Indicateur	PCR (CANMET)	CT (NIOSH 5040)
Principe de la méthode	Gravimétrie	Thermo-optique

Informations tirées de: [http://www.csst.qc.ca/lois\\_reglements\\_normes\\_politiques/Documents/analyse-impact-air-vetement-haute-visibilite.pdf](http://www.csst.qc.ca/lois_reglements_normes_politiques/Documents/analyse-impact-air-vetement-haute-visibilite.pdf)



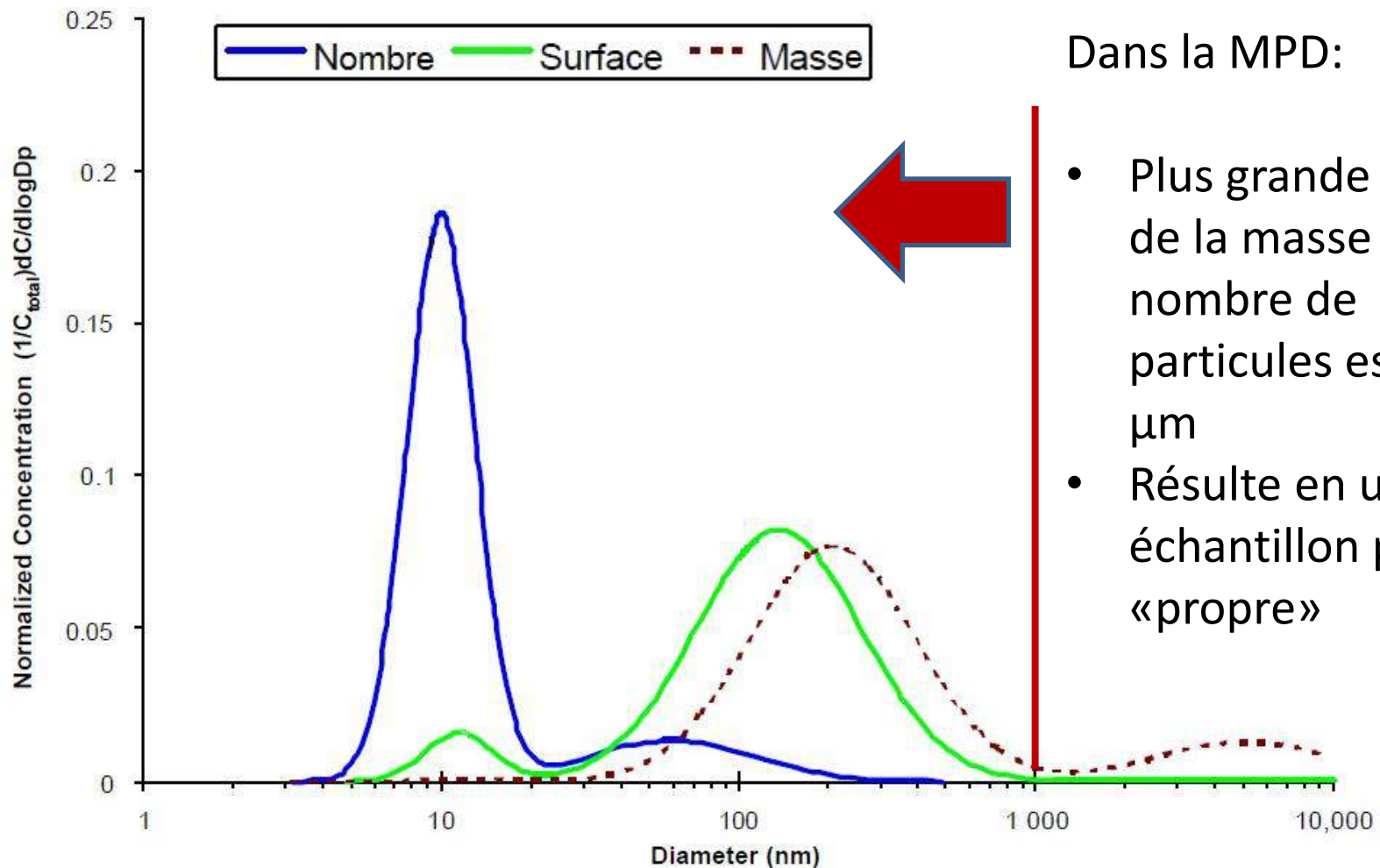
# Méthodes d'évaluation

---

Les deux méthodes suivantes seront présentées en détail:

- Poussières combustibles respirables (CANMET SOP 2703, ou IRSST 384)
- Particules diesel, exprimées en carbone total (NIOSH 5040, ou IRSST 388)

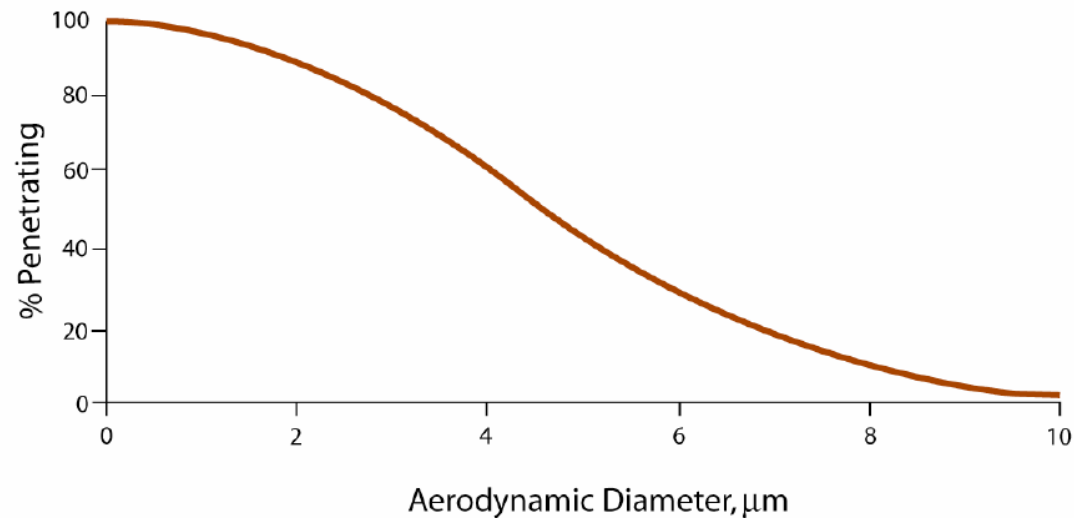
# Prélèvement: toujours en fraction respirable, pour les 2 méthodes



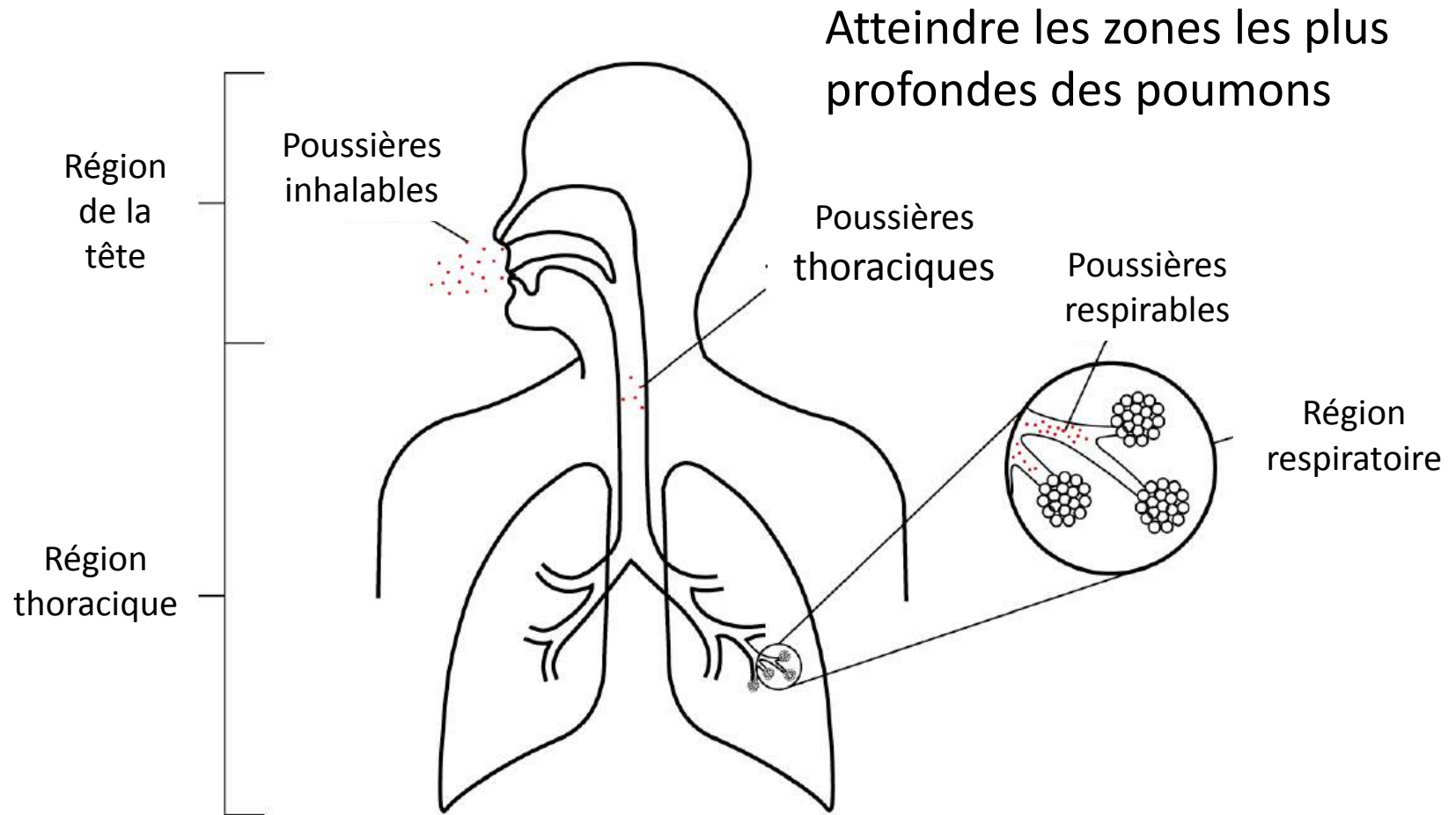
# Fraction respirable- définition

- Définition standardisée (ISO/CEN/ACGIH 1993)
- Basée sur la pénétration dans les voies respiratoires humaines
- Généralement: particules < 10  $\mu\text{m}$

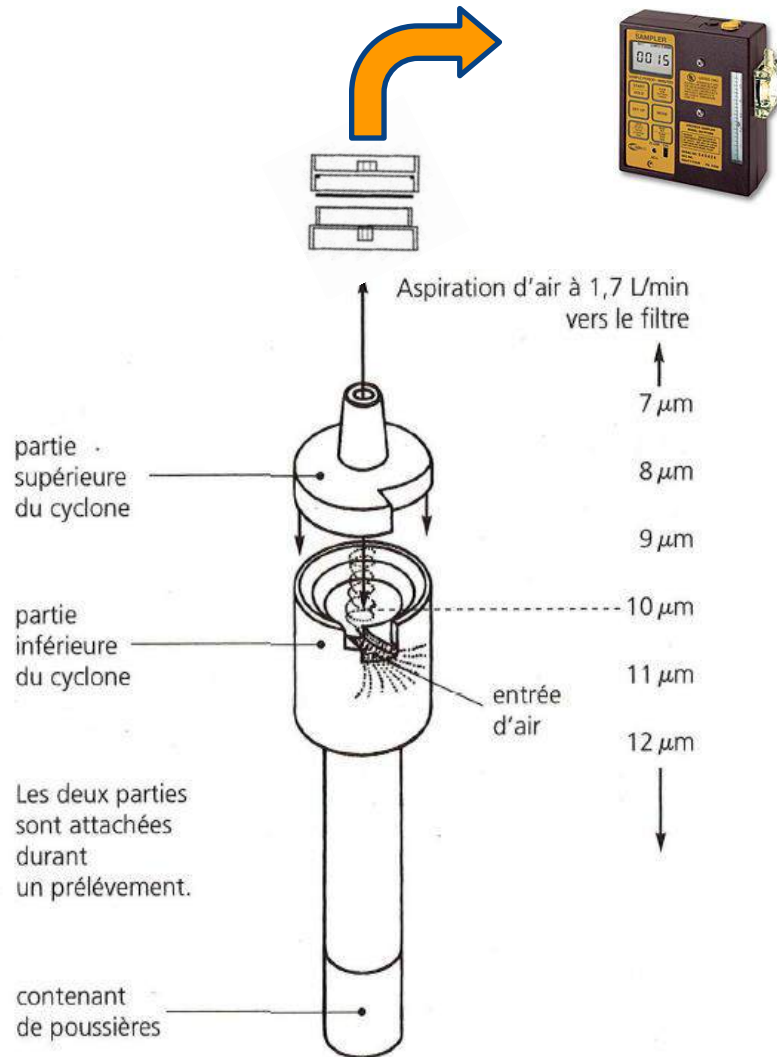
AED, $\mu\text{m}$	% Penetrating
0	100
2	91
4	50
6	17
8	5
10	1



# Fraction respirable - dans le corps humain



# Fraction respirable - cyclone



Le vortex créé permet la séparation, par inertie, des particules en fonction de leur taille :

- Grande taille: projetées sur les parois et recueillies dans le réceptacle du cyclone
- Petite taille: suivent la ligne de courant jusqu'au média collecteur



# Exemple de cyclones

---



Dorr-Oliver (nylon)  
1.7 L/min



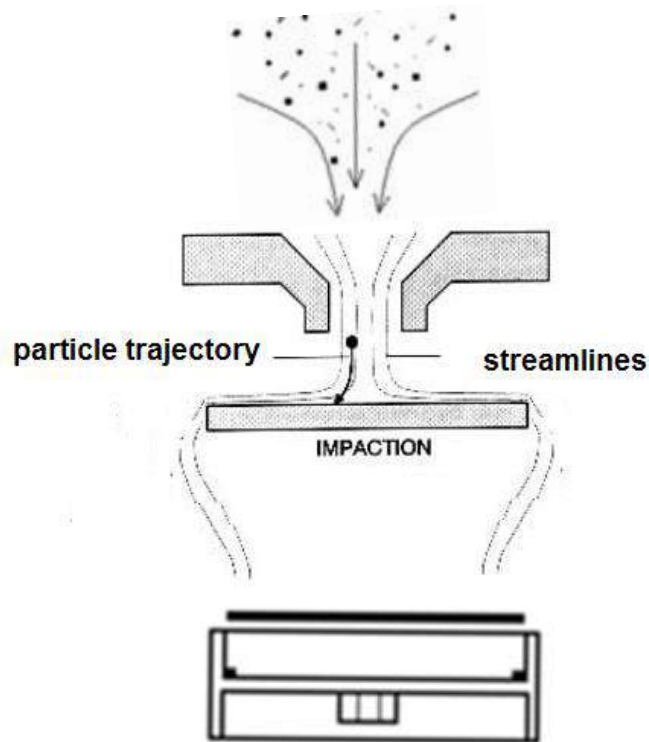
GS-3 cyclone  
2.75 L/min



Cyclone d'aluminium  
2.5 L/min

Disponibles à l'IRSST

# Fraction « respirable » - impacteur



Impacteur: le changement de direction dans la ligne de courant permet, par inertie, la séparation des particules en fonction de leur taille:

- Grosses particules frappent un plateau plat
- Petites particules suivent la ligne de courant jusqu'au média collecteur



# Impacteurs



PM2.5  
3 L/min

Plus adéquat pour la convention de la Particulate matter (PM, de l'EPA).

Exemple: PM2.5 = prélèvement de poussières < 2.5  $\mu\text{m}$



Cassette pour la MPD avec impacteur interne 1.7 – 2 L/min (PM1)

Pour la NIOSH 5040

# Poussières combustibles respirables (PCR)

---

- Prélèvement:
  - Fraction respirable (cyclone)
  - Filtre argent 25 mm 0,8  $\mu\text{m}$  pré-pesé
    - Subit la calcination et agit comme catalyseur pour la combustion des particules.
  - Cassette 3 pièces pour être compatible avec les différents cyclones (adaptateur 25 mm requis)



Cassette 951, 3 pièces, 25 mm, filtre d'argent pré-pesé

# Poussières combustibles respirables (PCR)

- **Analyse:**

- Pesée 1: poussières respirables (pesée 1-pré-pesée)
- Traitement thermique (400°C)
- Pesée 2: PCR (pesée 1 – pesée 2)

- **Performances analytiques:**

Valeur minimale rapportée (VMR) pour Vol. éch. = 720 L	10 µg 0,014 mg/m <sup>3</sup>
Réplicabilité	2 %
Répétabilité	2 %
Justesse moyenne	95 %



Photo IRSST



Photo CANMET

# Exemple rapport PCR



E

Version : 0

Date de réception:

## Rapport d'analyse environnementale

<b>Demandeur:</b>	<b>Établissement:</b>
Québec	
<b>N° de région</b>	<b>N° d'établissement:</b>

### Résultats

Numéro d'échantillon							T
Volume d'échantillonnage (Litres)			1013,62	996,82	987,95	914,47	
Média collecteur			Cassette	Cassette	Cassette	Cassette	Cassette
Date d'analyse							
Substance demandée	N° de méth	VMR (µg)	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	µg
Pous. combustibles respirables	384	<sup>10</sup>	0,04	0,34	0,08	0,11	12
Poussières respirables	384	<sup>10</sup>	0,11	1,8	0,23	0,22	11

# Carbone total (NIOSH 5040)

---

- Prélèvement:
  - Fraction respirable (cyclone)
  - Filtre quartz 25 mm, un deuxième filtre de quartz agit comme support \*
  - Cassette 3 pièces pour être compatible avec les différents cyclones (adaptateur 25 mm requis)



Cassette 952, 3 pièces, 25 mm, filtres de quartz

\* Permet d'éviter les contaminations potentielles provenant du support en cellulose ou plastique en carbone organique

# Carbone total (NIOSH 5040)

- Analyse:

- Portion de 1,5 cm<sup>2</sup> du filtre est découpée
- Traitement thermique avec différents gaz
- Transformation du carbone organique (CO) et élémentaire (CE) en CO<sub>2</sub>
- CO<sub>2</sub> converti en CH<sub>4</sub> pour être dosé par détection par ionisation de flamme



Photo: Sunset laboratories



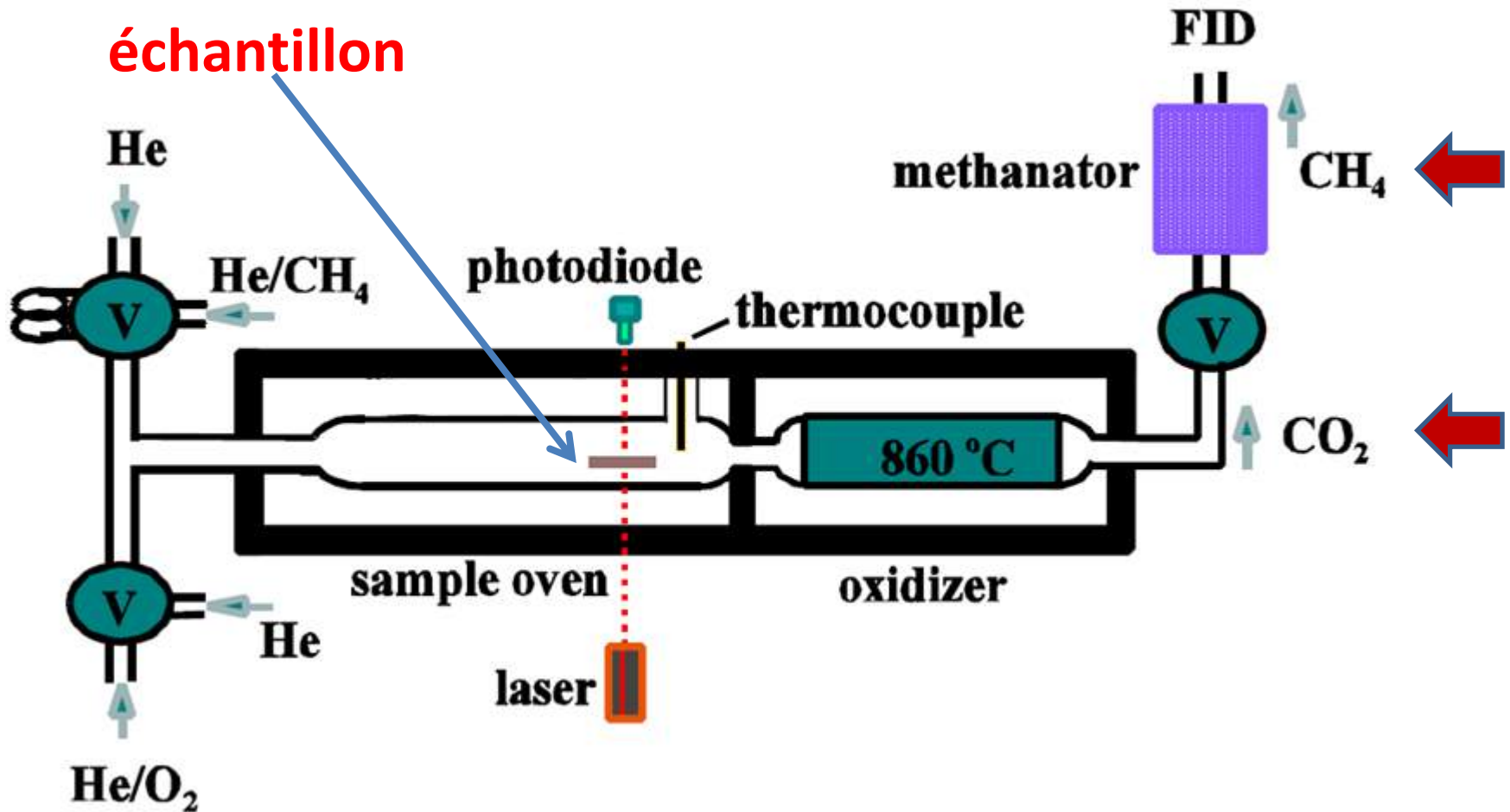
Filtre avant analyse et portion de filtre après analyse

- Résultats:

CO + CE = carbone total (CT)

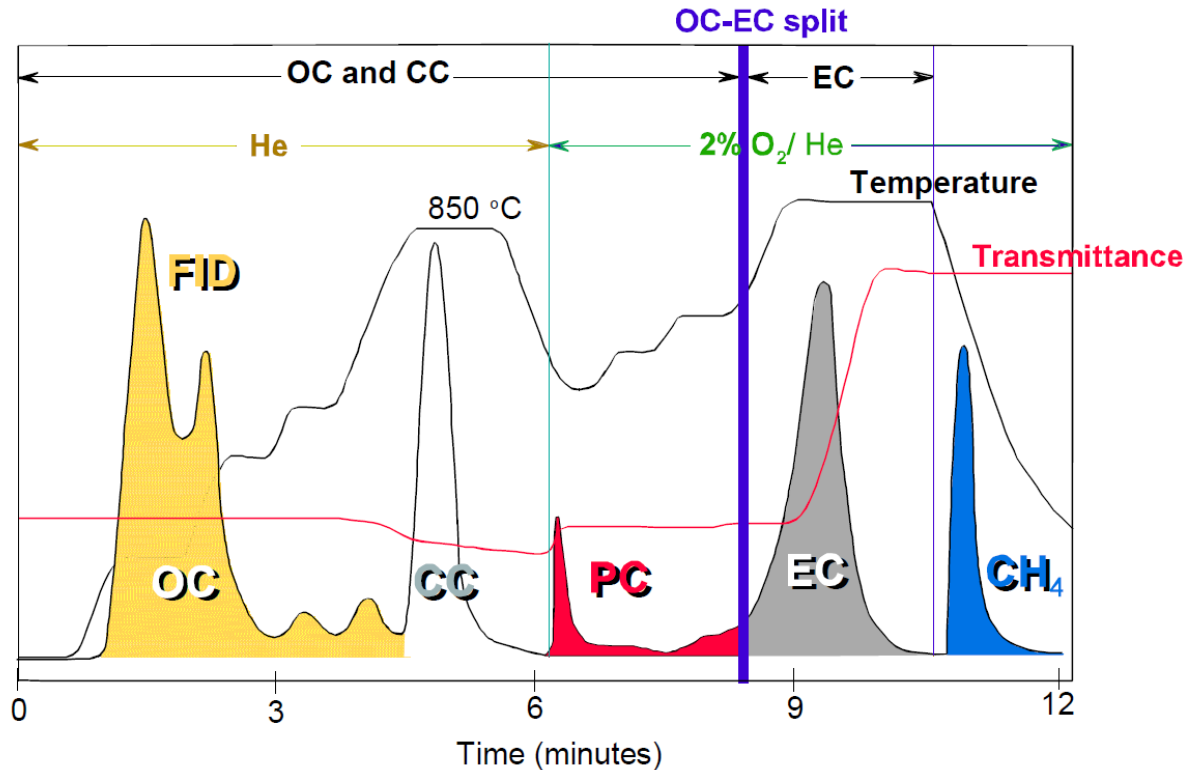


# Schéma analyseur (NIOSH 5040)



Tirée de: NMAM chapter Q. Monitoring of diesel particulate exhaust in the workplace, E. Birch, NIOSH (2003)

# Thermogramme NIOSH 5040

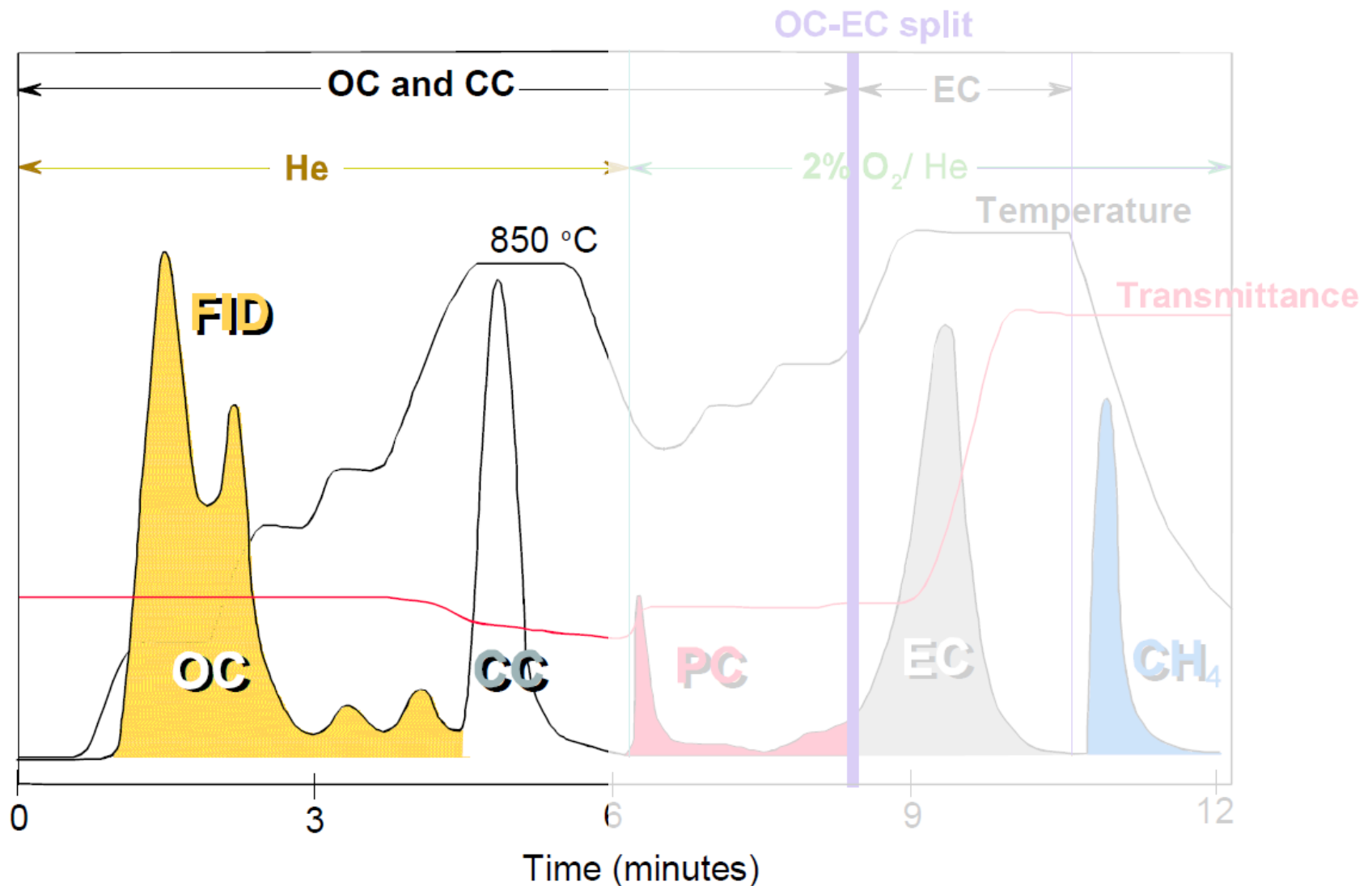


- Surveillance de la transmittance avec un laser
- Méthane
- Permet d'obtenir la quantification, car le carbone de l'échantillon est aussi converti en méthane

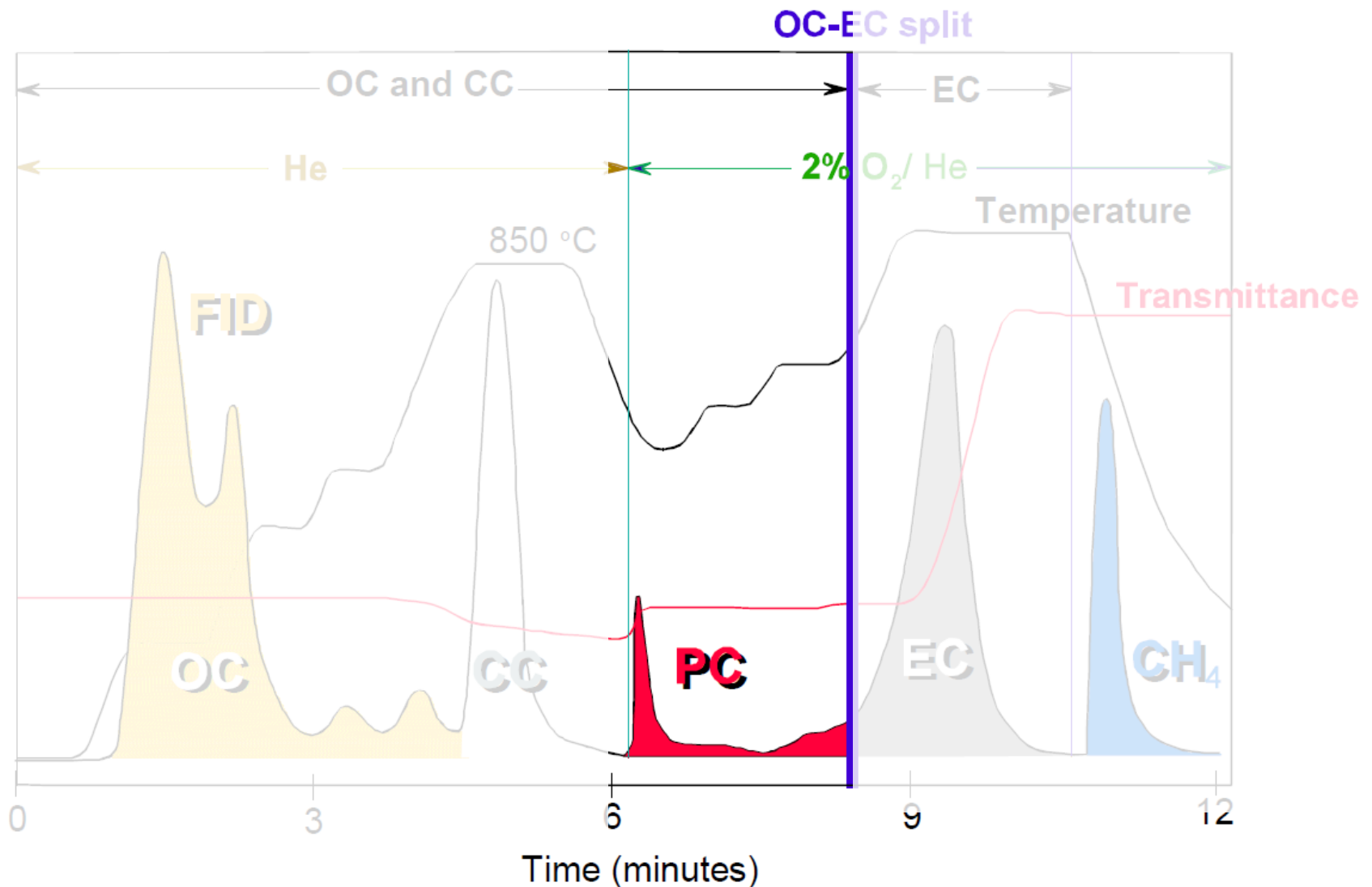
- OC= carbone organique
- CC= carbonates
- PC= carbone pyrolysé = formé à partir de la combustion du CO
- EC= carbone élémentaire
- CH<sub>4</sub> = méthane = standard injecté à la fin de chaque analyse



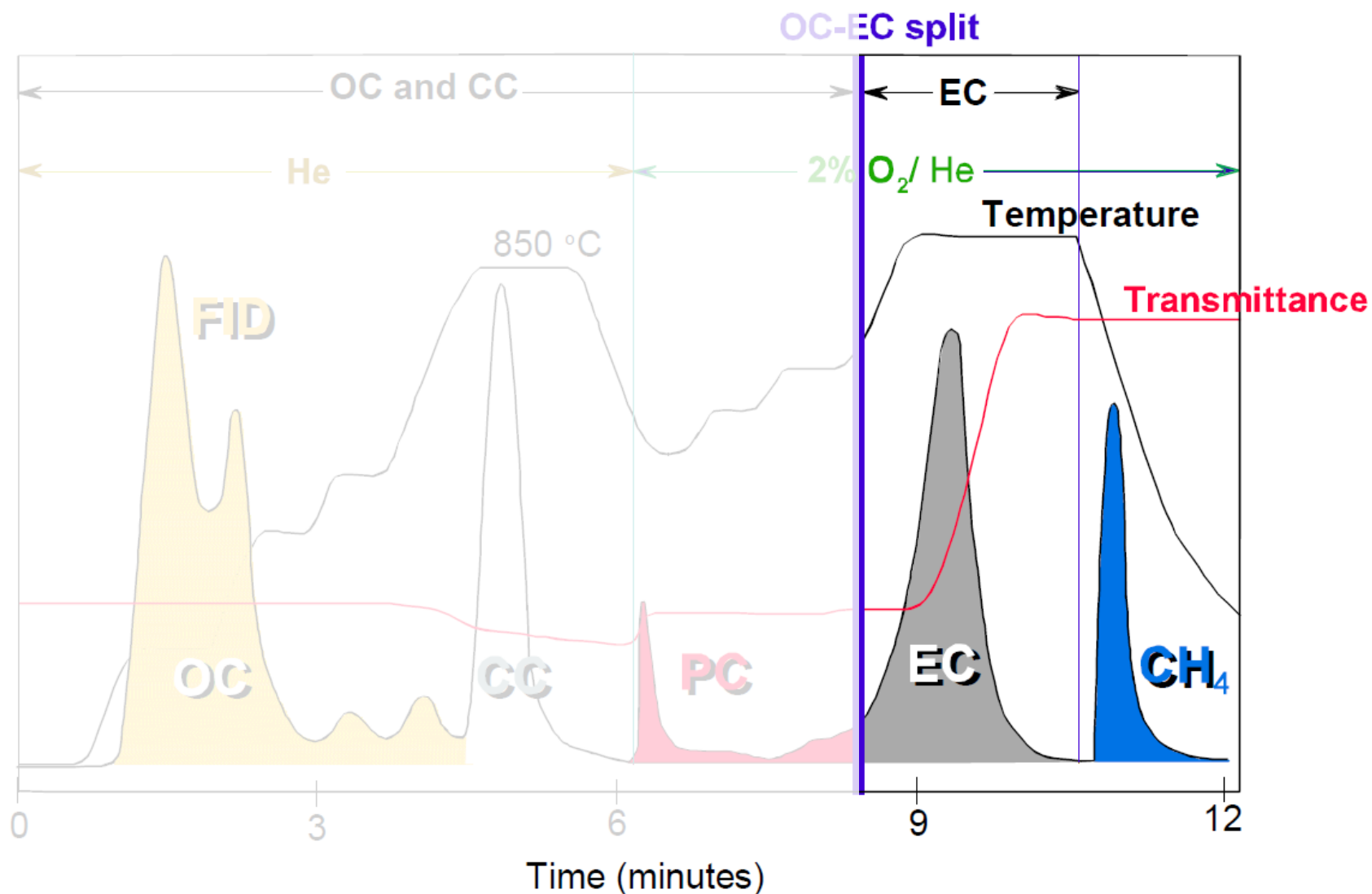
# Carbone organique et carbonates



# Carbone organique (pyrolytique)



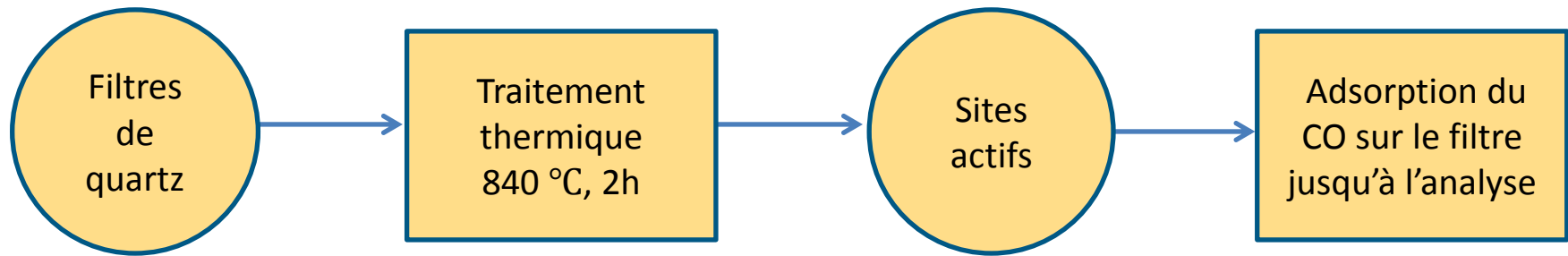
# Carbone élémentaire et étalon méthane



# Pré-traitement des filtres de quartz

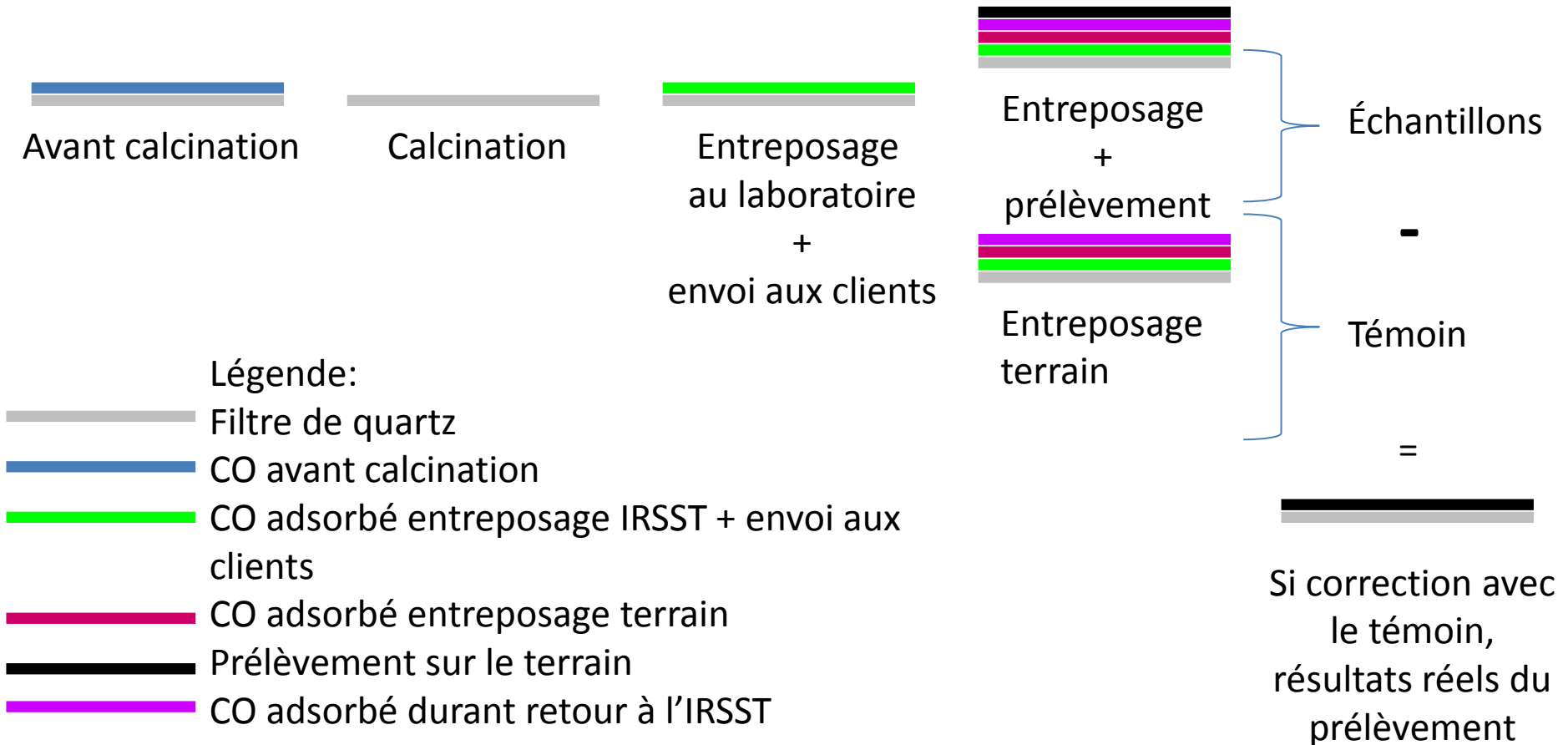
---

- La méthode exige que les filtres montés dans les cassettes doivent préalablement être calcinés à 840°C
  - Avantage: élimine la contamination en carbone organique
  - Désavantage: crée des sites actifs sur le filtre qui adsorberont facilement le carbone organique (comme un dosimètre passif).



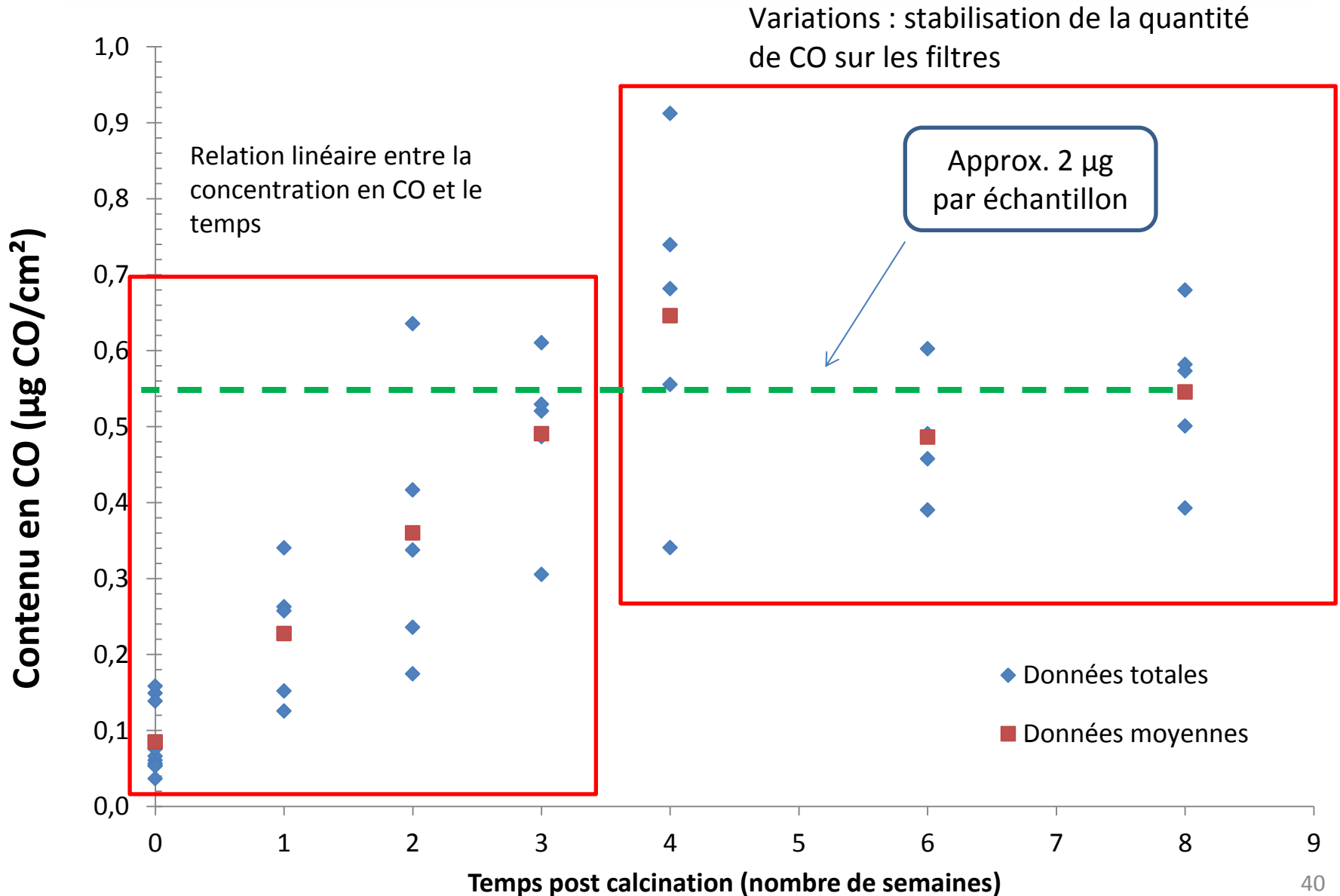
➔ Implique la correction de tous les résultats par le témoin.

# Pré-traitement des filtres de quartz



 **Nécessité du témoin!**

# Adsorption du CO en fonction du temps après le traitement thermique





# Validation de la NIOSH 5040

---

- Deux approches:
  - Échantillons simulés avec sucrose en solution aqueuse (CO)
  - Matériaux de référence de Sunset Laboratory (CO et CE)
- Les performances analytiques obtenues proviennent des deux approches.
- Défi: contamination en carbone organique omniprésente.

# Données validation NIOSH 5040 (IRSST 388)

Aspects validés	CO		CE	
	Conc. (µg/cm <sup>2</sup> )	%	Conc. (µg/cm <sup>2</sup> )	%
Réplicabilité	0,3 (VMR*)	9,8	2	3,5
	5	5,8	4	6,0
	24 - 41	1,4	-	-
Répétabilité	5 - 100	2,8	2-4	4,6
	24	2,8	-	-
	41	2,0	-	-
Justesse	24	99,2	2	87
	41	98,8	4	87

\* VMR : valeur minimum rapportée (pour CO ou CE)

# Domaine d'applicabilité

En fixant les paramètres suivants:

- Échantillonnage 6h à 2L/min, volume prélevé: 0,72 m<sup>3</sup>
- Surface filtre exposée (25 mm) = 3,46 cm<sup>2</sup>
- Partition du CT (source: IRSST R-468 (2006), deux mines, n = 72):



– CO: 43%

– CE: 57%

CE analysé (µg/cm <sup>2</sup> )	CE par échantillon (µg)	CE dans l'air (µg/m <sup>3</sup> )	CO dans l'air (µg/m <sup>3</sup> )	CT dans l'air (µg/m <sup>3</sup> )	% VEMP (400 µg/m <sup>3</sup> en CT)
0,3	1	1	1	3	1
5	17	24	18	42	11
50	173	240	181	422	105
100	346	481	363	843	211

# Exemple rapport IRSST 388 (NIOSH 5040)

					Résultats		
Numéro d'échantillon				T			
Volume d'échantillonnage (Litres)			612,00				
Média collecteur			Cassette	Cassette			
Date d'analyse			2016-04-28	2016-04-28			
Substance demandée	N° de méth.	VMR (µg)	µg/m <sup>3</sup>	µg			
Carbone organique	388	<sup>1</sup>	8	2			
Carbone élémentaire	388	<sup>1</sup>	61	<VMR			
Carbone total	388		<b>69</b>	2			

## Remarques:


Dans le cas où le résultat de carbone total est inférieur à la VMR, la VMR à utiliser pour tout calcul subséquent en lien avec l'échantillon concerné est 2 µg.

En raison des règles d'arrondissement et de chiffres significatifs, il est possible que le résultat du carbone total ne corresponde pas exactement à la somme des résultats du carbone organique et du carbone élémentaire.

Les résultats actuels du témoin sont reportés. Les résultats des échantillons ont été corrigés par les résultats du témoin.

# Interférences potentielles

---

- Substance particulaire collectée (autre que la MPD) qui fournit signal en CO ou en CE
  - MPD générée  $< 1 \mu\text{m}$  de diamètre, utiliser cyclone = permet d'éliminer la collection de particules  $>$  fraction respirable.
-  CO source autre que diesel (cigarette, brouillards d'huile)

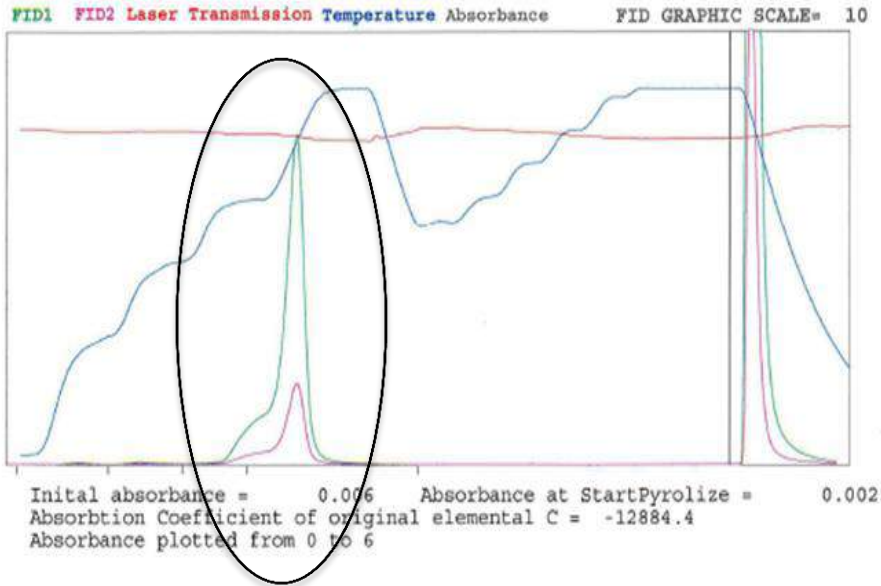
# Interférences potentielles- carbonates

---

- Si géologie + procédés du milieu de travail favorisent la présence de fines particules de carbonates, le mentionner lors de la demande d'analyse
- Méthodes de correction disponibles

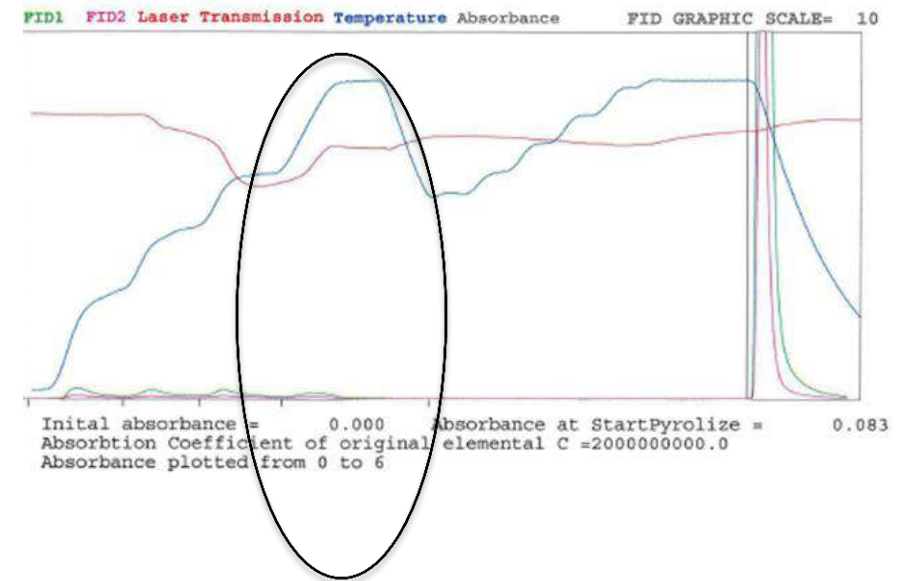
# Le cas des carbonates

Analyse de carbonate de calcium



Avant vapeurs d'acide  
chlorhydrique concentré

Solution pour l'interférence  
des carbonates?



Après vapeurs d'acide  
chlorhydrique concentré

Vapeurs d'acide  
chlorhydrique  
concentré!



# Avantages et inconvénients

	Avantages	Inconvénients
<b>PCR</b>	Simple	Spécificité (méthode gravimétrique)
	Robuste	Autres sources de PCR comme brouillards d'huile, fumée de cigarettes mènent à surestimation du résultat
	Peu coûteuse	Moins sensible (VMR à 10 µg)
<b>NIOSH 5040</b>	Plus sensible (VMR à 1 µg)	Autres sources CO (brouillards d'huile, fumée de cigarettes), surestimation quantité MPD
	Plus spécifique (analyse chimique)	Productivité analytique plus faible (instrument non-automatisé)
	Carbones organique ET élémentaire fournis = plus d'information	



# Conclusions

- Gaz échappement moteurs diesel- cancérogènes pour l'homme (Groupe 1)

En hygiène du travail, la matière particulaire diesel est évaluée:

- Mélange complexe, requiert un indicateur

- Indicateurs actuels:

- Poussières combustibles respirables (PCR)
- Carbone élémentaire (CE)
- Carbone total (CT)

} Disponibles à l'IRSST

Au Québec, changement de norme à venir, PCR à CT (selon NIOSH 5040)

- Particularités de la méthode NIOSH 5040 (IRSST 388):
  - Méthode plus **sensible**
  - Fourni plus d'information: **carbones organique et élémentaire**
  - Implique une **correction par le témoin**

# Projets futurs

---

- Cassette 37 mm
- Collaboration entre l'IRSST et équipe du professeur M. Debia (UdM) pour le projet: «Qualité de l'air dans les mines ultraprofondes : contrôle des émanations de moteur diesel» (en cours)

# Questions?

---



# Remerciements

---

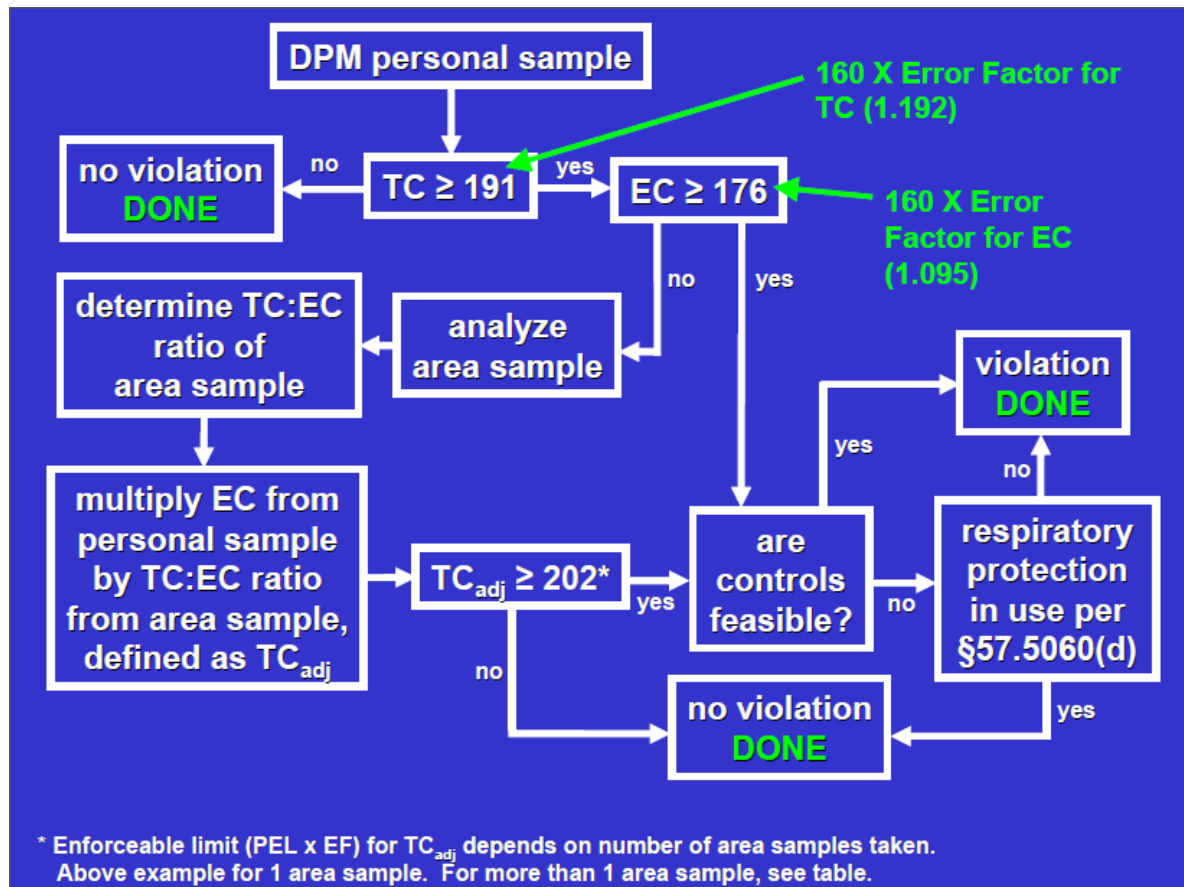
- Marie-Claude Barrette, IRSST
- Lucie René, IRSST
- Lucile Richard, IRSST
- Guillaume Blanchet-Chouinard, stagiaire U.Laval

# Références

---

- Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC), Diesel engine exhaust carcinogenic, press release No 213.  
[www.etui.org/fr/content/download/6392/60626/file/IARC+press+release.pdf](http://www.etui.org/fr/content/download/6392/60626/file/IARC+press+release.pdf)
- Gouvernement du Québec, Règlement sur la santé et la sécurité du travail dans les mines. chapitre S-2.1, r. 14, article 102, 2013. Éditeur officiel du Québec.
- Laboratoire des mines et des sciences minérales (LMSM-CANMET), Analyse de poussières respirables (SOP-T 2703), version 13, 2013.
- NIOSH, Diesel particulate matter (as Elemental Carbon), Manual of Analytical methods (NMAM), 5040, 4th edition, 2003. [www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5040.pdf](http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5040.pdf)
- Roberge, Brigitte; Grenier, Michel; Gravel, Rodrigue; Petitjean-Roget, Thierry. Comparaison de deux indices d'exposition à la matière particulaire de diesel. Études et recherches / Rapport R-468, Montréal, IRSST, 2006.
- Grenier, Michel; Gangal, Mahe; Goyer, Nicole; McGinn, Sean; Penney, Jennifer; Vergunst, John. Mesure de la matière particulaire diesel dans les mines. Guides et outils techniques et de sensibilisation/ Fiche technique RF-287, Montréal, IRSST, 2001.

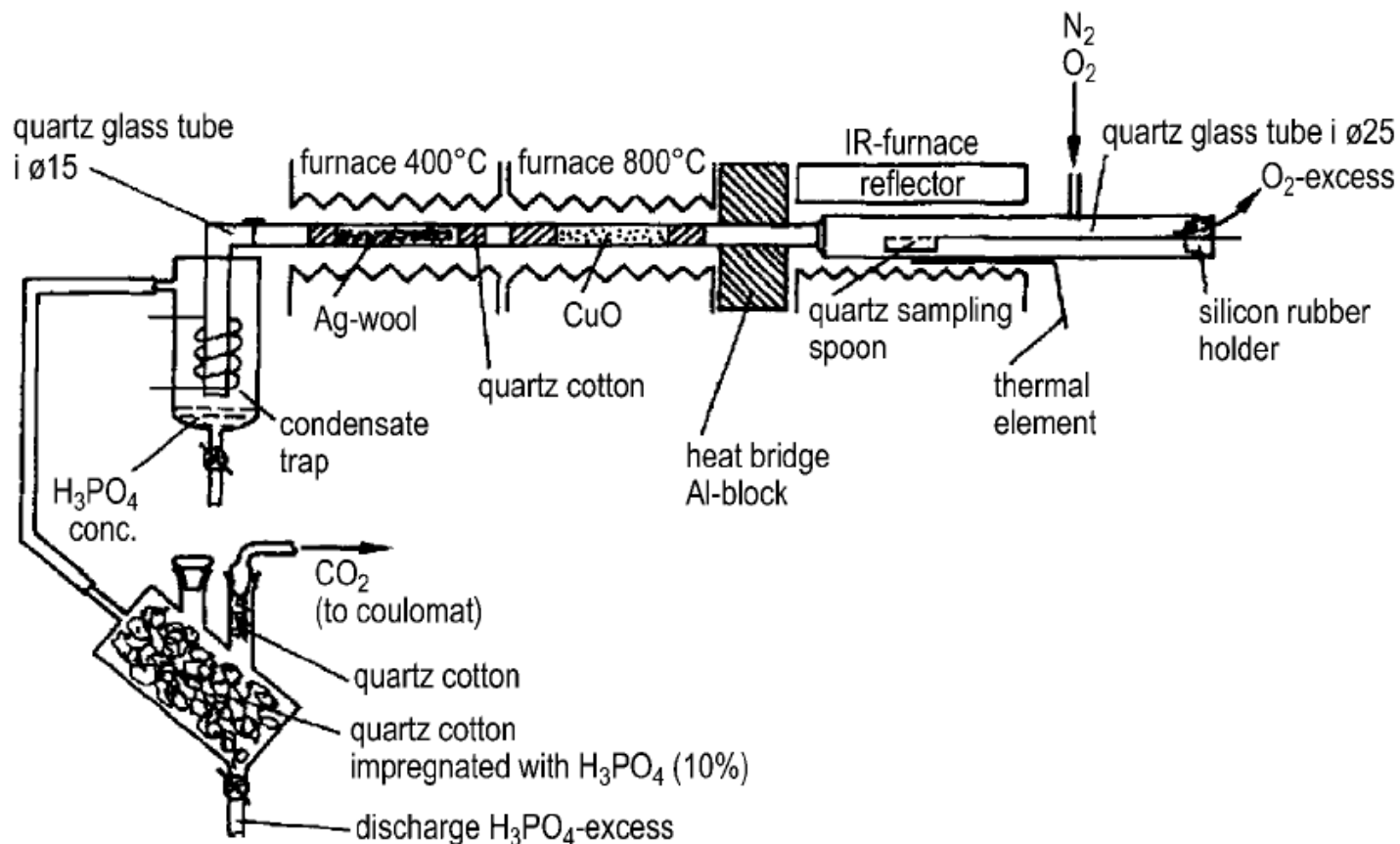
# Schéma décisionnel- VLE MSHA (0,16 mg CT/ m<sup>3</sup>)



Tirée de : <http://arlweb.msha.gov/01-995/2009Docs/DPMOverview.pdf>



# CO et CE-Europe (IFA et INRS)



Tirée de : The MAK-Collection Part III: Air Monitoring Methods, Vol. 10. DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft, 2007

# CO et CE- Royaume-Uni

---

- Méthode HSL :
  - Similaire à NIOSH 5040 mais avec IR au lieu de la détection par ionisation de flamme ( $\text{CO}_2$  au lieu de  $\text{CH}_4$ )
- Alternative HSL publiée en 2013:
  - Non-destructive: mesure de l'intensité du noir sur le filtre, qui serait fonction de la quantité de CE.



# Autre méthode: lecture directe ?

---

- Airtec™ Diesel Particulate Monitor
- Mis au point par NIOSH en 2007
- Transmittance laser
- Noll & Janisko (2013) Evaluation of a Wearable Monitor for Measuring Real-Time Diesel Particulate Matter Concentrations in Several Underground Mines, Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 10:12, 716-722
- Biais de  $\pm 20\%$  p/r à NIOSH 5040 (bon !)
- Essais UdM:
  - Résultats préliminaires: pas concluants, car niveaux trop faibles
  - Autres résultats à venir grâce au projet en cours dans les mines (Debia et coll.)



Tirée de:  
<http://www.flir.com/instruments/display/?id=57067>