

anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



Connaître, évaluer, protéger

Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel

Évaluation
des méthodes de mesure
de 27 substances listées
par la directive européenne
(UE) 2017/164

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

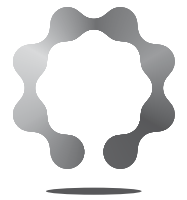
Avril 2018

Édition scientifique



anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



Connaître, évaluer, protéger

Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel

Évaluation
des méthodes de mesure
de 27 substances listées
par la directive européenne
(UE) 2017/164

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Avril 2018

Édition scientifique

Le directeur général

Maisons-Alfort, le 13 avril 2018

AVIS

de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

relatif à l'évaluation des méthodes de mesure de 27 substances listées en annexe de la directive (UE) n° 2017/164 de la Commission du 31 janvier 2017

L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.

L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.

Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part à l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.

Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du code de la santé publique).

Ses avis sont publiés sur son site internet.

L'Anses est mandatée par le ministère chargé du travail pour réaliser une évaluation des méthodes de mesure disponibles pour les substances listées dans les directives européennes, afin de permettre la transposition des valeurs limites d'exposition professionnelle indicatives européennes dans le droit national.

L'Anses a ainsi intégré depuis 2015 dans son programme de travail les travaux d'expertise métrologique pour les substances amenées à figurer dans la directive (UE) n°2017/164 de la Commission du 31 janvier 2017.

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

La Commission européenne fixe des valeurs limites indicatives européennes d'exposition professionnelle (VLEP). Elle est assistée pour accomplir cette tâche par un comité scientifique d'experts européens (le SCOEL) qui émet des recommandations scientifiques pour des VLEP.

Ces recommandations indiquent les seuils d'exposition en dessous desquels, en général, les substances concernées ne devraient avoir aucun effet nuisible après une exposition de courte durée (pour la valeur limite court terme) ou une exposition quotidienne durant toute une vie professionnelle (pour la valeur limite 8 heures).

Pour toutes les valeurs limites européennes indicatives, les États-Membres sont tenus de fixer une valeur limite d'exposition professionnelle nationale en tenant compte de la valeur limite communautaire mais peuvent déterminer son caractère conformément à la législation et à la pratique nationales.

Dans la mesure où il existe des recommandations du Scoel pour l'ensemble des substances de la directive, une réévaluation des effets sanitaires de ces substances n'est pas effectuée par l'Anses lorsque des directives européennes fixant des VLEP sont publiées. L'Anses est saisie par le ministère chargé du travail pour effectuer une évaluation approfondie des méthodes de mesure disponibles afin qu'il puisse disposer de l'ensemble des éléments nécessaires pour fixer la nature contraignante ou indicative de la valeur limite dans le droit national.

La directive (UE) 2017/164 de la Commission du 31 janvier 2017 établit une quatrième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle pour 31 substances¹.

Parmi les 31 substances figurant dans la directive (UE) 2017/164, 4 ont fait l'objet d'une expertise antérieure par l'Anses pour élaborer des VLEP et recommander des méthodes de mesure associées à ces recommandations de VLEP. Il s'agit de l'acide acétique (ANSES, 2014), du chlorure de méthylène (Afsset, 2009), du tétrachloroéthylène (ANSES, 2010) et du monoxyde de carbone (ANSES, 2011). Aussi, une réévaluation des méthodes de mesures de ces substances n'a pas été réalisée dans le cadre de la présente expertise, puisque déjà disponible.

Parmi les 27 autres substances, la plupart disposent de VLEP françaises soit réglementaires contraignantes fixées par décret, réglementaires indicatives fixées par arrêté, ou indicatives non-réglementaires fixées par circulaire. Lorsque ces VLEP françaises étaient inférieures aux valeurs établies dans la directive ou de nature différente (VLEP-8h au lieu de VLCT-15min ou inversement), le ministère chargé du travail a précisé le choix des VLEP à retenir pour pouvoir effectuer l'évaluation des méthodes de mesure.

2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

L'expertise relève du domaine de compétences des comités d'experts spécialisés (CES) « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel » (CES VLEP – mandature 2014-2017) et « Valeurs sanitaires de référence » (CES VSR, mandature 2017-2020). L'Anses a confié l'expertise au groupe de travail « Métrologie » (mandature 2014-2017).

Les travaux ont été présentés aux CES tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques entre le 14/10/2014 et le 03/07/2017.

Le présent avis se fonde, pour les aspects scientifiques, sur le rapport intitulé « Expertise collective sur l'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail de 27 substances listées par la directive européenne (UE) 2017/164 » (mars 2018).

Ce rapport d'expertise final a été établi à partir des rapports d'évaluation des méthodes de mesures élaborés individuellement par substance par le GT « métrologie ».

Chaque rapport d'évaluation des méthodes de mesures a été soumis au CES VLEP qui l'a commenté et validé. Le détail de l'adoption de chaque rapport d'évaluation des méthodes de mesure est présenté dans le tableau ci-après :

¹ Directive (UE) 2017/164 de la Commission du 31 janvier 2017 établissant une quatrième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et portant modification des directives de la Commission 91/322/CEE, 2000/39/CE et 2009/161/UE.

Tableau 1 : Dates d'adoption des rapports d'évaluation des méthodes de mesure par substance

Substance		Date d'adoption	
Nom	N° CAS	Par le GT	Par le CES VLEP
Chlorure de vinylidène	75-35-4	08/09/2015	12/10/2015
Dioxyde de soufre	7446-09-5	05/11/2015	14/12/2015
Manganèse et composés inorganiques	7439-96-5	12/04/2016	10/05/2016
Acroléine	107-02-8	11/04/2016	05/07/2016
Amitrole	61-82-5	11/04/2016	05/07/2016
Nitroéthane	79-24-3	07/06/2016	05/07/2016
Orthosilicate de tétraéthyle	78-10-4	07/06/2016	11/10/2016
Diphényléther	101-84-8	11/04/2016	11/10/2016
Hydruure de lithium	7580-67-8	12/09/2016 et 08/11/2016	11/10/2016
Trinitrate de glycérol	55-63-0	12/09/2016	01/10/2016
Oxyde et dihydroxyde de calcium (CaO et Ca(OH) ₂)	1305-78-8 ; 1305-62-0	01/12/2016	13/12/2016
But-2-yne-1,4-diol	110-65-6	01/12/2016	13/12/2016
Tétrachlorure de carbone	56-23-5	01/12/2016	12/12/2016
Formiate de méthyle	107-31-3	01/12/2016	12/12/2016
Acétate d'éthyle	141-78-6	8/11/2016	12/12/2016
2-éthylhexan-1-ol	104-76-7	17/01/2017	13/03/2017
Bisphénol A	80-05-7	17/01/2017	13/03/2017
Diacétyl	431-03-8	01/12/2016	13/03/2017
Terphényles hydrogénés	61788-32-7	09/03/2017	16/05/2017
1,4-dichlorobenzène	106-46-7	25/04/2017	16/05/2017
Acide acrylique	79-10-7	16/06/2017	03/07/2017
Monoxyde d'azote	10102-43-9	16/06/2017	03/07/2017
Dioxyde d'azote	10102-44-0	16/06/2017	03/07/2017
Cyanures : HCN, KCN, NaCN	74-90-8, 151-50-8, 143-33-9	16/06/2017	03/07/2017

Le rapport d'expertise final ainsi que la synthèse et les conclusions de l'expertise collective ont été adoptés par le CES VLEP (mandature 2014 - 2017) le 3 juillet 2017. Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 10/11/2017 au 10/01/2018. Les personnes ou

organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe du rapport d'expertise collective. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le CES VSR qui a adopté la version finalisée du rapport accompagné d'une note d'expertise collective le 09/03/2018.

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site internet de l'Anses (www.anses.fr).

Description de la méthode scientifique

Chaque rapport d'évaluation présente les différents protocoles de mesure de la substance concernée dans l'air des lieux de travail recensés et regroupés en fonction des méthodes mises en œuvre.

Ces dernières ont ensuite été évaluées et classées au regard des exigences de performances indiquées notamment dans la norme NF EN 482 : « Atmosphère des lieux de travail – Exigences générales concernant les performances des modes opératoires de mesurage des agents chimiques » et des critères de décision détaillés dans le rapport méthodologie (Anses, 2017).

Le classement de ces méthodes est réalisé de la manière suivante :

- catégorie 1A : la méthode est reconnue et validée (l'ensemble des critères de performance de la norme NF EN 482 sont satisfaits) ;
- catégorie 1B : la méthode est partiellement validée (les critères essentiels de performance de la norme NF EN 482 sont satisfaits) ;
- catégorie 2 : la méthode est indicative (des critères essentiels de validation ne sont pas suffisamment explicités) ;
- catégorie 3 : la méthode n'est pas recommandée (des critères essentiels de validation sont absents ou inappropriés).

Une étude comparative et détaillée des méthodes classées en catégorie 1A, 1B et 2 est réalisée au regard des différentes données de validation et de la faisabilité technique, de manière à recommander la ou les méthodes les plus appropriées pour la mesure des concentrations aux fins de comparaison aux VLEP.

3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU CES

■ Conclusion du CES

L'évaluation des méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail pour les 27 substances à expertiser figurant dans la directive 2017/164/UE au regard des valeurs établies par cette dernière indique que :

- Aucune substance ne dispose d'une méthode de mesure classée en catégorie 1A ;
- 13 substances disposent d'une méthode de mesure classée en catégorie 1B au regard d'au moins un type de VLEP ; il s'agit du chlorure de vinylidène, de l'orthosilicate de tétraéthyle, du trinitrate de glycérol, du tétrachlorure de carbone, du 1,4 dichlorobenzène, de l'acétate d'éthyle, du dioxyde de soufre, du manganèse, de l'acide acrylique, du diacétyl, du nitroéthane, du bisphénol A, du cyanure d'hydrogène ;
- 6 substances disposent d'une méthode de mesure classée en catégorie 2 au regard d'au moins un type de VLEP ; il s'agit du 2-éthylhexan-1-ol, de l'hydruure de lithium, du monoxyde d'azote, du dioxyde d'azote, de l'oxyde de calcium et du dihydroxyde de calcium ;

- 8 substances ne disposent pas de méthode de mesure validée ou indicative permettant le suivi des VLEP ou bien les données disponibles étaient insuffisantes pour évaluer les méthodes de mesures ; il s'agit de l'acroléine, de l'amtrole², du diphényléther, du formiate de méthyle³, des terphényles hydrogénés, du but-2-yne-1,4-diol, du cyanure de potassium et du cyanure de sodium.

Trois tableaux synthétiques en annexe de cette synthèse présentent pour l'ensemble des 27 substances une synthèse des méthodes de mesure recommandées en fonction de leur classement.

■ Recommandations du CES

L'évaluation des méthodes de mesure disponibles a conduit le CES à émettre des recommandations pour les substances :

- **Pour lesquelles il n'existe pas de méthode adaptée au suivi des VLEP de la 4ème directive : acroléine, amtrole, formiate de méthyle, diphényléther, terphényles hydrogénés, but-2-yne-1,4-diol, cyanure de potassium, cyanure de sodium**

Dans la mesure où il n'existe pas de méthode de mesure adaptée au suivi de la VLEP-8h et de la VLCT-15min pour ces 8 substances, il est recommandé de développer et valider une méthode de mesure.

Pour l'acroléine, des méthodes alternatives sont décrites dans la littérature et correspondent à des pistes qui mériteraient d'être approfondies afin d'acquérir l'ensemble des données de validation requises.

Pour le diphényléther, les méthodes identifiées ne se rapportent qu'à la mesure de la phase gazeuse du polluant et présentent des lacunes dans leurs données de validation ayant conduit à un classement en catégorie 3 au regard de l'évaluation du risque d'exposition aux seules vapeurs du diphényléther. Toutefois, au regard de la pression de vapeur du diphényléther, il conviendrait de valider une méthode de mesure permettant de prélever conjointement les phases particulaire et vapeur de la substance respectant les exigences de la norme NF EN 13936.

Pour le cyanure de potassium et le cyanure de sodium, une seule méthode présente des données de validation pour le mesurage des sels de cyanure, mais la fraction conventionnelle collectée par le dispositif de prélèvement n'est pas connue. Deux autres méthodes, développées pour la mesure du cyanure d'hydrogène, précisent qu'il est possible d'analyser les cyanures particulaires en analysant les filtres en fibre de quartz contenus dans le support de prélèvement mais n'ont fait l'objet d'aucune validation. Il conviendrait de développer et valider une méthode permettant de prélever et analyser les cyanures particulaires.

Pour les terphényles hydrogénés et le but-2-yne-1,4-diol, aucune méthode de mesure n'a été recensée.

- **Pour lesquelles il n'existe pas de méthode adaptée à la mesure de la phase mixte : trinitrate de glycérol, 2-éthylhexan-1-ol, diphényléther**

Afin de choisir la méthode la plus appropriée, il convient au préalable de s'assurer si le composé est constitué d'une phase particulaire, d'une phase gazeuse ou d'un mélange de phases particulaire et vapeur (phase mixte). La norme NF EN 13936 sur la mesure de mélange de particules en suspension et vapeur définit les exigences et les méthodes d'essais à suivre pour évaluer ces méthodes de mesure. Elle oriente sur le choix d'un dispositif unique ou combiné au regard de la pression de vapeur et d'un test de distribution de l'échantillon entre les 2 phases.

² Données insuffisantes pour effectuer l'évaluation.

³ Données insuffisantes pour effectuer l'évaluation.

En l'absence de données de distribution et pour des pressions de vapeur inférieures à 100 Pa, la norme oriente sur l'emploi *a priori* d'un système en série afin de prendre en compte la phase mixte.

Les 3 substances listées disposent d'une pression de vapeur inférieure à 100 Pa. Il conviendrait donc de développer une méthode de mesure permettant de prélever conjointement les phases particulaire et vapeur de ces substances respectant les exigences de la norme NF EN 13936.

- **Pour lesquelles il n'existe pas de méthode adaptée au suivi de la VLCT-1min recommandée par la directive 2017/164 : acide acrylique**

Il est recommandé de développer et valider une méthode de mesure en continu de la concentration en acide acrylique.

4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail endosse les conclusions et recommandations du CES « Valeurs sanitaires de référence ».

Dr Roger Genet

MOTS-CLÉS

Directive (UE) 2017/164, manganèse, trinitrate de glycérol, nitroglycérine, tétrachlorure de carbone, tétrachlorométhane, amitrole, aminotriazole, cyanure d'hydrogène, acide cyanhydrique, cyanure de potassium, cyanure de sodium, 1,1-dichloroéthène, chlorure de vinylidène, orthosilicate de tétraéthyle, silicate d'éthyle, acide acrylique, nitroéthane, bisphénol A, BPA, diphényléther, éther diphenylique, phénoxybenzène, 2-éthylhexan-1-ol, alcool 2-éthylhexylique, 1,4-dichlorobenzène, p-dichlorobenzène, acroléine, acryaldéhyde, formiate de méthyle, méthanoate de méthyle, But-2-yne-1,4-diol, butynediol, acétate d'éthyle, éthanoate d'éthyle, diacétyle, butanedione, oxyde de calcium, chaux vive, dihydroxyde de calcium, chaux éteinte, chaux hydratée, dioxyde de soufre, hydruure de lithium, monoxyde d'azote, dioxyde d'azote, terphényles hydrogénés, air des lieux de travail, VLEP, valeurs limites, métrologie, méthodes de mesure, lieux de travail, exposition professionnelle.

Directive (UE) 2017/164, manganese, glycerol trinitrate, nitroglycerine, carbon tetrachloride, tetrachloromethane, amitrol, aminotriazole, Hydrogen cyanide, cyanhydric acid, potassium cyanide, sodium cyanide, 1,1-dichloroethene, vinylidene chloride, tetraethyl orthosilicate, ethyl silicate, acrylic acid, nitroethane, bisphenol A, BPA, diphenyl ether, phenoxybenzene, 2-ethylhexan-1-ol ; 2-ethylhexyl alcohol, 1,4-dichlorobenzene ; p-dichlorobenzene, acrolein, acryldehyde, methyl formate, methyl methanoate, 2-butyne, 1,4-diol, butynediol, ethyl acetate, ethyle ethanoate, diacetyl, butanedione, calcium oxide, quick lime, calcium dihydroxide, slaked lime, hydrated lime, sulphur dioxide, lithium hydride, nitrogen monoxide, nitrogen dioxide, hydrogenated terphenyls, workplace air, OEL, limit values, metrology, measurement methods, workplace, occupational exposure.

ANNEXE : SYNTHÈSE DES MÉTHODES DE MESURE RECOMMANDÉES

Parmi les 27 substances étudiées, la plupart disposent de VLEP françaises soit réglementaires contraignantes fixées par décret, réglementaires indicatives fixées par arrêté, ou indicatives fixées par circulaire. Lorsque ces VLEP françaises étaient inférieures aux valeurs établies dans la directive ou de nature différentes (VLEP-8h au lieu de VLCT-15min ou inversement), le ministère chargé du travail a été sollicité pour statuer sur le choix des VLEP à retenir pour pouvoir effectuer l'évaluation des méthodes de mesure. Lorsque l'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP actuellement existantes en France plutôt qu'au regard des VLEP établies par la directive 2017/164, la ou les VLEP prises en référence pour l'évaluation sont mentionnées dans les tableaux suivants.

Les trois tableaux suivants présentent la synthèse des méthodes de mesure recommandées en fonction de leur classement.

Tableau 2 : Substances disposant d'une méthode de mesure classée en catégorie 1B pour au moins une VLEP

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie		
substance	n° CAS			Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
				VLEP-8 h	VLCT-15min	
Manganèse	7439-96-5	Prélèvement actif de la fraction inhalable ou alvéolaire – minéralisation en milieu acide – Analyse par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP – AES)	NF ISO 15202-1 NF ISO 15202-2 NF ISO 15202-3, NIOSH 7300 NIOSH 7301 NIOSH 7302 NIOSH 7303 NIOSH 7304 NIOSH 7306 INRS MétroPol 003 OSHA ID125 G	1B (inhalable) 1B (alvéolaire)	NA	NA
		Prélèvement actif de la fraction inhalable ou alvéolaire – minéralisation en milieu acide – Analyse par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NF ISO 30011 IRSST MA 362	1B (inhalable) 1B (alvéolaire)	NA	NA
Trinitrate de glycérol	55-63-0	Prélèvement sur support contenant un adsorbant Désorption solvant + ultrasons Analyse HPLC – UV	DFG method 1 IFA 7560 OSHA 43	1B <i>uniquement pour la mesure de la phase vapeur (cat 3 pour phase mixte – non recommandée)</i>	1B <i>uniquement pour la mesure de la phase vapeur (cat 3 pour phase mixte – non recommandée)</i>	1B <i>uniquement pour la mesure de la phase vapeur (cat 3 pour phase mixte – non recommandée)</i>

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie		
substance	n° CAS			Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
				VLEP-8 h	VLCT-15min	
		Prélèvement sur tube contenant un adsorbant Désorption solvant GC –ECD	NIOSH 2507	1B <i>uniquement pour la mesure de la phase vapeur</i>	3 <i>(non recommandée)</i>	3 <i>(non recommandée)</i>
Tétrachlorure de carbone	56-23-5	Prélèvement actif sur tube charbon actif Désorption CS ₂ Analyse GC/FID	INSHT MTA/MA-042/A99 NIOSH 1003 OSHA 07	1B	3 <i>(non recommandée)</i>	1B
HCN KCN NaCN	74-90-8 151-50-8 143-33-9	Prélèvement actif sur un support chaux sodée Désorption eau Analyse par spectrophotométrie	NIOSH 6010	1B pour HCN	3 pour HCN <i>(non recommandée)</i>	1B pour HCN
				Catégorie 3* pour KCN et NaCN <i>(non recommandée)</i>		
		Prélèvement actif sur un support chaux sodée Désorption eau Analyse par chromatographie ionique	NIOSH 6017	1B pour HCN	3 pour HCN <i>(non recommandée)</i>	1B pour HCN
				Catégorie 3* pour KCN et NaCN <i>(non recommandée)</i>		
Chlorure de vinylidène	75-35-4	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par chromatographie gazeuse et détection à ionisation de flamme (GC/FID)	OSHA 19	1B	1B	1A
Orthosilicate de tétraéthyle	78-10-4	Prélèvement sur un support contenant un adsorbant solide désorption solvant Analyse par chromatographie gazeuse et détection à ionisation de flamme (GC/FID)	NIOSH S264 Métropol M208	1B	NA	NA

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie		
substance	n° CAS			Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
				VLEP-8 h	VLCT-15min	
Acide acrylique	79-10-7	Prélèvement actif sur résine amberlite XAD 8 Dosage par chromatographie en phase liquide (détecteur UV/visible)	OSHA 28	1B (VLEP-8h Fr et VLEP-8h Eu)	1B (VLCT-15min Fr)	1B (VLCT-15min Fr)
Nitroéthane	79-24-3	Prélèvement actif sur tube XAD2 désorption acétate d'éthyle Analyse par GC/FID	NIOSH 2526	1B	3 (non recommandée)	1B
Bisphénol A	80-05-7	Prélèvement actif sur filtre GF extraction solvant Analyse par HPLC/UV/VIS ou PAD	BGI 505-75-01 OSHA 1018	1B	NA	NA
1,4 dichlorobenzène	106-46-7	Prélèvement actif sur tube charbon actif – Désorption CS ₂ – Analyse GC/FID	NIOSH 1003	1B (VLEP-8h Fr)	1B (VLCT-15min Eu)	1B (VLCT-15min Eu)
		Prélèvement actif sur tube de Tenax – Désorption thermique – Analyse GC/FID	DFG method 1 (2010) NF ISO 16017-1	1B (VLEP-8h Fr)	1B (VLCT-15min Eu)	1B (VLCT-15min Eu)
Acétate d'éthyle	141-78-6	Prélèvement actif sur tube charbon actif Désorption CS ₂ Analyse GC/FID	NIOSH 1457, DFG2, MTA/MA-023/A92, BGIA 7322 et protocoles utilisant des dispositifs de piégeage similaires	1B	1B	1B
		Prélèvement actif sur tube de charbon actif Désorption solvant Analyse par Head-space GC/FID	DFG solvent mixtures method 4	1B	1B	1B

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie		
substance	n° CAS			Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
				VLEP-8 h	VLCT-15min	
		Prélèvement Passif sur support adsorbant (charbon actif) – désorption CS ₂ - Analyse GC/FID	MétoPol 021+C, MDHS 88, ISO 16002-2	1B	3 <i>(non recommandée)</i>	3 <i>(non recommandée)</i>
Diacétyl	431-03-8	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant et dérivation Analyse par GC/ECD	OSHA 1012	1B	1B	1B
Dioxyde de soufre	7446-09-5	Prélèvement actif sur tube en verre contenant (en série) un filtre en fibre de verre (non-imprégné), un filtre imprégné d'une solution de Na ₂ CO ₃ et deux couches de silicagel imprégné de nitrate d'argent – désorption solution de Na ₂ CO ₃ / NaHCO ₃ + H ₂ O ₂ Analyse par chromatographie ionique avec colonne de suppression	OSHA 1011	1B	1B	1B
NA : non applicable – La directive (UE) 2017/164 n'établit pas de valeur limite (* méthode non évaluable par manque de données de validation)						

Tableau 3 : Substances disposant d'une méthode de mesure classée en catégorie 2 pour au moins une VLEP

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie		
substance	n° CAS			Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
				VLEP-8 h	VLCT-15min	
2-éthylhexan-1-ol	104-76-7	Prélèvement actif sur tube charbon actif Désorption CS ₂ Analyse GC/FID	MétoPol M 88 OSHA PV 2033	2 <i>Uniquement pour la mesure de la phase vapeur</i> (Cat. 3 pour la mesure de la phase mixte (méthode non recommandée))	NA	NA
Oxyde de calcium Dihydroxyde de Calcium	1305-78-8 1305-62-0	Prélèvement actif de la fraction alvéolaire sur filtre MCE – désorption solvant – Analyse par spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAAF)	OSHA id 121 IRSST-1 NIOSH 7020	2	2	2
		Prélèvement actif de la fraction alvéolaire – minéralisation acide – analyse par spectrométrie d'émission atomique avec plasma) couplage inductif (ICP-AES)	NF ISO 15202 (partie 1 à 3) NIOSH 7300, 7301, 7302, 7303, 7304, 7306 INRS M122	2	2	2
		Prélèvement actif de la fraction alvéolaire sur filtre de quartz – désorption eau et acide dilué – Analyse par chromatographie ionique / détection conductimétrique (IC – CD)	DFG-1 BIA 7695 BGIA 7638 NF ISO 17091	2	3 (non recommandée)	2
Hydruure de lithium	7580-67-8	Prélèvement actif de la fraction inhalable – minéralisation en milieu acide – Analyse par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP – AES)	NF ISO 15202-1 NF ISO 15202-2 NF ISO 15202-3, NIOSH 7300 NIOSH 7301 NIOSH 7302 NIOSH 7303 NIOSH 7304 NIOSH 7306	NA	2	2

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie		
substance	n° CAS			Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
				VLEP-8 h	VLCT-15min	
Monoxyde d'azote	10102-43-9	Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant – analyse spectrométrie visible	NIOSH 6014	2	NA	NA
		Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant – analyse chromatographie ionique	OSHA id 190	2	NA	NA
Dioxyde d'azote	10102-44-0	Prélèvement actif sur tube imprégné de Triéthanolamine (TEA) – désorption solvant – analyse spectrométrie visible	NIOSH 6014	2	3 (non recommandée)	2
		Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant – analyse chromatographie ionique	OSHA id 182	2	3 (non recommandée)	2

NA : non applicable – La directive (UE) 2017/164 n'établit pas de valeur limite

Tableau 4 : Substances ne disposant pas d'une méthode de mesure validée ou indicative pour l'ensemble des VLEP

Identification de la substance		Remarque
substance	n° CAS	
Amitrole	61-82-5	Il n'existe pas de mesure validée ou indicative pour l'ensemble des VLEP établies par la directive 2017/164
Diphényléther	101-84-8	
Acroléine	107-02-8	
Formiate de méthyle	107-31-3	
But-2-yne-1,4-diol	110-65-6	
Terphényles hydrogénés	61788-32-7	
KCN, NaCN	151-50-8 143-33-9	Il n'existe pas de mesure validée ou indicative pour les VLEP établies par la directive 2017/164 (une méthode non validée et données disponibles insuffisantes pour évaluer les autres méthodes).
Acide acrylique	79-10-7	Il n'existe pas de méthode de mesure validée ou indicative pour le suivi de la VLCT-1min recommandée par la directive 2017/164

Evolution des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail de 27 substances listées par la directive européenne (UE) 2017/164

**Saisine « n° 2015-SA-0190 »
Mission permanente VLEP**

RAPPORT d'expertise collective

CES « valeurs sanitaires de référence »

Groupe de travail « Métrologie »

mars 2018

Mots clés

Directive (UE) 2017/164, manganèse, composés inorganiques, trinitrate de glycérol, nitroglycérine, tétrachlorure de carbone, tétrachlorométhane, amitrole, aminotriazole, cyanure d'hydrogène, acide cyanhydrique, cyanure de potassium, cyanure de sodium, 1,1-dichloroéthène, chlorure de vinylidène, orthosilicate de tétraéthyle, silicate d'éthyle, acide acrylique, nitroéthane, bisphénol A, BPA, diphenyléther, éther diphenylique, 2-éthylhexan-1-ol, alcool 2-éthylhexylique, 1,4-dichlorobenzène, p-dichlorobenzène, acroléine, acryaldéhyde, formiate de méthyle, méthanoate de méthyle, But-2-yne-1,4-diol, acétate d'éthyle, éthanoate d'éthyle, diacétyle, butanedione, oxyde de calcium, chaux vive, dihydroxyde de calcium, chaux éteinte, chaux hydratée, dioxyde de soufre, hydruure de lithium, monoxyde d'azote, dioxyde d'azote, terphényles hydrogénés, air des lieux de travail, VLEP, valeurs limites, métrologie, méthodes de mesure, lieux de travail, exposition professionnelle, expertise.

Directive (UE) 2017/164, manganese, inorganic compounds, glycerol trinitrate, nitroglycerine, carbon tetrachloride, tetrachloromethane, amitrol, aminotriazole, Hydrogen cyanide, cyanhydric acid, potassium cyanide, sodium cyanide, 1,1-dichloroethylene, vinylidene chloride, tetraethyl orthosilicate, ethyl silicate, acrylic acid, nitroethane, bisphenol A, BPA, dphenyl ether, phenoxybenzene, 2-ethylhexan-1-ol; 2-ethylhexyl alcohol, 1,4-dichlorobenzene; p-dichlorobenzene, acrolein, acryladehyde, methyl formate, methyl methanoate, 2-butyne,1,4-diol, butynediol, ethyl acetate, ethyle ethanoate, diacetyl, butanedione, calcium oxide, lime/burnt lime/quicklime, calcium dihydroxide, caustic lime; hydrated lime; slaked lime; sulphur dioxide, lithium hydride, nitrogen monoxide, nitrogen dioxide, hydrogenated terphenyls, workplace air, OEL, limit value, metrology, measurement methods, workplace, occupational exposure, expert assessment.

Présentation des intervenants

PRÉAMBULE : Les experts membres de comités d'experts spécialisés, de groupes de travail ou désignés rapporteurs sont tous nommés à titre personnel, *intuitu personae*, et ne représentent pas leur organisme d'appartenance.

GROUPE DE TRAVAIL MÉTROLOGIE

Président

M. Raymond VINCENT – Retraité (anciennement Chargé de mission à la Direction Déléguée aux Applications (INRS)) - Compétences : chimie, métrologie des polluants, évaluation des risques professionnels

Vice-présidente

Mme Caroline MARCHAND – Ingénieur à l'institut national de l'environnement industriel et des risques (Ineris) – Compétences : métrologie - qualité de l'air intérieur

Membres

Mme Ghislaine GOUPIL – Adjoint chef du Pôle environnement LCPP – Compétences : métrologie - qualité de l'air

M. Roger GROSJEAN – Retraité (anciennement Chimiste – Chef de laboratoire du Service Public Fédéral SPF Emploi, Travail et Concertation Sociale (Belgique)) – Compétences : métrologie des polluants dans l'air, hygiène industrielle, chimie

M. Horacio HERRERA - Chef de département (Institut universitaire romand de santé au travail) – Spécialités : santé travail (hygiéniste), surveillance des ambiances de travail (métrologie, chimie analytique).

M. Jérôme NICOLLE - Chef de projet au sein de la société par actions simplifiée « plateforme technologique TIPEE » de la Rochelle – Compétences : Chimie analytique - métrologie - air intérieur - santé environnement

Mme Nathalie LECLERC – Responsable de projet à l'Association agréée pour la surveillance réglementaire de la qualité de l'air (ATMO Grand Est) – Compétences : métrologie - qualité de l'air intérieur - santé environnement

Mme Nadine LOCOGE – Professeur à l'École des Mines de Douai – Compétences : Chimie - métrologie des COV - air intérieur - santé environnement

Mme Virginie MATERA – Responsable d'études au laboratoire de chimie analytique inorganique de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) – Compétences : mise au point de méthode de mesure, chimie inorganique - santé travail

M. Benoît OURY – Responsable d'études au laboratoire de chimie analytique organique de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) – Compétences : mise au point de méthode de mesure, chimie organique - santé travail

M. Olivier RAMALHO – Chef de projet multi-expositions au Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) et responsable métrologie à l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI)

– Compétences : qualité de l'air intérieur, métrologie, odeurs, chimie analytique - santé environnement

Mme Caroline RIO – Responsable Laboratoire Syn Air GIE – Compétences : Chimie physique - aérosol organique - métrologie - air intérieur - Santé environnement

M. Michel SLOIM – Retraité (anciennement Ingénieur chimiste au Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCP)) – Compétences : métrologie, chimie analytique - santé travail

COMITÉ D'EXPERTS SPÉCIALISÉ

Les travaux, objets du présent rapport ont été suivis et adoptés par les CES suivants :

■ CES VLEP (2014 – 2017) – 03/07/2017

Président

M. Claude VIAU – Professeur associé à l'université de Montréal – Compétences : Toxicologie, IBE, hygiène industrielle, métrologie des polluants.

Membres

M. Marc BARIL – Professeur associé à l'université de Montréal. Compétences : Toxicologie, chimie.

M. Stéphane BINET – Expert toxicologue à la direction scientifique (INRS). Compétences : toxicologie.

Mme Irina CANU – Professeur associé à l'université de Lausanne (Institut universitaire romand de santé au travail). Compétences : épidémiologie, toxicologie.

Mme Anne CHEVALIER – Retraîtée – Compétences : Epidémiologie ; également membre du CES « caractérisation des dangers des substances et valeurs toxicologiques de référence ».

Mme Carole DUPLAINE – Toxicologue (Sud Loire santé au travail) habilitée intervenant en prévention des risques professionnels (IPRP) - Compétences : toxicologie ; a démissionné le 13/09/2016.

Mme Perrine HOET – Professeur à l'université catholique de Louvain – Compétences : médecine, toxicologie industrielle

Mme Yuriko IWATSUBO – Médecin épidémiologiste (Santé publique France, anciennement InVS). Compétences : épidémiologie des risques professionnels.

Mme Anne MAITRE – Professeur des universités – praticien hospitalier (PU-PH) (CHU Grenoble) ; Responsable de l'équipe « Environnement et prédiction de la santé des populations » (faculté de médecine de Grenoble) – Compétences : médecine, toxicologie, IBE, métrologie des polluants, hygiène industrielle..

M. Fabrizio PARISELLI – Toxicologue CNRS. Compétences : toxicologie.

Mme Florence PILLIERE – Conseiller médical en toxicologie (INRS). Compétences : médecine du travail, toxicologie, IBE.

M. Frank RIVIERE – Médecin du travail (Service de santé des armées) – Compétences : médecine du travail, toxicologie.

M. Davy ROUSSET – Responsable du laboratoire d'analyse inorganique et de caractérisation des aérosols (INRS). Compétences : métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail, chimie inorganique.

M. David VERNEZ – Directeur de l'Institut universitaire romand de santé au travail (IST); Professeur associé à l'Université de Lausanne– Compétences : Hygiène industrielle.

M. Raymond VINCENT – Retraité - Compétences : chimiste, métrologie des polluants.

M. Adolf VYSKOCIL – Professeur associé à l'université de Montréal - Compétences : toxicologie, IBE, hygiène industrielle.

■ CES VSR (2017 – 2020) – 09/03/2018

Président

M. Fabrice MICHIELS – Médecin du travail / toxicologue à l'Association Interentreprises pour la Santé au Travail 19 – Compétences : Médecine du travail, toxicologie

Membres

M. Marc BARIL – Professeur associé à l'Université de Montréal – Compétences : Chimiste toxicologue, hygiène industrielle

M. Stéphane BINET – Pharmacien toxicologue à la direction scientifique à l'INRS – Compétences : toxicologie générale et industrielle

Mme Michèle BISSON – Responsable d'étude à l'INERIS – Compétences : Pharmacien toxicologue, toxicologie générale

Mme Anne CHEVALIER – Retraîtée de l'Institut de Veille Sanitaire - Compétences : épidémiologie

Mme Fatiha EL-GHISSASSI – Scientifique, Section des Monographies du CIRC (IMO) Centre International de Recherche sur le Cancer - Compétences : biochimie spécialiste en cancérogénèse et génotoxicité

Mme Mounia EL-YAMANI – Responsable d'unité à Santé publique France (anciennement Institut de Veille sanitaire) – Compétences : biochimie, toxicologie

M. Claude EMOND – Professeur adjoint de clinique à l'Université de Montréal – Compétences : Toxicologie, modèle PBPK, toxicocinétique, nanotoxicologie, perturbateurs endocriniens

M. Rex FITZGERALD – Expert en toxicologie réglementaire au Centre Suisse de Toxicologie Humaine Appliquée - Compétences : toxicologie de la reproduction, neurotoxicité du développement, évaluation des risques humains

M. Robert GARNIER – Médecin toxicologue, Centre antipoison de Paris - Compétences : Toxicologie médicale – Médecine du travail

Mme Perrine HOET – Professeur à l'Université Catholique de Louvain. IREC – Compétences : médecine, toxicologie industrielle et environnementale

Mme Yuriko IWATSUBO – Médecin épidémiologiste à Santé publique France (anciennement Institut de Veille sanitaire) – Compétences : épidémiologie des risques professionnels

Mme Cécile KAIRO – Évaluateur de risques sanitaires - (anciennement Institut de Veille sanitaire) Compétences : Docteur en pharmacie spécialisé en environnement, toxicologie générale et évaluation des risques

Mme Laila LAKHAL – Ingénieur INRA unité Toxalim - Compétences : Toxicologie, métabolisme, perturbateurs endocriniens

M. Frédéric LIRUSSI – Maître de Conférences des Universités– Praticien Hospitalier (MCU-PH) à l'UFR des Sciences de Santé & CHU de Dijon - Compétences : Toxicologie Clinique, Toxicologie analytique, Immunité Innée, Reprotoxicité

Mme Anne MAITRE – Professeur des Universités – Praticien Hospitalier (PU-PH) au Laboratoire de Toxicologie Professionnelle et Environnementale, CHU de Grenoble ; Responsable de l'équipe « Environnement et prédiction de la santé des populations », Laboratoire TIMC, Université Grenoble Alpes – Compétences : médecine, toxicologie, IBE, métrologie des polluants, hygiène industrielle

Mme Florence PILLIERE – Conseiller médical en toxicologie à l'INRS – Compétences : médecine du travail, toxicologie, IBE

Mme Anne PLATEL – Maître de conférences à la Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Lille – Laboratoire de Toxicologie Génétique, Institut Pasteur de Lille - Compétences : Toxicologie, Génotoxicité, QSAR

M. Henri SCHROEDER – Enseignant chercheur à l'URAFPA, INRA USC 340, Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine - Pharmacien biologiste - Compétences : Neurotoxicité, comportement animal, développement cérébral, exposition périnatale

M. Olivier SORG – Chef de groupe de recherche à l'Université de Genève - Compétences : Docteur es science en biochimie, toxicologie expérimentale, dermatotoxicologie

M. Jérôme THIREAU – Chargé de recherche au CNRS - Compétences : Docteur es science, physiologie animale, biologie cellulaire, cardiotoxicité

M. Claude VIAU – Professeur associé à l'université de Montréal – Compétences : Toxicologie, IBE, hygiène industrielle, métrologie des polluants

M. Raymond VINCENT - Retraité (anciennement Chargé de mission à la Direction Déléguée aux Applications (INRS)) - Compétences : chimie, métrologie des polluants, évaluation des risques professionnels

PARTICIPATION ANSES

Coordination scientifique

Mme Marion KEIRSBULCK - Chef de projet – anses

Mme Amandine PAILLAT – Chef de projet – anses

Contribution scientifique

Mme Marion KEIRSBULCK - Chef de projet – anses

Mme Amandine PAILLAT – Chef de projet – anses

Secrétariat administratif

Mme Sophia SADDOKI - assistante

SOMMAIRE

Présentation des intervenants.....	3
EXPERTISE COLLECTIVE : SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS	18
Sigles et abréviations	32
Liste des tableaux	34
Liste des figures	41
1 Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise.....	44
1.1 Contexte.....	44
1.2 Objet de la saisine.....	45
1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation.....	46
1.4 Prévention des risques de conflits d'intérêts.	48
2 Manganèse et ses composés inorganiques.....	49
2.1 Informations générales.....	49
2.1.1 Identification de la substance	49
2.1.2 Propriétés physico-chimiques.....	49
2.1.3 Réglementation.....	50
2.1.4 Utilisations professionnelles	51
2.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	53
2.2.1 VLEP françaises	53
2.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164.....	53
2.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	53
2.3.1 Recensement des méthodes de mesure	53
2.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail.....	56
2.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	71
2.4 Conclusions et recommandations	73
2.5 Bibliographie	75
3 Trinitrate de glycérol.....	78
3.1 Informations générales.....	78
3.1.1 Identification de la substance	78
3.1.2 Propriétés physico-chimiques.....	79
3.1.3 Réglementation.....	79
3.1.4 Utilisations professionnelles	80

3.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	81
3.2.1 VLEP françaises	81
3.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164	81
3.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	81
3.3.1 Recensement des méthodes de mesure	81
3.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	82
3.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	91
3.4 Conclusions et recommandations	91
3.5 Bibliographie	92
4 Tétrachlorure de carbone	94
4.1 Informations générales	94
4.1.1 Identification de la substance	94
4.1.2 Propriétés physico-chimiques	94
4.1.3 Réglementation	95
4.1.4 Utilisations professionnelles	96
4.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	97
4.2.1 VLEP françaises	97
4.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164	97
4.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	97
4.3.1 Recensement des méthodes de mesure	97
4.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	99
4.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	108
4.4 Conclusions et recommandations	108
4.5 Bibliographie	110
5 Amitrole	112
5.1 Informations générales	112
5.1.1 Identification de la substance	112
5.1.2 Propriétés physico-chimiques	112
5.1.3 Réglementation	113
5.1.4 Utilisations professionnelles	114
5.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	114
5.2.1 VLEP françaises	114
5.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164	114
5.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	114
5.3.1 Recensement des méthodes de mesure	114
5.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	115
5.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	118
5.4 Conclusions et recommandations	118
5.5 Bibliographie	119
6 Cyanure d'hydrogène, cyanure de potassium, cyanure de sodium	121

6.1 Informations générales.....	121
6.1.1 Identification de la substance	121
6.1.2 Propriétés physico-chimiques.....	122
6.1.3 Réglementation.....	122
6.1.4 Utilisations professionnelles	124
6.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	124
6.2.1 VLEP françaises	124
6.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164.....	125
6.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	125
6.3.1 Recensement des méthodes de mesure.....	125
6.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail.....	128
6.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	140
6.4 Conclusions et recommandations	141
6.5 Bibliographie	142
7 Chlorure de vinylidène	144
7.1 Informations générales.....	144
7.1.1 Identification de la substance	144
7.1.2 Propriétés physico-chimiques.....	144
7.1.3 Réglementation.....	145
7.1.4 Utilisations professionnelles	146
7.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	146
7.2.1 VLEP françaises	146
7.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164.....	146
7.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	147
7.3.1 Recensement des méthodes de mesure.....	147
7.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail.....	148
7.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	155
7.4 Conclusions et recommandations	155
7.5 Bibliographie	156
8 Orthosilicate de tétraéthyle	159
8.1 Informations générales.....	159
8.1.1 Identification de la substance	159
8.1.2 Propriétés physico-chimiques.....	160
8.1.3 Réglementation.....	160
8.1.4 Utilisations professionnelles	161
8.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	162
8.2.1 VLEP françaises	162
8.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164.....	162
8.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	162
8.3.1 Recensement des méthodes de mesure.....	162
8.3.2 Evaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail.....	163
8.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	166

8.4 Conclusions et recommandations	167
8.5 Bibliographie	167
9 Acide acrylique	168
9.1 Informations générales	168
9.1.1 Identification de la substance	168
9.1.2 Propriétés physico-chimiques	169
9.1.3 Réglementation	169
9.1.4 Utilisations professionnelles	170
9.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	170
9.2.1 VLEP françaises	170
9.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164	171
9.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	171
9.3.1 Recensement des méthodes de mesure	171
9.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	173
9.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	181
9.4 Conclusions et recommandations	181
9.5 Bibliographie	182
10 Nitroéthane	184
10.1 Informations générales	184
10.1.1 Identification de la substance	184
10.1.2 Propriétés physico-chimiques	184
10.1.3 Réglementation	185
10.1.4 Utilisations professionnelles	185
10.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	186
10.2.1 VLEP françaises	186
10.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164	186
10.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	186
10.3.1 Recensement des méthodes de mesure	186
10.3.2 Évaluation de la méthode de mesure dans l'air des lieux de travail	187
10.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	191
10.4 Conclusions et recommandations	191
10.5 Bibliographie	192
11 Bisphénol A	193
11.1 Informations générales	193
11.1.1 Identification de la substance	193
11.1.2 Propriétés physico-chimiques	193
11.1.3 Réglementation	194
11.1.4 Utilisations professionnelles	194
11.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	195
11.2.1 VLEP françaises	195

11.2.2	VLEP établies dans la directive européenne 2017/164	195
11.3	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	196
11.3.1	Recensement des méthodes de mesure	196
11.3.2	Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	196
11.3.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	199
11.4	Conclusions et recommandations	199
11.5	Bibliographie	200
12	Diphényléther.....	201
12.1	Informations générales.....	201
12.1.1	Identification de la substance	201
12.1.2	Propriétés physico-chimiques	202
12.1.3	Réglementation	202
12.1.4	Utilisations professionnelles	203
12.2	Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	204
12.2.1	VLEP françaises	204
12.2.2	VLEP établies dans la directive européenne 2017/164	204
12.3	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	204
12.3.1	Recensement des méthodes de mesure	204
12.3.2	Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	205
12.3.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	210
12.4	Conclusions et recommandations	210
12.5	Bibliographie	210
13	2-Ethylhexan-1-ol	212
13.1	Informations générales.....	212
13.1.1	Identification de la substance	212
13.1.2	Propriétés physico-chimiques	213
13.1.3	Réglementation	213
13.1.4	Utilisations professionnelles	214
13.2	Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	214
13.2.1	VLEP françaises	214
13.2.2	VLEP établies dans la directive européenne 2017/164	214
13.3	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	214
13.3.1	Recensement des méthodes de mesure	214
13.3.2	Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	216
13.3.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	220
13.4	Conclusions et recommandations	220
13.5	Bibliographie	221
14	1,4-Dichlorobenzène	222
14.1	Informations générales.....	222
14.1.1	Identification de la substance	222

14.1.2	Propriétés physico-chimiques	222
14.1.3	Réglementation	223
14.1.4	Utilisations professionnelles	223
14.2	Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	224
14.2.1	VLEP françaises	224
14.2.2	VLEP établies dans la directive européenne 2017/164	224
14.3	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	224
14.3.1	Recensement des méthodes de mesure	224
14.3.2	Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	226
14.3.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	236
14.4	Conclusions et recommandations	236
14.5	Bibliographie	238
15	Acroléine.....	240
15.1	Informations générales.....	240
15.1.1	Identification de la substance	240
15.1.2	Propriétés physico-chimiques	240
15.1.3	Réglementation	241
15.1.4	Utilisations professionnelles	242
15.2	Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	242
15.2.1	VLEP françaises	242
15.2.2	VLEP établies dans la directive européenne 2017/164	243
15.3	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	243
15.3.1	Recensement des méthodes de mesure	243
15.3.2	Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	244
15.3.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	254
15.4	Conclusions et recommandations	255
15.5	Bibliographie	256
16	Formiate de méthyle.....	259
16.1	Informations générales.....	259
16.1.1	Identification de la substance	259
16.1.2	Propriétés physico-chimiques	259
16.1.3	Réglementation	260
16.1.4	Utilisations professionnelles	260
16.2	Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	261
16.2.1	VLEP françaises	261
16.2.2	VLEP établies dans la directive européenne 2017/164	261
16.3	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	261
16.3.1	Recensement des méthodes de mesure	261
16.3.2	Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	262
16.3.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	263
16.4	Conclusions et recommandations	263
16.5	Bibliographie	264

17	But-2-yne-1,4-diol	265
17.1	Informations générales.....	265
17.1.1	Identification de la substance	265
17.1.2	Propriétés physico-chimiques	265
17.1.3	Réglementation	266
17.1.4	Utilisations professionnelles.....	266
17.2	Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	267
17.2.1	VLEP françaises.....	267
17.2.2	VLEP établies dans la directive européenne 2017/164	267
17.3	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	267
17.3.1	Recensement des méthodes de mesure	267
17.3.2	Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	268
17.3.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	268
17.4	Conclusions et recommandations	268
17.5	Bibliographie	268
18	Acétate d'éthyle	269
18.1	Informations générales.....	269
18.1.1	Identification de la substance	269
18.1.2	Propriétés physico-chimiques	270
18.1.3	Réglementation	270
18.1.4	Utilisations professionnelles.....	271
18.2	Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	272
18.2.1	VLEP françaises.....	272
18.2.2	VLEP établies dans la directive européenne 2017/164	272
18.3	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	273
18.3.1	Recensement des méthodes de mesure	273
18.3.2	Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	275
18.3.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	286
18.4	Conclusions et recommandations	287
18.5	Bibliographie	288
19	Diacétyle.....	291
19.1	Informations générales.....	291
19.1.1	Identification de la substance	291
19.1.2	Propriétés physico-chimiques	292
19.1.3	Réglementation	292
19.1.4	Utilisations professionnelles.....	293
19.2	Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	294
19.2.1	VLEP françaises.....	294
19.2.2	VLEP établies dans la directive européenne 2017/164	294
19.3	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	294
19.3.1	Recensement des méthodes de mesure	294

19.3.2	Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	295
19.3.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	300
19.4	Conclusions et recommandations	300
19.5	Bibliographie	301
20	Oxyde de calcium et dihydroxyde de calcium	302
20.1	Informations générales	302
20.1.1	Identification de la substance	302
20.1.2	Propriétés physico-chimiques	302
20.1.3	Réglementation	303
20.1.4	Utilisations professionnelles	303
20.2	Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	304
20.2.1	VLEP françaises	304
20.2.2	VLEP établies dans la directive européenne 2017/164	304
20.3	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	304
20.3.1	Recensement des méthodes de mesure	304
20.3.2	Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	308
20.3.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	325
20.4	Conclusions et recommandations	326
20.5	Bibliographie	328
21	Dioxyde de soufre	331
21.1	Informations générales	331
21.1.1	Identification de la substance	331
21.1.2	Propriétés physico-chimiques	331
21.1.3	Réglementation	332
21.1.4	Utilisations professionnelles	332
21.2	Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	333
21.2.1	VLEP françaises	333
21.2.2	VLEP établies dans la directive européenne 2017/164	333
21.3	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	333
21.3.1	Recensement des méthodes de mesure	333
21.3.2	Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	335
21.3.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	343
21.4	Conclusions et recommandations	346
21.5	Bibliographie	347
22	Hydruure de lithium	349
22.1	Informations générales	349
22.1.1	Identification de la substance	349
22.1.2	Propriétés physico-chimiques	349
22.1.3	Réglementation	350
22.1.4	Utilisations professionnelles	351

22.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	351
22.2.1 VLEP françaises	351
22.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164	351
22.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	351
22.3.1 Recensement des méthodes de mesure	351
22.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	354
22.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	362
22.4 Conclusions et recommandations	363
22.5 Bibliographie	364
23 Monoxyde d'azote	367
23.1 Informations générales	367
23.1.1 Identification de la substance	367
23.1.2 Propriétés physico-chimiques	368
23.1.3 Réglementation	368
23.1.4 Utilisations professionnelles	369
23.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	370
23.2.1 VLEP françaises	370
23.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164	370
23.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	370
23.3.1 Recensement des méthodes de mesure	370
23.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	371
23.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	378
23.4 Conclusions et recommandations	378
23.5 Bibliographie	379
24 Dioxyde d'azote	381
24.1 Informations générales	381
24.1.1 Identification de la substance	381
24.1.2 Propriétés physico-chimiques	381
24.1.3 Réglementation	382
24.1.4 Utilisations professionnelles	382
24.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	383
24.2.1 VLEP françaises	383
24.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164	383
24.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	383
24.3.1 Recensement des méthodes de mesure	383
24.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	385
24.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	397
24.4 Conclusions et recommandations	397
24.5 Bibliographie	398
25 Terphényles hydrogénés	400

25.1 Informations générales	400
25.1.1 Identification de la substance	400
25.1.2 Propriétés physico-chimiques	400
25.1.3 Réglementation	401
25.1.4 Utilisations professionnelles	402
25.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	402
25.2.1 VLEP françaises	402
25.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164	402
25.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	402
25.3.1 Recensement des méthodes de mesure	402
25.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	403
25.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	404
25.4 Conclusions et recommandations	404
25.5 Bibliographie	404
26 Synthèse des méthodes de mesure recommandées.....	406
26.1 Substances disposant d'une méthode de mesure classée en catégorie 1A	406
26.2 Substances disposant d'une méthode de mesure classée en catégorie 1B	406
26.3 Substances disposant d'une méthode de mesure classée en catégorie 2	410
26.4 Substances ne disposant pas de méthode de mesure suffisamment validée ou disposant de méthodes non évaluables (catégorie 3)	413
ANNEXES	414
Annexe 1 : Directive 2017/164/UE.....	415
Annexe 2 : Présentation détaillée des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	420
Annexe 2.1 : Manganèse et ses composés inorganiques	420
Annexe 2.2 : Trinitrate de glycérol	427
Annexe 2.3 : Tétrachlorure de carbone	434
Annexe 2.4 : Amitrole	441
Annexe 2.5 : Cyanures : HCN, KCN, NaCN	445
Annexe 2.6 : Chlorure de vinylidène	451
Annexe 2.7 : Orthosilicate de tétraéthyle	455
Annexe 2.8: Acide acrylique	457
Annexe 2.9 : Nitroéthane	464
Annexe 2.10 : Bisphénol A	466
Annexe 2.11 : Diphényléther	468
Annexe 2.12 : 2-Ethylhexan-1-ol	472
Annexe 2.13 : 1,4-Dichlorobenzène	475

Annexe 2.14 : Acroléine.....	483
Annexe 2.15 : Formiate de méthyle	490
Annexe 2.16 : Acétate d'éthyle.....	493
Annexe 2.17 : Diacétyle	496
Annexe 2.18 : Oxyde et dihydroxyde de calcium.....	500
Annexe 2.19 : Dioxyde de soufre	506
Annexe 2.20 : Hydrure de lithium	517
Annexe 2.21 : Monoxyde d'azote	519
Annexe 2.22 : Dioxyde d'azote.....	523
Annexe 3 : Consultation publique.....	530
Annexe 4 : Suivi des mises à jour du rapport	531

EXPERTISE COLLECTIVE : SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS

Relative à « l'expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel »

Portant sur l'évaluation des méthodes de mesure de 27 substances listées en annexe de la directive (UE) 2017/164

Ce document synthétise les travaux des comités d'experts spécialisés « valeurs sanitaires de référence » (CES VSR) et « expertise en vue de la fixation de valeurs limites à agents chimiques en milieu professionnel » (CES VLEP) et du groupe de travail Métrologie

Présentation de la question posée

Afin de permettre la transposition de valeurs limites d'exposition professionnelle indicatives européennes dans le droit national, l'Anses est mandatée par le ministère chargé du travail pour réaliser une évaluation des méthodes de mesure disponibles pour les substances listées dans les directives européennes.

L'Anses a ainsi intégré depuis 2015 dans son programme de travail les travaux d'expertise métrologique pour les substances amenées à figurer dans la directive (UE) 2017/164.

Contexte scientifique et juridique

La Commission européenne fixe des valeurs limites indicatives européennes d'exposition professionnelle. Elle est assistée pour accomplir cette tâche par un comité scientifique d'experts européens en charge des valeurs limites d'exposition professionnelle (le SCOEL¹).

Les valeurs limites indicatives européennes sont fixées sur la base des recommandations scientifiques émises par le comité d'experts européens. Elles indiquent les seuils d'exposition en dessous desquels, en général, les substances concernées ne devraient avoir aucun effet nuisible après une exposition de courte durée (pour la valeur limite court terme) ou une exposition quotidienne durant toute une vie professionnelle (pour la valeur limite 8 heures).

Pour toutes les valeurs limites européennes indicatives, les Etats-Membres sont tenus de fixer une valeur limite d'exposition professionnelle nationale en tenant compte de la valeur limite communautaire mais peuvent déterminer son caractère conformément à la législation et à la pratique nationales².

Dans la mesure où il existe des recommandations du Scoel pour l'ensemble des substances de la directive, une réévaluation des effets sanitaires de ces substances n'est pas effectuée par l'Anses lorsque des directives européennes fixant des VLEP sont publiées. Dans la mesure où aucune évaluation approfondie des méthodes de mesure disponibles n'est réalisée par le Scoel, l'Anses est saisie pour réaliser ces évaluations afin que le ministère chargé du travail puisse disposer de

¹ Scientific committee of occupational exposure limits

² Cf. Directive (UE) 2017/164 de la Commission du 31 janvier 2017 établissant une quatrième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et portant modification des directives de la Commission 91/322/CEE, 2000/39/CE et 2009/161/UE

l'ensemble des éléments nécessaires pour fixer la nature contraignante ou indicative de la valeur limite dans le droit national.

La qualité de ces méthodes et leur applicabilité à la mesure des expositions aux fins de comparaison à une VLEP ont été évaluées notamment sur leur conformité aux exigences de performances et de leur niveau de validation au regard de la norme NF EN 482.

La directive (UE) 2017/164 de la Commission du 31 janvier 2017 établit une quatrième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle pour 31 substances.

Parmi ces 31 substances, 4 ont fait l'objet d'une expertise antérieure par l'Anses pour élaborer des VLEP et recommander des méthodes de mesure associées à ces recommandations de VLEP. Il s'agit de l'acide acétique (ANSES, 2014), du chlorure de méthylène (Afsset, 2009), du tétrachloroéthylène (ANSES, 2010) et du monoxyde de carbone (ANSES, 2011). Aussi, une réévaluation des méthodes de mesures de ces substances n'a pas été réalisée dans le cadre de la présente expertise, puisque déjà disponible.

Parmi les 27 autres substances figurant dans la directive, la plupart disposent de VLEP françaises soit réglementaires contraignantes fixées par décret, réglementaires indicatives fixées par arrêté, ou indicatives non-réglementaires fixées par circulaire. Lorsque ces VLEP françaises étaient inférieures aux valeurs établies dans la directive ou de nature différentes (VLEP-8h au lieu de VLCT-15min ou inversement), le ministère chargé du travail a été sollicité pour statuer sur le choix des VLEP à retenir pour pouvoir effectuer l'évaluation des méthodes de mesure.

Organisation de l'expertise

L'Anses a confié au comité d'experts spécialisé (CES) « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel » (CES VLEP) l'instruction de cette saisine. L'Agence a également mandaté le groupe de travail « métrologie » pour cette instruction.

Les travaux d'expertise ont été soumis régulièrement au CES VLEP tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques.

Le présent rapport a été établi à partir des rapports métrologie élaborés individuellement par substance par le groupe de travail « métrologie ». Les rapports produits par le groupe de travail tiennent compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres du CES VLEP. Au regard de la question posée, le CES VLEP n'a pas examiné la pertinence des valeurs fixées par la directive.

Ces travaux d'expertise sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires. Ils ont été réalisés dans le respect de la norme NF X 50-110 « qualité en expertise ».

Prévention des risques de conflits d'intérêts

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont rendues publiques *via* le site internet de l'Anses (www.anses.fr).

Description de la méthode

Un rapport d'évaluation des méthodes de mesure a été élaboré par substance par le GT « métrologie » et soumis au CES VLEP qui l'a commenté et validé.

Chaque rapport d'évaluation présente les différents protocoles de mesure de la substance concernée dans l'air des lieux de travail recensés et regroupés en fonction des méthodes mises en œuvre. Ces dernières ont ensuite été évaluées et classées au regard des exigences de performances indiquées notamment dans la norme NF EN 482 : « Atmosphère des lieux de travail – Exigences générales concernant les performances des modes opératoires de mesurage des agents chimiques » et des critères de décision détaillés dans le rapport méthodologie (Anses, 2017).

La liste des principales sources consultées est précisée dans le rapport méthodologie (Anses, 2017).

Le classement de ces méthodes est réalisé selon la manière suivante :

- catégorie 1A : la méthode est reconnue et validée (l'ensemble des critères de performance de la norme NF EN 482 sont satisfaits) ;
- catégorie 1B : la méthode est partiellement validée (les critères essentiels de performance de la norme NF EN 482 sont satisfaits) ;
- catégorie 2 : la méthode est indicative (des critères essentiels de validation ne sont pas suffisamment explicités) ;
- catégorie 3 : la méthode n'est pas recommandée (des critères essentiels de validation sont absents ou inappropriés).

Une étude comparative et détaillée des méthodes classées en catégorie 1A, 1B et 2 est réalisée au regard des différentes données de validation et de la faisabilité technique, de manière à recommander la ou les méthodes les plus appropriées pour la mesure des concentrations aux fins de comparaison aux VLEP.

Ce rapport global a été établi à partir des rapports d'évaluation des méthodes de mesures élaborés individuellement par substance. Le détail de l'adoption de chaque rapport d'évaluation des méthodes de mesure est présenté dans le tableau ci-après.

Tableau 1 : Dates d'adoption des rapports d'évaluation des méthodes de mesure par substance

Substance		Date d'adoption	
Nom	N° CAS	Par le GT	Par le CES VLEP
Chlorure de vinylidène	75-35-4	08/09/2015	12/10/2015
Dioxyde de soufre	7446-09-5	05/11/2015	14/12/2015
Manganèse et composés inorganiques	7439-96-5	12/04/2016	10/05/2016
Acroléine	107-02-8	11/04/2016	05/07/2016
Amitrole	61-82-5	11/04/2016	05/07/2016
Nitroéthane	79-24-3	07/06/2016	05/07/2016
Orthosilicate de tétraéthyle	78-10-4	07/06/2016	11/10/2016
Diphényléther	101-84-8	11/04/2016	11/10/2016
Hydruure de lithium	7580-67-8	12/09/2016 et 08/11/2016	11/10/2016
Trinitrate de glycérol	55-63-0	12/09/2016	01/10/2016
Oxyde et dihydroxyde de calcium (CaO et Ca(OH) ₂)	1305-78-8 ; 1305-62-0	01/12/2016	13/12/2016
But-2-yne-1,4-diol	110-65-6	01/12/2016	13/12/2016
Tétrachlorure de carbone	56-23-5	01/12/2016	12/12/2016
Formiate de méthyle	107-31-3	01/12/2016	12/12/2016
Acétate d'éthyle	141-78-6	8/11/2016	12/12/2016
2-éthylhexan-1-ol	104-76-7	17/01/2017	13/03/2017
Bisphénol A	80-05-7	17/01/2017	13/03/2017
Diacétyl	431-03-8	01/12/2016	13/03/2017
Terphényles hydrogénés	61788-32-7	09/03/2017	16/05/2017
1,4-dichlorobenzène	106-46-7	25/04/2017	16/05/2017
Acide acrylique	79-10-7	16/06/2017	03/07/2017
Monoxyde d'azote	10102-43-9	16/06/2017	03/07/2017
Dioxyde d'azote	10102-44-0	16/06/2017	03/07/2017
Cyanures : HCN, KCN, NaCN	74-90-8, 151-50-8, 143-33-9	16/06/2017	03/07/2017

Le rapport global ainsi que la synthèse et les conclusions de l'expertise collective ont été adoptées par le CES « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel » le 03/07/2017.

Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 10/11/2017 au 10/01/2018. Les personnes ou organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le CES VSR qui a adopté cette version finalisée le 09/03/2018.

Conclusion de l'expertise collective

L'évaluation des méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail pour les 27 substances à expertiser figurant dans la directive 2017/164/UE au regard des valeurs établies par cette dernière³ indique que :

- Aucune substance ne dispose d'une méthode de mesure classée en catégorie 1A ;
- 13 substances disposent d'une méthode de mesure classée en catégorie 1B au regard d'au moins un type de VLEP ; il s'agit du chlorure de vinylidène, de l'orthosilicate de tétraéthyle, du trinitrate de glycérol, du tétrachlorure de carbone, du 1,4 dichlorobenzène, de l'acétate d'éthyle, du dioxyde de soufre, du manganèse, de l'acide acrylique, du diacétyl, du nitroéthane, du bisphénol A, du cyanure d'hydrogène
- 6 substances disposent d'une méthode de mesure classée en catégorie 2 au regard d'au moins un type de VLEP ; il s'agit du 2-éthylhexan-1-ol, de l'hydrure de lithium, du monoxyde d'azote, du dioxyde d'azote, de l'oxyde de calcium et du dihydroxyde de calcium ;
- 8 substances ne disposent pas de méthode de mesure validée ou indicative permettant le suivi des VLEP ou bien les données disponibles étaient insuffisantes pour évaluer les méthodes de mesures ; il s'agit de l'acroléine, de l'amitrole⁴, du diphényléther, du formiate de méthyle⁵, des terphényles hydrogénés, du but-2-yne-1,4-diol, du cyanure de potassium et du cyanure de sodium.

Trois tableaux synthétiques en annexe de cette synthèse présentent pour l'ensemble des 27 substances une synthèse des méthodes de mesure recommandées en fonction de leur classement.

Recommandations

L'évaluation des méthodes de mesure disponibles a conduit le CES à émettre des recommandations pour les substances :

- **Pour lesquelles il n'existe pas de méthode adaptée au suivi des VLEP de la 4^{ème} directive : acroléine, amitrole, formiate de méthyle, diphényléther, terphényles hydrogénés, but-2-yne-1,4-diol, cyanure de potassium, cyanure de sodium**

³ Ou bien éventuellement au regard des VLEP françaises actuelles si valeurs inférieures ou de nature différente

⁴ Données insuffisantes pour effectuer l'évaluation

⁵ Données insuffisantes pour effectuer l'évaluation

Dans la mesure où il n'existe pas de méthode de mesure adaptée au suivi de la VLEP-8h et de la VLCT-15min pour ces 8 substances, il est recommandé de développer et valider une méthode de mesure.

Pour l'acroléine, des méthodes alternatives sont décrites dans la littérature et correspondent à des pistes qui mériteraient d'être approfondies afin d'acquérir l'ensemble des données de validation requises.

Pour le diphényl'éther, les méthodes identifiées ne se rapportent qu'à la mesure de la phase gazeuse du polluant et présentent des lacunes dans leurs données de validation ayant conduit à un classement en catégorie 3 au regard de l'évaluation du risque d'exposition aux seules vapeurs du diphényl'éther. Toutefois, au regard de la pression de vapeur du diphényl'éther, il conviendrait de valider une méthode de mesure permettant de prélever conjointement les phases particulaire et vapeur de la substance respectant les exigences de la norme NF EN 13936.

Pour le cyanure de potassium et le cyanure de sodium, une seule méthode présente des données de validation pour le mesurage des sels de cyanure, mais la fraction conventionnelle collectée par le dispositif de prélèvement n'est pas connue. Deux autres méthodes, développées pour la mesure du cyanure d'hydrogène, précisent qu'il est possible d'analyser les cyanures particuliers en analysant les filtres en fibre de quartz contenus dans le support de prélèvement mais n'ont fait l'objet d'aucune validation. Il conviendrait de développer et valider une méthode permettant de prélever et analyser les cyanures particuliers.

Pour les terphényles hydrogénés et le but-2-yne-1,4-diol, aucune méthode de mesure n'a été recensée.

- **Pour lesquelles il n'existe pas de méthode adaptée à la mesure de la phase mixte : trinitrate de glycérol, 2-éthylhexan-1-ol, diphényl'éther**

Afin de choisir la méthode la plus appropriée, il convient au préalable de s'assurer si le composé est constitué d'une phase particulaire, d'une phase gazeuse ou d'un mélange de phases particulaire et vapeur (phase mixte). La norme NF EN 13936 sur la mesure de mélange de particules en suspension et vapeur définit les exigences et les méthodes d'essais à suivre pour évaluer ces méthodes de mesure. Elle oriente sur le choix d'un dispositif unique ou combiné au regard de la pression de vapeur et d'un test de distribution de l'échantillon entre les 2 phases.

En l'absence de données de distribution et pour des pressions de vapeur inférieures à 100 Pa, la norme oriente sur l'emploi *a priori* d'un système en série afin de prendre en compte la phase mixte.

Les 3 substances listées disposent d'une pression de vapeur inférieure à 100 Pa. Il conviendrait donc de développer une méthode de mesure permettant de prélever conjointement les phases particulaire et vapeur de ces substances respectant les exigences de la norme NF EN 13936.

- **Pour lesquelles il n'existe pas de méthode adaptée au suivi de la VLCT-1min recommandée par la directive 2017/164 : acide acrylique**

Il est recommandé de développer et valider une méthode de mesure en continu de la concentration en acide acrylique.

Références bibliographiques :

NF EN 482 +A1 Novembre 2015 : Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques.

AFSSET (2009) Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel – Évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour le dichlorométhane – Avis et rapport d'expertise collective – Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

ANSES (2010) Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel – Le perchloroéthylène – Avis et rapport d'expertise collective – Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France

ANSES (2011) Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel – Le monoxyde de carbone – Avis et rapport d'expertise collective – Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France

ANSES (2014) Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel - Évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour l'acide acétique – Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France Rapport soumis à consultation publique du 30/06/2014 au 02/09/2014 (www.anses.fr).

ANSES (2017) Méthodologie Document de référence pour l'élaboration de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel (VLEP) – Agence Nationale Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

Commission Directive 2017/167 of 31 January 2017 establishing a fourth list of indicative occupational exposure limits in implementation of Council Directive 98/24/EC and amending Commission Directives 91/322/EEC, 2000/39/EC and 2009/161/EU

Annexe : Synthèse des méthodes de mesure recommandées

Parmi les 27 substances étudiées, la plupart disposent de VLEP françaises soit réglementaires contraignantes fixées par décret, réglementaires indicatives fixées par arrêté, ou indicatives fixées par circulaire. Lorsque ces VLEP françaises étaient inférieures aux valeurs établies dans la directive ou de nature différentes (VLEP-8h au lieu de VLCT-15min ou inversement), le ministère chargé du travail a été sollicité pour statuer sur le choix des VLEP à retenir pour pouvoir effectuer l'évaluation des méthodes de mesure. Lorsque l'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP actuellement existantes en France plutôt qu'au regard des VLEP établies par la directive 2017/164, la ou les VLEP prises en référence pour l'évaluation sont mentionnées dans les tableaux suivants.

Les trois tableaux suivants présentent la synthèse des méthodes de mesure recommandées en fonction de leur classement.

Tableau 2 : Substances disposant d'une méthode de mesure classée en catégorie 1B pour au moins une VLEP

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie		
substance	n° CAS			Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
				VLEP-8 h	VLCT-15min	
Manganèse	7439-96-5	Prélèvement actif de la fraction inhalable ou alvéolaire – minéralisation en milieu acide – Analyse par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP – AES)	NF ISO 15202-1 NF ISO 15202-2 NF ISO 15202-3, NIOSH 7300 NIOSH 7301 NIOSH 7302 NIOSH 7303 NIOSH 7304 NIOSH 7306 INRS MétroPol 003 OSHA ID125 G	1B (inhalable) 1B (alvéolaire)	NA	NA
		Prélèvement actif de la fraction inhalable ou alvéolaire – minéralisation en milieu acide – Analyse par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NF ISO 30011 IRSST MA 362	1B (inhalable) 1B (alvéolaire)	NA	NA
Trinitrate de glycérol	55-63-0	Prélèvement sur support contenant un adsorbant Désorption solvant + ultrasons Analyse HPLC – UV	DFG method 1 IFA 7560 OSHA 43	1B <i>uniquement pour la mesure de la phase vapeur (cat 3 pour phase mixte – non recommandée)</i>	1B <i>uniquement pour la mesure de la phase vapeur (cat 3 pour phase mixte – non recommandée)</i>	1B <i>uniquement pour la mesure de la phase vapeur (cat 3 pour phase mixte – non recommandée)</i>
		Prélèvement sur tube contenant un adsorbant Désorption solvant GC –ECD	NIOSH 2507	1B <i>uniquement pour la mesure de la phase vapeur</i>	3 <i>(non recommandée)</i>	3 <i>(non recommandée)</i>
Tétrachlorure de carbone	56-23-5	Prélèvement actif sur tube charbon actif Désorption CS ₂ Analyse GC/FID	INSHT MTA/MA-042/A99 NIOSH 1003 OSHA 07	1B	3 <i>(non recommandée)</i>	1B

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie		
substance	n° CAS			Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
				VLEP-8 h	VLCT-15min	
HCN	74-90-8	Prélèvement actif sur un support chaux sodée Désorption eau Analyse par spectrophotométrie	NIOSH 6010	1B pour HCN	3 pour HCN (non recommandée)	1B pour HCN
	KCN	151-50-8		Catégorie 3* pour KCN et NaCN (non recommandée)		
NaCN	143-33-9	Prélèvement actif sur un support chaux sodée Désorption eau Analyse par chromatographie ionique	NIOSH 6017	1B pour HCN	3 pour HCN (non recommandée)	1B pour HCN
				Catégorie 3* pour KCN et NaCN (non recommandée)		
Chlorure de vinylidène	75-35-4	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par chromatographie gazeuse et détection à ionisation de flamme (GC/FID)	OSHA 19	1B	1B	1A
Orthosilicate de tétraéthyle	78-10-4	Prélèvement sur un support contenant un adsorbant solide désorption solvant Analyse par chromatographie gazeuse et détection à ionisation de flamme (GC/FID)	NIOSH S264 Métropol M208	1B	NA	NA
Acide acrylique	79-10-7	Prélèvement actif sur résine amberlite XAD 8 Dosage par chromatographie en phase liquide (détecteur UV/visible)	OSHA 28	1B (VLEP-8h Fr et VLEP-8h Eu)	1B (VLCT-15min Fr)	1B (VLCT-15min Fr)
Nitroéthane	79-24-3	Prélèvement actif sur tube XAD2 désorption acétate d'éthyle Analyse par GC/FID	NIOSH 2526	1B	3 (non recommandée)	1B

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie		
				Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
substance	n° CAS			VLEP-8 h	VLCT-15min	
Bisphénol A	80-05-7	Prélèvement actif sur filtre GF extraction solvant Analyse par HPLC/UV/VIS ou PAD	BGI 505-75-01 OSHA 1018	1B	NA	NA
1,4 dichlorobenzène	106-46-7	Prélèvement actif sur tube charbon actif – Désorption CS ₂ – Analyse GC/FID	NIOSH 1003	1B (VLEP-8h Fr)	1B (VLCT-15min Eu)	1B (VLCT-15min Eu)
		Prélèvement actif sur tube de Tenax – Désorption thermique – Analyse GC/FID	DFG method 1 (2010) NF ISO 16017-1	1B (VLEP-8h Fr)	1B (VLCT-15min Eu)	1B (VLCT-15min Eu)
Acétate d'éthyle	141-78-6	Prélèvement actif sur tube charbon actif Désorption CS ₂ Analyse GC/FID	NIOSH 1457, DFG2, MTA/MA-023/A92, BGIA 7322 et protocoles utilisant des dispositifs de piégeage similaires	1B	1B	1B
		Prélèvement actif sur tube de charbon actif Désorption solvant Analyse par Head-space GC/FID	DFG solvent mixtures method 4	1B	1B	1B
		Prélèvement Passif sur support adsorbant (charbon actif) – désorption CS ₂ - Analyse GC/FID	MétoPol 021+C, MDHS 88, ISO 16002-2	1B	3 (non recommandée)	3 (non recommandée)
Diacétyl	431-03-8	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant et dérivatisation Analyse par GC/ECD	OSHA 1012	1B	1B	1B

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie		
substance	n° CAS			Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
				VLEP-8 h	VLCT-15min	
Dioxyde de soufre	7446-09-5	Prélèvement actif sur tube en verre contenant (en série) un filtre en fibre de verre (non-imprégné), un filtre imprégné d'une solution de Na ₂ CO ₃ et deux couches de silicagel imprégné de nitrate d'argent – désorption solution de Na ₂ CO ₃ / NaHCO ₃ + H ₂ O ₂ Analyse par chromatographie ionique avec colonne de suppression	OSHA 1011	1B	1B	1B
NA : non applicable – La directive (UE) 2017/164 n'établit pas de valeur limite (*) méthode non évaluable par manque de données de validation						

Tableau 3 : Substances disposant d'une méthode de mesure classée en catégorie 2 pour au moins une VLEP

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie		
				Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
substance	n° CAS			VLEP-8 h	VLCT-15min	
2-éthylhexan-1-ol	104-76-7	Prélèvement actif sur tube charbon actif Désorption CS ₂ Analyse GC/FID	MétoPol M 88 OSHA PV 2033	2 <i>Uniquement pour la mesure de la phase vapeur</i> (Cat. 3 pour la mesure de la phase mixte (méthode non recommandée))	NA	NA
Oxyde de calcium Dihydroxyde de Calcium	1305-78-8 1305-62-0	Prélèvement actif de la fraction alvéolaire sur filtre MCE – désorption solvant – Analyse par spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAAF)	OSHA id 121 IRSST-1 NIOSH 7020	2	2	2
		Prélèvement actif de la fraction alvéolaire – minéralisation acide – analyse par spectrométrie d'émission atomique avec plasma) couplage inductif (ICP-AES)	NF ISO 15202 (partie 1 à 3) NIOSH 7300, 7301, 7302, 7303, 7304, 7306 INRS M122	2	2	2
		Prélèvement actif de la fraction alvéolaire sur filtre de quartz – désorption eau et acide dilué – Analyse par chromatographie ionique / détection conductimétrique (IC – CD)	DFG-1 BIA 7695 BGIA 7638 NF ISO 17091	2	3 (non recommandée)	2

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie		
				Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
substance	n° CAS			VLEP-8 h	VLCT-15min	
Hydruure de lithium	7580-67-8	Prélèvement actif de la fraction inhalable – minéralisation en milieu acide – Analyse par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP – AES)	NF ISO 15202-1 NF ISO 15202-2 NF ISO 15202-3, NIOSH 7300 NIOSH 7301 NIOSH 7302 NIOSH 7303 NIOSH 7304 NIOSH 7306	NA	2	2
Monoxyde d'azote	10102-43-9	Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant – analyse spectrométrie visible	NIOSH 6014	2	NA	NA
		Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant – analyse chromatographie ionique	OSHA id 190	2	NA	NA
Dioxyde d'azote	10102-44-0	Prélèvement actif sur tube imprégné de Triéthanolamine (TEA) – désorption solvant – analyse spectrométrie visible	NIOSH 6014	2	3 <i>(non recommandée)</i>	2
		Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant – analyse chromatographie ionique	OSHA id 182	2	3 <i>(non recommandée)</i>	2

NA : non applicable – La directive (UE) 2017/164 n'établit pas de valeur limite

Tableau 4 : Substances ne disposant pas d'une méthode de mesure validée ou indicative pour l'ensemble des VLEP

Identification de la substance		Remarque
substance	n° CAS	
Amitrole	61-82-5	Il n'existe pas de mesure validée ou indicative pour l'ensemble des VLEP établies par la directive 2017/164
Diphényléther	101-84-8	
Acroléine	107-02-8	
Formiate de méthyle	107-31-3	
But-2-yne-1,4-diol	110-65-6	
Terphényles hydrogénés	61788-32-7	
KCN, NaCN	151-50-8 143-33-9	Il n'existe pas de mesure validée ou indicative pour les VLEP établies par la directive 2017/164 (une méthode non validée et données disponibles insuffisantes pour évaluer les autres méthodes).
Acide acrylique	79-10-7	Il n'existe pas de méthode de mesure validée ou indicative pour le suivi de la VLCT-1min recommandée par la directive 2017/164

Sigles et abréviations

ACGIH : American Conference of Governmental Industrial Hygienists

AGS : Ausschuss für Gefahrstoffe

ANSES : Agence nationale de sécurité sanitaire : alimentation-environnement-travail

BGI : Berufsgenossenschaften Informationen

BGIA : Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz

BIA : Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit

BPA : Bisphénol A

CaO : oxyde de calcium

Ca(OH)₂ : dihydroxyde de calcium

CAS : Chemical Abstracts Service

CCl₄ : tétrachlorure de carbone

CE : Commission européenne

CES : Comité d'Experts Spécialisé

CI : chromatographie ionique

CLP : Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures - classification des produits chimiques

CMR : cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction

COCT : Conseil d'Orientation sur les Conditions de Travail

COV : Composé organique volatil

CPG : Chromatographie en phase gazeuse (GC : Gas Chromatography)

CS₂ : disulfure de carbone

DFG : Deutsche Forschungsgemeinschaft (Fondation allemande pour la recherche)

EC : esters de cellulose

ECHA : European chemicals agency (Agence européenne sur les substances chimiques)

EINECS : Inventaire Européen des Substances chimiques Commerciales Existantes

ELINCS : European List of Notified Chemical Substances

EPA : Environmental Protection Agency (Agence américaine de protection de l'environnement)

FID : Détecteur à ionisation de flamme (Flame Ionization Detector)

FT : fiche toxicologique

GC : Chromatographie phase gazeuse (Gas Chromatography)

GT : Groupe de Travail

HCN : cyanure d'hydrogène, acide cyanhydrique

HCSP : Haut conseil de la santé publique

HSDB : Hazardous Substances Data Bank (Banque de données sur les substances dangereuses)

HSE : Health and safety executive

HPLC : High performance liquid chromatography (chromatographie liquide haute performance)

IFA : Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung

IO : Inorganic compendium

ICP-MS : spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif

ICP-AES : spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif
INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité
ISO : International Standard Organization
IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry
KCN : cyanure de potassium
LD : limite de détection
LiH : hydrure de lithium
LOD : limit of detection
LOQ = limit of quantification
LQ = limite de quantification
MAK : Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
MDHS : Methods for the Determination of Hazardous Substances
MS : Mass Spectrometry
NaCN : cyanure de sodium
NEDA: N-(1-Naphthyl) Ethylenediamine Dihydrochloride
NIOSH : National Institute for Occupational Safety and Health
NMAM : NIOSH manual of analytical methods
NO : monoxide d'azote
NO₂ : dioxyde d'azote
OSHA : Occupational Safety and Health Administration
PST : Plan santé au travail
REACH : Registration, Evaluation and Autorisation of CHemicals (enregistrement, évaluation et autorisation des substances chimiques)
SAA AET : spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite
SAA : spectrométrie d'absorption atomique
SCOEL : Scientific Committee on Occupational Exposure Limits
SFX : spectrométrie de fluorescence X
SM : Spectrométrie de masse
TCA : Tube de charbon actif
TCAN : tube de charbon actif de type NIOSH
TEA :Triéthanolamine
TO : °Toxic Organic Compendium
UV : Ultra violet
VGAI : Valeurs Guides de qualité d'Air Intérieur
VLCT : valeur limite court terme.
VLEP : valeur limite d'exposition professionnelle

Liste des tableaux

Tableau 1 : Dates d'adoption des rapports d'évaluation des méthodes de mesure par substance _____	21
Tableau 2 : Substances disposant d'une méthode de mesure classée en catégorie 1B pour au moins une VLEP _____	25
Tableau 3 : Substances disposant d'une méthode de mesure classée en catégorie 2 pour au moins une VLEP _____	29
Tableau 4 : Substances ne disposant pas d'une méthode de mesure validée ou indicative pour l'ensemble des VLEP _____	31
Tableau 5 : Identification du manganèse et des principaux composés inorganiques du manganèse _____	49
Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques du manganèse et des principaux composés inorganiques du manganèse _____	49
Tableau 7 : Classification et étiquetage du manganèse et ses principaux composés inorganiques _____	50
Tableau 8 : Données d'enregistrement pour le Mn et composés associés dans REACH _____	51
Tableau 9 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du manganèse et de ses composés inorganiques dans l'air des lieux de travail _____	54
Tableau 10 : Principe détaillé des méthodes recensées pour la mesure du manganèse et de ses composés inorganiques dans l'air des lieux de travail _____	55
Tableau 11 : Classement des méthodes de mesure du manganèse dans l'air des lieux de travail _____	56
Tableau 12 : Dispositifs de prélèvement des fractions inhalable et alvéolaire et débits préconisés _____	57
Tableau 13 : Modes de minéralisation proposés pour les méthodes ICP-AES, ICP-MS et SAA _____	58
Tableau 14 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 1 (manganèse et composés inorganiques) _____	62
Tableau 15 : Limites de quantification – Méthode 1 (manganèse et composés inorganiques) _____	63
Tableau 16 : Taux de récupération déterminés pour la méthode 1 (manganèse et composés inorganiques) _____	63
Tableau 17 : limites de détection pour l'analyse du manganèse des méthodes décrites par l'EPA _____	73
Tableau 18 : Méthodes recommandées pour la mesure du manganèse et de ses composés inorganiques dans l'air des lieux de travail _____	74
Tableau 19 : Identification du trinitrate de glycérol _____	78
Tableau 20 : Propriétés physico-chimiques du trinitrate de glycérol _____	79
Tableau 21 : Classification du trinitrate de glycérol _____	80
Tableau 22 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du trinitrate de glycérol dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur _____	81
Tableau 23 : Principe détaillé des méthodes de mesurage du trinitrate de glycérol dans l'air des lieux de travail _____	82
Tableau 24 : Classement des méthodes de mesure du trinitrate de glycérol dans l'air des lieux de travail _____	83
Tableau 25 : Méthodes recommandées pour la mesure du trinitrate de glycérol dans l'air des lieux de travail _____	92
Tableau 26 : Identification du tétrachlorure de carbone _____	94

Tableau 27 : Propriétés physico-chimiques chimiques du tétrachlorure de carbone _____	94
Tableau 28 : Classification du tétrachlorure de carbone _____	95
Tableau 29 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du tétrachlorure de carbone dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur _____	98
Tableau 30 : Principe détaillée des méthodes de mesure du tétrachlorure de carbone dans l'air des lieux de travail _____	99
Tableau 31 : Classement des méthodes de mesure du tétrachlorure de carbone dans l'air des lieux de travail _____	100
Tableau 32 : Principales caractéristiques des méthodes de mesure du tétrachlorure de carbone applicables pour l'air intérieur _____	108
Tableau 33 : Méthode recommandée pour la mesure du tétrachlorure de carbone dans l'air des lieux de travail _____	109
Tableau 34 : Identification de l'amitrole _____	112
Tableau 35 : Propriétés physico-chimiques de l'amitrole _____	112
Tableau 36 : Classification et étiquetage de l'amitrole _____	113
Tableau 37 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'amitrole dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur _____	115
Tableau 38 : Principe détaillé des méthodes de mesurage de l'amitrole dans l'air des lieux de travail _____	115
Tableau 39 : Classement des méthodes de mesure de l'amitrole dans l'air des lieux de travail _____	116
Tableau 40 : Identification des cyanures _____	121
Tableau 41 : Propriétés physico-chimiques des cyanures _____	122
Tableau 42 : Classification et étiquetage des cyanures _____	123
Tableau 43 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage des cyanures dans l'air des lieux de travail. _____	126
Tableau 44 : Classement des méthodes de mesure des cyanures dans l'air des lieux de travail _____	129
Tableau 45 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 5 au regard de la VLEP-8h recommandée (1 mg.m ⁻³) et éventuelles adaptations (cyanures) _____	137
Tableau 46 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 5 au regard de la VLCT-15min recommandée (5 mg.m ⁻³) et éventuelles adaptations (cyanures) _____	138
Tableau 47 : Méthodes recommandées pour la mesure de HCN dans l'air des lieux de travail _____	142
Tableau 48 : Identification du chlorure de vinylidène _____	144
Tableau 49 : Propriétés physico-chimiques du chlorure de vinylidène _____	145
Tableau 50 : Classification du chlorure de vinylidène _____	145
Tableau 51 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du chlorure de vinylidène dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur _____	147
Tableau 52 : Principe détaillé des méthodes de mesurage du chlorure de vinylidène dans l'air des lieux de travail _____	148
Tableau 53 : Classement des méthodes de mesure du chlorure de vinylidène dans l'air des lieux de travail _____	149
Tableau 54 : Méthode recommandée pour la mesure du chlorure de vinylidène dans l'air des lieux de travail _____	156

Tableau 55 : Identification de l'orthosilicate de tétraéthyle	159
Tableau 56 : Propriétés physico-chimiques de l'orthosilicate de tétraéthyle	160
Tableau 57 : Classification et étiquetage de l'orthosilicate de tétraéthyle	161
Tableau 58 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'orthosilicate de tétraéthyle dans l'air des lieux de travail	162
Tableau 59 : Principe détaillé des méthodes de mesurage de l'orthosilicate de tétraéthyle dans l'air des lieux de travail	163
Tableau 60 : Classement des méthodes de mesure de l'orthosilicate de tétraéthyle dans l'air des lieux de travail	163
Tableau 61 : Méthode recommandée pour la mesure de l'orthosilicate de tétraéthyle dans l'air des lieux de travail	167
Tableau 62 : Identification de l'acide acrylique	168
Tableau 63 : Propriétés physico-chimiques de l'acide acrylique	169
Tableau 64 : Classification et étiquetage de l'acide acrylique	170
Tableau 65 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'acide acrylique dans l'air des lieux de travail	171
Tableau 66 : Principe détaillé des méthodes de mesurage de l'acide acrylique dans l'air des lieux de travail	172
Tableau 67 : Requêtes pour identifier une méthode de mesure en continu de l'acide acrylique	173
Tableau 68 : Classement des méthodes de mesure de l'acide acrylique dans l'air des lieux de travail	174
Tableau 69 : Domaine de mesure accessible de la méthode 3 pour une comparaison aux valeurs de VLEP-8H (française et européenne) (acide acrylique)	179
Tableau 70 : Domaine de mesure accessible de la méthode 3 pour une comparaison à la VLCT-15min française (acide acrylique)	179
Tableau 71 : Méthode recommandée pour la mesure de l'acide acrylique dans l'air des lieux de travail	182
Tableau 72 : Identification du nitroéthane	184
Tableau 73 : Propriétés physico-chimiques du nitroéthane	184
Tableau 74 : Classification et étiquetage du nitroéthane	185
Tableau 75 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du nitroéthane dans l'air des lieux de travail	186
Tableau 76 : Classement de la méthode de mesure du nitroéthane dans l'air des lieux de travail	187
Tableau 77 : Méthode recommandée pour la mesure du nitroéthane dans l'air des lieux de travail	192
Tableau 78 : Identification du bisphénol A	193
Tableau 79 : Propriétés physico-chimiques du bisphenol A	193
Tableau 80 : Classification du bisphénol A	194
Tableau 81 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du bisphénol A dans l'air des lieux de travail	196
Tableau 82 : Classement des méthodes de mesure du bisphénol A dans l'air des lieux de travail	196
Tableau 83 : Méthode recommandée pour la mesure du bisphénol A dans l'air des lieux de travail	200
Tableau 84 : Identification du diphényléther	201

Tableau 85 : Propriétés physico-chimiques du diphenyléther _____	202
Tableau 86 : Classification du diphenyléther _____	203
Tableau 87 : Méthodes recensées pour la mesure du diphenyléther dans l'air des lieux de travail _____	204
Tableau 88 : Classement des méthodes de mesure du diphenyléther dans l'air des lieux de travail _____	206
Tableau 89 : Identification du 2-éthylhexan-1-ol _____	212
Tableau 90 : Propriétés physico-chimiques du 2-éthylhexan-1-ol _____	213
Tableau 91 : Classification du 2-éthylhexan-1-ol _____	213
Tableau 92 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du 2-éthylhexan-1-ol dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur _____	215
Tableau 93 : Principe détaillé des méthodes de mesure du 2-éthylhexan-1-ol dans l'air des lieux de travail _____	215
Tableau 94 : Propriétés physico-chimiques des substances proches du 2-éthylhexan-1-ol _____	216
Tableau 95 : Classement des méthodes de mesure du 2-éthylhexan-1-ol dans l'air des lieux de travail _____	217
Tableau 96 : Méthode recommandée pour la mesure du 2-éthylhexan-1-ol dans l'air des lieux de travail _____	221
Tableau 97 : Identification du 1,4-dichlorobenzène _____	222
Tableau 98 : Propriétés physico-chimiques du 1,4 dichlorobenzène _____	222
Tableau 99 : Classification et étiquetage du 1,4-dichlorobenzène _____	223
Tableau 100 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du 1,4-dichlorobenzène dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur _____	225
Tableau 101 : Principe détaillé des méthodes de mesurage du 1,4-dichlorobenzène dans l'air des lieux de travail _____	225
Tableau 102 : Classement des méthodes de mesure du 1,4-dichlorobenzène dans l'air des lieux de travail _____	227
Tableau 103 : Détermination du domaine de mesure accessible pour le suivi de la VLEP-8h avec la méthode 1 (1,4-dichlorobenzène) _____	232
Tableau 104 : Détermination du domaine de mesure accessible pour le suivi de la VLCT-15min avec la méthode 1 (1,4-dichlorobenzène) _____	232
Tableau 105 : Détermination du domaine de mesure accessible pour le suivi de la VLEP-8h avec la méthode 3 (1,4-dichlorobenzène) _____	235
Tableau 106 : Méthodes recommandées pour la mesure du 1,4-dichlorobenzène dans l'air des lieux de travail _____	237
Tableau 107 : Identification de l'acroléine _____	240
Tableau 108 : Propriétés physico-chimiques de l'acroléine _____	240
Tableau 109 : Classification et étiquetage de l'acroléine _____	241
Tableau 110 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'acroléine dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur _____	243
Tableau 111 : Principe détaillé des méthodes de mesurage de l'acroléine dans l'air des lieux de travail _____	244
Tableau 112 : Classement des méthodes de mesurage de l'acroléine dans l'air des lieux de travail _____	245
Tableau 113 : Méthodes de mesures alternatives reposant sur un prélèvement actif identifiées dans la littérature (Anses, 2013) _____	255

Tableau 114 : Identification du formiate de méthyle _____	259
Tableau 115 : Classification du formiate de méthyle _____	260
Tableau 116 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du formiate de méthyle dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur _____	261
Tableau 117 : Identification du but-2-yne-1,4-diol _____	265
Tableau 118 : Propriétés physico-chimiques du but-2-yne-1,4-diol _____	265
Tableau 119 : Classification du but-2-yne-1,4-diol _____	266
Tableau 120 : Composés aux fonctionnalités et propriétés physico-chimiques similaires au but-2-yne-1,4-diol _____	268
Tableau 121 : Identification de l'acétate d'éthyle _____	269
Tableau 122 : Propriétés physico-chimiques de l'acétate d'éthyle _____	270
Tableau 123 : Classification et étiquetage de l'acétate d'éthyle _____	271
Tableau 124 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'acétate d'éthyle dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur _____	274
Tableau 125 : Principe détaillé des méthodes recensées pour la mesure de l'acétate d'éthyle dans l'air des lieux de travail _____	275
Tableau 126 : Classement des méthodes de mesure de l'acétate d'éthyle dans l'air des lieux de travail _____	276
Tableau 127 : Méthodes recommandées pour la mesure de l'acétate d'éthyle dans l'air des lieux de travail _____	288
Tableau 128 : Identification du diacétylène _____	291
Tableau 129 : Propriétés physico-chimiques du diacétylène _____	292
Tableau 130 : Classification du diacétylène transmises par les entreprises _____	293
Tableau 131 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du diacétylène dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur _____	294
Tableau 132 : Principe détaillé des méthodes de mesurage du diacétylène dans l'air des lieux de travail _____	295
Tableau 133 : Classement des méthodes de mesure du diacétylène dans l'air des lieux de travail _____	296
Tableau 134 : Méthode recommandée pour la mesure du diacétylène dans l'air des lieux de travail _____	300
Tableau 135 : Identification de l'oxyde et hydroxyde de calcium _____	302
Tableau 136 : Propriétés physico-chimiques du CaO et Ca(OH) ₂ _____	302
Tableau 137 : Classification et étiquetage de l'oxyde et l'hydroxyde de calcium _____	303
Tableau 138 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du Ca(OH) ₂ et du CaO dans l'air des lieux de travail _____	306
Tableau 139 : Principe détaillé des méthodes recensées pour la mesure du Ca(OH) ₂ et du CaO dans l'air des lieux de travail _____	307
Tableau 140 : Équivalences des concentrations des différents domaines de validation en calcium total (en mg.m ⁻³) _____	308
Tableau 141 : Classement des méthodes de mesure du CaO et Ca(OH) ₂ dans l'air des lieux de travail _____	309
Tableau 142 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 1 (CaO et Ca(OH) ₂) _____	315
Tableau 143 : Limites de détection (LOD) et détermination des limites de quantification (LOQ) équivalentes en Ca _____	316

Tableau 144 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 2 (CaO et Ca(OH) ₂)	319
Tableau 145 : Limites de détection (LOD) et détermination des limites de quantification (LOQ) en Ca	320
Tableau 146 : Taux de récupération déterminés pour la méthode 2 (CaO et Ca(OH) ₂)	321
Tableau 147 : limites de détection pour l'analyse du calcium des méthodes décrites par l'EPA	326
Tableau 148 : Méthodes recommandées pour la mesure du Ca(OH) ₂ et CaO dans l'air des lieux de travail	328
Tableau 149 : Identification du dioxyde de soufre	331
Tableau 150 : Propriétés physico-chimiques du dioxyde de soufre	331
Tableau 151 : Classification du dioxyde de soufre	332
Tableau 152 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du dioxyde de soufre dans l'air des lieux de travail et dans l'air extérieur	334
Tableau 153 : Classement des méthodes de mesure du SO ₂ dans l'air des lieux de travail	336
Tableau 154 : Principales caractéristiques des méthodes de mesure de dioxyde de soufre pour l'air extérieur	345
Tableau 155 : Méthode recommandée pour la mesure du dioxyde de soufre dans l'air des lieux de travail	347
Tableau 156 : Identification de l'hydrure de lithium	349
Tableau 157 : Propriétés physico-chimiques de l'hydrure de lithium, du lithium et de l'hydroxyde de lithium	349
Tableau 158 : Classification et étiquetage de l'hydrure de lithium	350
Tableau 159 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du lithium dans l'air des lieux de travail	352
Tableau 160 : Principe détaillé des méthodes de mesurage du Li dans l'air des lieux de travail	353
Tableau 161 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du LiOH dans l'air des lieux de travail	354
Tableau 162 : Classement des méthodes de mesure du Li et LiOH (LiH) dans l'air des lieux de travail	355
Tableau 163 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 2 (Li)	358
Tableau 164 : Limites de détection (LOD) et détermination des limites de quantification (LOQ) équivalente (Li)	359
Tableau 165 : Taux de récupération déterminés pour la méthode 2 (Li)	359
Tableau 166 : LOQ (en µg.m ⁻³) de la méthode 4 en fonction du volume de prélèvement	361
Tableau 167 : limites de détection pour l'analyse du lithium des méthodes décrites par l'EPA	363
Tableau 168 : Méthode recommandée pour la mesure du Li (LiH) dans l'air des lieux de travail	364
Tableau 169 : Identification du monoxyde d'azote	367
Tableau 170 : Propriétés physico-chimiques du monoxyde d'azote	368
Tableau 171 : Classification du monoxyde d'azote transmise par les entreprises	369
Tableau 172 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du monoxyde d'azote dans l'air des lieux de travail	371
Tableau 173 : Classement des méthodes de mesure du monoxyde d'azote dans l'air des lieux de travail	372
Tableau 174 : Méthodes recommandées pour la mesure du monoxyde d'azote dans l'air des lieux de travail	379

Tableau 175 : Identification du dioxyde d'azote _____	381
Tableau 176 : Propriétés physico-chimiques du dioxyde d'azote _____	381
Tableau 177 : Classification du dioxyde d'azote _____	382
Tableau 178 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du dioxyde d'azote dans l'air des lieux de travail _____	384
Tableau 179 : Classement des méthodes de mesure du dioxyde d'azote dans l'air des lieux de travail ____	385
Tableau 180 : Échantillonneurs par diffusion passive de NO ₂ commercialisés (source Anses 2013) ____	396
Tableau 181 : Méthodes recommandées pour la mesure du dioxyde d'azote dans l'air des lieux de travail	398
Tableau 182 : Identification des terphényles hydrogénés _____	400
Tableau 183 : Propriétés physico-chimiques des terphényles hydrogénés _____	401
Tableau 184 : Classification proposée dans les dossiers d'enregistrement par les industriels selon les critères du règlement (CE) N°1272/2008 _____	401
Tableau 185 : Requêtes pour recherche méthodes de mesure des terphényles hydrogénés dans l'air ____	403
Tableau 186 : Méthodes de mesure de catégorie 1B recommandées pour les substances listées en annexe de la directive européenne 2017/164/UE _____	407
Tableau 187 : Méthodes de mesure de catégorie 2 recommandées pour les substances listées en annexe de la directive européenne 2017/164/UE _____	411

Liste des figures

Figure 1 : Principe général (Anses, 2016)	47
Figure 2 : Manganèse et composés inorganiques - Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h pour la fraction inhalable établie dans la directive 2017/164 – débit de 2 l.min ⁻¹ – 8H (960 L)	59
Figure 3 : Manganèse et composés inorganiques - Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h (fraction alvéolaire) – débit de 1,7 l.min ⁻¹ – 8H (816 L)	60
Figure 4 : Principe des différentes méthodes de mesure de la concentration en métaux décrites par l'EPA	72
Figure 5 : Trinitrate de glycérol - Domaine de mesure accessible à partir des données des différents protocoles comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h	84
Figure 6 : Trinitrate de glycérol - Domaine de mesure accessible à partir des données des différents protocoles comparés au domaine 0,1 à 2 fois et 0,5 à 2 fois la VLCT-15 min	85
Figure 7 : Tétrachlorure de carbone - Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h	101
Figure 8 : Tétrachlorure de carbone - Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois et 0,5 à 2 fois la VLCT-15 min	101
Figure 9 : HCN - Domaine de mesure accessible des différentes méthodes par rapport à la VLEP-8h	130
Figure 10 : Cyanures particulaires - Domaine de mesure accessible des différentes méthodes par rapport à la VLEP-8h	130
Figure 11 : HCN - Domaine de mesure accessible des différentes méthodes de mesurage par rapport à la VLCT-15min	131
Figure 12 : Cyanures particulaires - Domaine de mesure accessible des différentes méthodes par rapport à la VLCT-15min	131
Figure 13 : Chlorure de vinylidène - Domaine de validité et limite de quantification de la méthode 1 comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h établie dans la directive européenne 2017/164	150
Figure 14 : Chlorure de vinylidène - Domaine de validité et limite de quantification de la méthode 1 comparés au domaine 0,1 à 2 fois et 0,5 à 2 fois la VLCT-15 min établie dans la directive européenne 2017/164	150
Figure 15 : Orthosilicate de tétraéthyle - Domaine de validité et limites de quantification de la méthode comparée au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h	164
Figure 16 : Acide acrylique - Domaine de mesure accessible et limite de quantification de la méthode 3 au regard des VLEP-8h française (VLEP-8h Fr) et établie par la directive européenne n°2017/164 (VLEP-8h Eu)	175
Figure 17 : Acide acrylique - Domaine de mesure accessible et limite de quantification de la méthode 3 au regard de la VLCT-15min française.	175
Figure 18 : Nitroéthane - Domaine de validité et limite de quantification de la méthode 1 comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h établie dans la directive 2017/164	188
Figure 19 : Nitroéthane - Domaine de validité et limite de quantification de la méthode 1 comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min proposée dans le projet de 4 ^{ème} directive européenne	188
Figure 20 : Bisphénol A - Domaine de validité et limites de quantification de différentes méthodes comparées au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h	197

Figure 21 : Diphényléther - Domaine de validation et limite de quantification des méthodes de mesure comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h établie dans la directive 2017/164	207
Figure 22 : Diphényléther - Domaine de validation et limite de quantification des méthodes de mesure comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min établie dans la directive 2017/164	207
Figure 23 : 2-éthylhexan-1-ol - Domaine de validité et limites de quantification de la méthode 1 comparées au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h	217
Figure 24 : 1,4-dichlorobenzène - Domaine de mesure accessible des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h actuelle française	228
Figure 25 : 1,4-dichlorobenzène - Domaine de mesure accessible des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois et 0,5 à 2 fois la VLCT-15min établie dans la directive européenne 2017/164	228
Figure 26 : Acroléine - Domaine de validité et limite de quantification de la méthode 1 comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h établie dans la directive européenne 2017/164	246
Figure 27 : Acroléine - Domaine de validité et limite de quantification de la méthode 1 comparés au domaine 0,1 à 2 fois et 0,5 à 2 fois la VLCT-15 min établie dans la directive européenne 2017/164	246
Figure 28 : Réaction d'un composé carbonylé avec la DNPH qui amène la formation d'un dérivé hydrazone (Schulte et al, 2001)	248
Figure 29 : Formation du dimère d'acroléine (Herrington <i>et al.</i> , 2005)	249
Figure 30 : Représentation des mécanismes réactionnels de l'acroléine avec la DNHP décrits dans la littérature	249
Figure 31 : Acétate d'éthyle - Domaine de validité et limite de quantification des méthodes recommandées au regard de la VLEP-8h	277
Figure 32 : Acétate d'éthyle - Domaine de validité et limite de quantification des méthodes recommandées au regard de la VLCT-15min	277
Figure 33 : Diacétyl - Domaine de validité et limites de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h	296
Figure 34 : Diacétyl - Domaine de validité et limites de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15 min	297
Figure 35 : CaO - Domaines de validité et limites de quantification des différentes méthodes de mesurage comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h pour la fraction alvéolaire établie dans la directive 2017/164 – débit de 1,7 L.min ⁻¹ – 8 h (816 L)	310
Figure 36 : Ca(OH) ₂ - Domaines de validité et limites de quantification des différentes méthodes de mesurage comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h pour la fraction alvéolaire établie dans la directive 2017/164 – débit de 1,7 L.min ⁻¹ – 8 h (816 L)	311
Figure 37 : CaO - Domaines de validité et limites de quantification des différentes méthodes de mesurage comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min pour la fraction alvéolaire établie dans la directive 2017/164 – débit de 1,7 L.min ⁻¹ – 15 min (25,5 L)	312
Figure 38 : Ca(OH) ₂ - Domaines de validité et limites de quantification des différentes méthodes de mesurage comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min pour la fraction alvéolaire établie dans la directive 2017/164 – débit de 1,7 L.min ⁻¹ – 15 min (25,5 L)	313
Figure 39 : Principe des différentes méthodes de mesure de la concentration en métaux décrites par l'EPA	325
Figure 40 : Dioxyde de soufre - Domaine de validité et limites de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h	337
Figure 41 : Dioxyde de soufre - Domaine de validité et limites de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15 min	337

Figure 42 : LiH - Domaines de validité et limites de quantification des protocoles de la méthode 2 comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min (pour LiH et VLCT-15min équivalente en Li) pour la fraction inhalable établie dans la directive européenne 2017/164 – débit de 2 L.min⁻¹ – 15 min (30 L) _____ 356

Figure 43 : Principe des différentes méthodes de mesure de la concentration en métaux décrites par l'EPA _____ 362

Figure 44 : Monoxyde d'azote - Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h. _____ 372

Figure 45 : Dioxyde d'azote - Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h établie dans la directive européenne 2017/164 _____ 386

Figure 46 : Dioxyde d'azote - Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min établie dans la directive européenne 2017/164 _ 386

1 Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise

1.1 Contexte

L'Agence nationale de sécurité sanitaire : alimentation-environnement-travail (Anses) élabore et recommande plusieurs types de valeurs de référence dans l'air fondées sur des critères exclusivement sanitaires, permettant de caractériser le lien entre une exposition aérienne à une substance chimique et l'occurrence d'un effet néfaste observé. Ces valeurs peuvent ensuite être utilisées par les pouvoirs publics en vue de fixer des valeurs réglementaires :

- Les valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) élaborées par le CES « Valeurs sanitaires de référence ».
- Les valeurs guides de qualité d'air intérieur (VGAI) élaborées par le CES « Évaluation des risques liés aux milieux aériens »

Le dispositif français d'établissement des VLEP comporte trois phases clairement distinctes :

- une phase d'expertise scientifique indépendante confiée à l'Afsset dans le cadre du plan santé au travail 2005-2009 (PST), puis à l'Anses suite à la fusion de l'Afsset et de l'Afssa en 2010 ;
- une phase d'établissement d'un projet réglementaire de valeur limite contraignante ou indicative par le ministère chargé du travail ;
- une phase de concertation sociale lors de la présentation du projet réglementaire au sein du Conseil d'Orientation sur les Conditions de Travail (COCT). L'objectif de cette phase étant de discuter de l'effectivité des valeurs limites et de déterminer d'éventuels délais d'application, fonction de problèmes de faisabilité technico-économique.

L'existence d'une méthode de mesure validée ou la possibilité de mise au point d'une méthode de mesure validée avec un calendrier relativement précis (entrée en vigueur de la VLEP selon ce calendrier) est un des trois critères retenus par le COCT pour établir une valeur limite d'exposition professionnelle contraignante, dont le respect est obligatoire.

Le contrôle technique des VLEP est encadré par les dispositions du Code du travail (articles R. 4412-27 à R. 4412-31 pour les agents chimiques dangereux et articles R. 4412-76 à R. 4412-80 pour les agents chimiques classés cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR)). Ces dispositions sont complétées par l'arrêté du 15 décembre 2009 relatif aux contrôles techniques des valeurs limites d'exposition professionnelle sur les lieux de travail et aux conditions d'accréditation des organismes chargés des contrôles (publié au journal officiel du 17 décembre 2009).

Pour faire face à l'enjeu sanitaire que représente la qualité de l'air intérieur et apporter aux pouvoirs publics des éléments utiles à la gestion de ce risque, l'Anses s'est autosaisie en 2004 afin d'élaborer des valeurs guides de qualité d'air intérieur (VGAI) en France. Les VGAI proposées par l'Anses constituent le socle initial du procédé institutionnel visant à fixer des valeurs réglementaires de surveillance de la qualité de l'air intérieur.

Afin d'appuyer les pouvoirs publics dans l'élaboration de valeurs opérationnelles permettant de mettre en place des actions d'amélioration de la qualité d'air intérieur, le ministère chargé de la

santé a demandé au Haut conseil de la santé publique (HCSP) de proposer, à partir des VGAI de l'Anses, des valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos, ainsi qu'un calendrier pour leur déploiement. Le HCSP formule des propositions afin d'éclairer les gestionnaires du risque sur les niveaux de concentration à partir desquels des actions sont à entreprendre. Le HCSP tient compte de considérations pratiques, réglementaires, juridiques, économiques et sociologiques.

Enfin, conformément à la loi du 1er août 2008 relative à la responsabilité environnementale, les VGAI réglementaires sont établies par le ministère chargé de l'écologie, inscrites dans le code de l'environnement et sont associées à des mesures de gestion.

La surveillance de la qualité de l'air intérieur va se mettre en place progressivement notamment dans les établissements accueillant des enfants⁶. Les moyens d'aération devront être évalués et la mesure du formaldéhyde, du benzène et du dioxyde de carbone sera réalisée dans certains établissements recevant du public⁷. Les mesures de polluants seront en particulier mises en regard des valeurs-guides pour l'air intérieur et de valeurs déclenchant des investigations complémentaires.

Les travaux d'expertise de l'Anses concernant les VGAI et les VLEP comprennent également une évaluation des méthodes de mesures disponibles pour la comparaison des niveaux d'exposition sur le lieu de travail et dans l'air intérieur uniquement avec les valeurs recommandées par l'Anses.

1.2 Objet de la saisine

La Commission européenne fixe des valeurs limites indicatives européennes d'exposition professionnelle. Elle est assistée pour accomplir cette tâche par un comité scientifique d'experts européens en charge des valeurs limites d'exposition professionnelle (le SCOEL⁸).

Les valeurs limites indicatives européennes sont fixées sur la base des recommandations scientifiques émises par le comité d'experts européens. Elles indiquent les seuils d'exposition en dessous desquels, en général, les substances concernées ne devraient avoir aucun effet nuisible après une exposition de courte durée (pour la valeur limite court terme) ou une exposition quotidienne durant toute une vie professionnelle (pour la valeur limite 8 heures).

Pour toutes les valeurs limites européennes indicatives, les États-Membres sont tenus de fixer une valeur limite d'exposition professionnelle nationale en tenant compte de la valeur limite communautaire mais peuvent déterminer son caractère conformément à la législation et à la pratique nationales⁹.

Dans la mesure où il existe des recommandations du Scoel pour l'ensemble des substances de la directive, une réévaluation des effets sanitaires de ces substances n'est pas effectuée par l'Anses lorsque des directives européennes fixant des VLEP sont publiées. Dans la mesure où aucune évaluation approfondie des méthodes de mesure disponibles n'est réalisée par le Scoel, l'Anses est saisie pour réaliser ces évaluations afin que le ministère chargé du travail puisse disposer de

⁶ Comme prévu par le décret 2011-1728 du 2 décembre 2011

⁷ Décret n°2012-14 du 5 janvier 2012

⁸ Scientific committee of occupational exposure limits

⁹ Cf Directive (UE) 2017/164 de la Commission du 31 janvier 2017 établissant une quatrième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et portant modification des directives de la Commission 91/322/CEE, 2000/39/CE et 2009/161/UE

l'ensemble des éléments nécessaires pour fixer la nature contraignante ou indicative de la valeur limite dans le droit national.

La qualité de ces méthodes et leur applicabilité à la mesure des expositions aux fins de comparaison à une VLEP ont été évaluées notamment sur leur conformité aux exigences de performance de la NF EN 482 et de leur niveau de validation.

La directive (UE) 2017/164 de la Commission du 31 janvier 2017 établit une quatrième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle pour 31 substances.

Parmi ces 31 substances, 4 ont fait l'objet d'une expertise antérieure par l'Anses pour élaborer des VLEP et recommander des méthodes de mesure associées à ces recommandations de VLEP. Il s'agit de l'acide acétique, du chlorure de méthylène, du tétrachloroéthylène et du monoxyde de carbone. Aussi, une réévaluation des méthodes de mesures de ces substances n'a pas été réalisée dans le cadre de la présente expertise, puisque déjà disponible.

Parmi les 27 autres substances figurant dans la directive, la plupart disposent de VLEP françaises soit réglementaires contraignantes fixées par décret, réglementaires indicatives fixées par arrêté, ou indicatives fixées par circulaire. Lorsque ces VLEP françaises étaient inférieures aux valeurs établies dans la directive ou de nature différentes (VLEP-8h au lieu de VLCT-15min ou inversement), le ministère chargé du travail a été sollicité pour statuer sur le choix des VLEP à retenir pour pouvoir effectuer l'évaluation des méthodes de mesure.

1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

L'Anses a confié au comité d'experts spécialisé (CES) « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel » (CES VLEP) l'instruction de cette saisine. L'Agence a également mandaté le groupe de travail « métrologie » pour cette instruction.

Les travaux d'expertise ont été soumis régulièrement au CES VLEP tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques.

Le présent rapport a été établi à partir des rapports métrologie élaborés individuellement par substance par le groupe de travail « métrologie ». Les rapports produits par le groupe de travail tiennent compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres du CES VLEP.

Chaque rapport d'évaluation présente les différents protocoles de mesure de la substance concernée dans l'air des lieux de travail recensés et regroupés en fonction des méthodes mises en œuvre. Ces dernières ont ensuite été évaluées et classées au regard des exigences de performances indiquées notamment dans la norme NF EN 482 : « Atmosphère des lieux de travail – Exigences générales concernant les performances des modes opératoires de mesurage des agents chimiques » et des critères de décision détaillés dans le rapport méthodologie (Anses, 2016), selon le principe général rappelé sur la figure suivante.

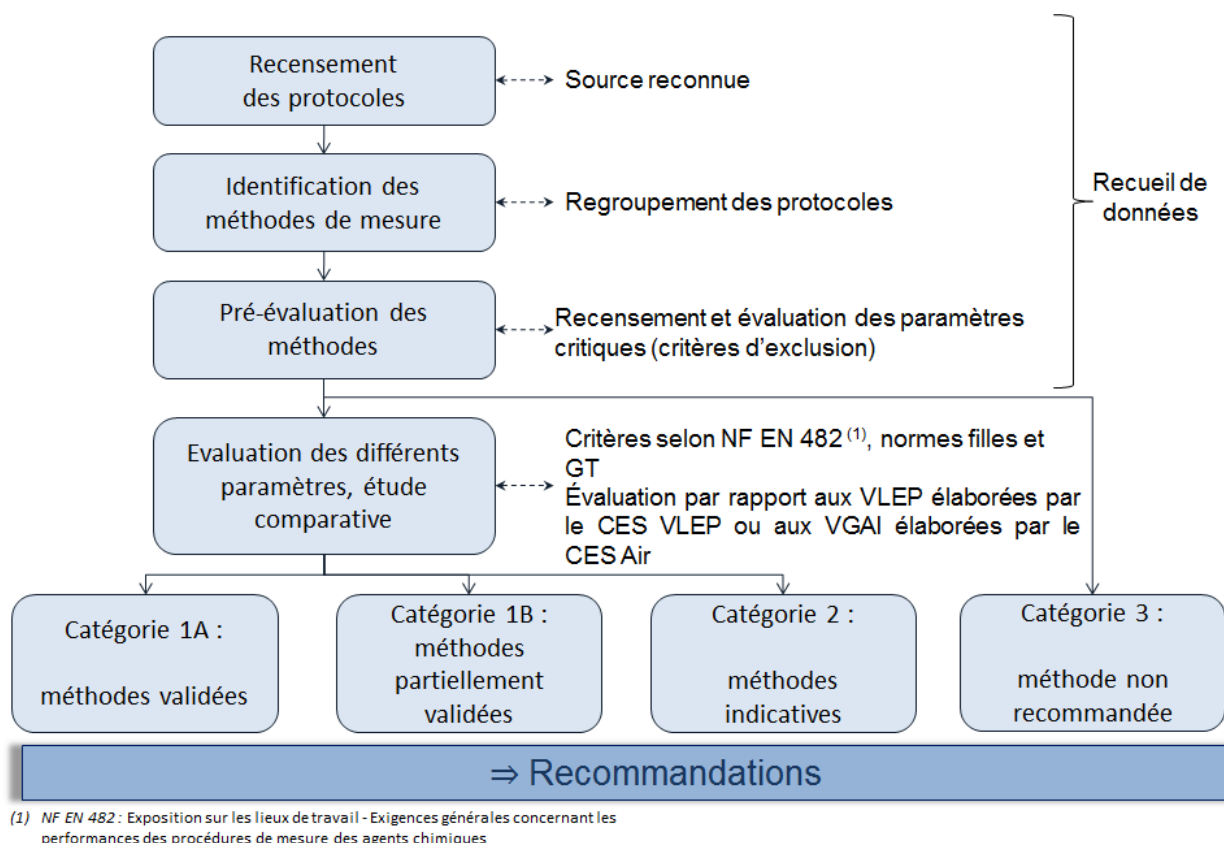


Figure 1 : Principe général (Anses, 2016)¹⁰

La liste des principales sources consultées est précisée dans le rapport méthodologie (Anses, 2016).

Le classement de ces méthodes est réalisé selon la manière suivante :

- catégorie 1A : la méthode est reconnue et validée (l'ensemble des critères de performance de la norme NF EN 482 sont satisfaits) ;
- catégorie 1B : la méthode est partiellement validée (les critères essentiels de performance de la norme NF EN 482 sont satisfaits) ;
- catégorie 2 : la méthode est indicative (des critères essentiels de validation ne sont pas suffisamment explicités) ;
- catégorie 3 : la méthode n'est pas recommandée (des critères essentiels de validation sont absents ou inappropriés).

Une étude comparative et détaillée des méthodes classées en catégorie 1A, 1B et 2 est réalisée au regard des différentes données de validation et de la faisabilité technique, de manière à recommander la ou les méthodes les plus appropriées pour la mesure des concentrations aux fins de comparaison aux VLEP.

¹⁰ Le terme « normes filles » fait référence aux normes disponibles fixant des exigences complémentaires à celles de la norme NF EN 482 devant être satisfaites pour certains types particuliers de procédures et de dispositifs de mesurage

Le sigle GT de cette figure désigne spécifiquement le GT Métrologie en charge du travail d'évaluation des méthodes de mesure

Pour complément d'information, les méthodes de mesure pour l'air intérieur sont également recensées et leur principales caractéristiques présentées, mais ces méthodes n'ont pas fait l'objet d'une évaluation.

Au regard de la question posée, le CES VLEP n'a pas examiné la pertinence des valeurs fixées par la directive.

Ces travaux d'expertise sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires. Ils ont été réalisés dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – prescriptions générales de compétence pour une expertise (mai 2003) »

1.4 Prévention des risques de conflits d'intérêts.

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site internet de l'agence (www.anses.fr).

2 Manganèse et ses composés inorganiques

2.1 Informations générales

2.1.1 Identification de la substance

Le tableau ci-dessous présente le manganèse et quelques composés inorganiques du manganèse.

Tableau 5 : Identification du manganèse et des principaux composés inorganiques du manganèse

NOM	Manganèse	Dioxyde de Mn	Tétraoxyde de Mn	Sulfate de Mn	Permanganate de potassium	Permanganate de sodium
n° CAS	7439-96-5	1313-13-9	1317-35-7	7785-87-7	7722-64-7	10101-50-5
Formule semi-développée	Mn	MnO ₂	Mn ₃ O ₄	MnSO ₄	KMnO ₄	NaMnO ₄

Les cinq états d'oxydation les plus communs sont +2, +3, +4, +6 et +7. Tous les états entre 0 et +7 sont observés.

D'autres composés inorganiques du manganèse existent parmi lesquels, à titre d'exemple ; MnOAc, MnPO₄, MnCl₂, NH₄MnO₄, CaMnO₄

2.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques du manganèse et des principaux composés inorganiques du manganèse

NOM :	Manganèse	Dioxyde de Mn	Tétraoxyde de Mn	Sulfate de Mn	Permanganate de potassium	Permanganate de sodium
Formule semi-développée	Mn	MnO ₂	Mn ₃ O ₄	MnSO ₄	KMnO ₄	NaMnO ₄
Forme physique / Aspect	solide gris lustré, dur, cassant et inodore	solide, cristaux, poudre, noir, inodore	solide poudreux, brunâtre	solide sous forme de cristaux rose ou rouge	solide cristallin, violet, inodore	solide sous forme de cristaux, rouge ou violet, inodore
Poids moléculaire	54,95	86,94	228,79	151	158,03	143,93
Point de fusion (°C)	1246		1567	700		
Densité (g/cm ³)	7,3	5,08	4,84	3,25	2,7	
Point d'ébullition (°C)	2061			850		
Températures / tension de vapeur	800K - 5.5x10 ⁻⁷ 1000K - 0.00221 1200K - 0.524 1400K - 24.9				0.01 mbar à 20°C	
Solubilité	Eau	non	non	non	63.7g/100g H ₂ O (25°C)	63.8 g/l (20°C)
	Acide	oui (dil)	oui (HNO ₃)	oui (HCl)		oui (CH ₃ COOH)







(source : CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd edition 2012/2013 – CSST : http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=4325, accède le 01/12/2015)

2.1.3 Réglementation

Classification et étiquetage : Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP :

Selon les notifications fournies par les entreprises à l'ECHA dans le cadre des enregistrements REACH, aucun danger n'a été classé concernant le manganèse. Concernant les principaux composés inorganiques du manganèse, la classification et l'étiquetage harmonisés approuvés par l'Union européenne, ou les notifications fournies par les entreprises dans le cadre des enregistrements REACH, sont mentionnés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Classification et étiquetage du manganèse et ses principaux composés inorganiques

Substance	ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
Manganèse	Ne fait pas l'objet d'une classification harmonisée				
Dioxyde de manganèse	CLP00	Acute Tox. 4 - Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 4	H302 – Nocif en cas d'ingestion	Attention	
		Acute Tox. 4 - Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 4	H332- Nocif par inhalation		
Tétra oxyde de Mn	Ne fait pas l'objet d'une classification harmonisée				
Sulfate de Mn	CLP00	STOT RE 2 – Toxicité spécifique pour certains organes cibles - Exposition répétée, catégorie 2 Aquatic Chronic 1 - Dangers pour le milieu aquatique – Danger chronique, catégorie 1	H373 - Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée H411 - toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	Attention	 
Permanganate de potassium	CLP00	Ox. Sol.2 - Matières solides comburantes catégorie 2 Acute Tox. 4 - Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 4 Aquatic Acute 1 - Dangers pour le milieu aquatique – Danger aigu, catégorie 1 Aquatic Chronic 1 - Dangers pour le milieu aquatique – Danger chronique, catégorie 1	H272 - Peut aggraver un incendie : comburant H302 – Nocif en cas d'ingestion H400 – Très toxique pour les organismes aquatiques H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	Danger	  
		A fait l'objet d'une proposition de classification : Ox. Sol. 2, H272 Acute Tox. 4*, H302 Repr. 1B, H360Df Aquatic Acute 1, H400 Aquatic Chronic 1, H410 (date de soumission : 13/02/2015)			
Permanganate de sodium	Ne fait pas l'objet d'une classification harmonisée				

(source : site internet de l'ECHA : <http://echa.europa.eu/fr/>, consulté le 01/12/2015)

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

Le manganèse fait l'objet d'un dossier d'enregistrement pour un tonnage supérieur à 1000000 tonnes par an. Il n'est pas soumis à restriction au sens du règlement (CE) n°1907/2006.

Le Tableau 8 présente les données d'enregistrement dans Reach pour le manganèse et les principaux composés inorganiques du manganèse.

Tableau 8 : Données d'enregistrement pour le Mn et composés associés dans REACH

NOM :	Manganèse	Dioxyde de Mn	Tétra oxyde de Mn	Sulfate de Mn	Permanganate de potassium	Permanganate de sodium
n° CAS	7439-96-5	1313-13-9	1317-35-7	7785-87-7	7722-64-7	10101-50-5
tonnage annuel	> 1 000 000	10 000 - 100 000	10 000 – 100 000	10 000 – 100 000	1 000 – 10 000	100 – 1 000
restriction	non	Non	non	non	non	non
Info complémentaire	-	Dossier qui fait l'objet d'un contrôle de conformité. Complément attendu pour septembre 2016.	-	Dossier faisant l'objet d'un RMOA depuis février 2015	-	-

(source : site internet de l'ECHA : <http://echa.europa.eu/fr/>, consulté le 01/12/2015)

2.1.4 Utilisations professionnelles

Les utilisations professionnelles répertoriées, pour les principaux composés du Mn, sont les suivantes (INERIS, 2012) :

Le Mn entre dans la composition de nombreux alliages, notamment avec le :

- Fe : ferromanganèses, ferromanganèses carbures utilisés dans les aciers spéciaux et dans l'affinage de l'acier, fonte manganèse
- Cu : bronze au Mn utilisé pour les hélices de bateaux, manganine utilisée pour les résistances électriques, laiton au Mn utilisé dans la construction navale pour sa résistance à l'eau de mer
- Ti : pour les moulages d'acier
- Ni : pour la malléabilité
- Al: alliages employés dans l'industrie automobile (résistants à la rupture)
- Si, Co, Zn, Sb, Bi : alliages légers dans lesquels le Mn améliore les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion
- Cr, Mo, Ni : pour la fabrication d'aciers spéciaux dont l'acier inoxydable.

Le dioxyde de manganèse :

- matière première pour la fabrication de manganèse métal et d'alliages manganésiens employés en métallurgie
- la fabrication des piles sèches, notamment des piles alcalines, comme oxydant ou catalyseur d'oxydation en synthèse organique
- comme agent de coloration pour le verre, la porcelaine, la faïence, la céramique, les briques et les tuiles
- fabrication d'électrodes de soudage et de matériels électroniques
- siccatif pour peintures et vernis.

Le tétraoxyde de manganèse :

- fabrication de matériels électroniques, notamment les semi-conducteurs.

Le sulfate de manganèse :

- fabriquer d'autres dérivés de manganèse
- impression des textiles
- émaillage rouge des porcelaines, dans l'industrie du verre.
- fertilisant pour les sols (vigne, tabac)
- comme complément alimentaire pour les animaux
- médecine vétérinaire.

Le carbonate de manganèse :

- synthèse d'autres sels de Mn
- dans la préparation de composants électroniques pour les téléviseurs et les ordinateurs
- complément alimentaire pour animaux
- entre dans la composition de produits thérapeutiques.

Le chlorure de manganèse :

- synthèse du MMT (C₉H₇MnO₃ ; additif aux carburants / substitution du Pb)
- teinturerie,
- purification du gaz naturel
- dans les batteries électriques
- préparation d'alliages avec le magnésium dont l'acier inoxydable.

L'oxyde de manganèse :

- l'impression de textiles
- en chimie analytique, comme catalyseur pour la fabrication d'alcool allylique,
- dans l'industrie des céramiques et du verre

- dans l'alimentation animale
- dans les fertilisants agricoles
- pour le blanchiment du suif.

2.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

2.2.1 VLEP françaises

Actuellement, il existe deux VLEP indicatives non réglementaires pour deux substances :

- Fumées de Mn (fraction inhalable) : VLEP-8h = 1 mg.m⁻³ en Mn (circulaire du Ministère chargé du travail du 21 mars 1983 non parue au JO)
- Tétra oxyde de tri manganèse (fraction inhalable) : VLEP-8h = 1 mg.m⁻³ en Mn (circulaire du Ministère chargé du travail du 13 mai 1987)

Il n'est pas établi de mention peau.

2.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 0,2 mg.m⁻³ pour la fraction inhalable
- VLEP-8h = 0,05 mg.m⁻³ pour la fraction alvéolaire.

2.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

2.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Cinq méthodes de mesures ont été recensées. Pour chacune des méthodes, le prélèvement d'air est réalisé à l'aide d'un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable ou alvéolaire, sur un filtre en fibre de quartz ou une membrane EC ou PVC. La mise en solution du manganèse et de ses composés inorganiques est réalisée par une minéralisation acide à l'aide de différents mélanges d'acides possibles. Ces méthodes ne diffèrent donc essentiellement que par la technique analytique utilisée. C'est pourquoi les méthodes sont, pour la suite de ce rapport, discriminées selon la technique d'analyse préconisée.

Le Tableau 9 présente les méthodes et protocoles de mesure de la concentration du manganèse et de ses composés inorganiques dans l'air des lieux de travail recensés, et les protocoles de mesure associés.

Le Tableau 10 présente le principe détaillé de ces méthodes de mesure.

Tableau 9 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du manganèse et de ses composés inorganiques dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode	Protocoles
Prélèvement actif de la fraction inhalable ou alvéolaire – minéralisation acide		
1	spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP – AES)	NF ISO 15202-1 NF ISO 15202-2 NF ISO 15202-3 NIOSH 7300 NIOSH 7301 NIOSH 7302 NIOSH 7303 NIOSH 7304 NIOSH 7306 INRS MétroPol 003 OSHA ID125 G
2	spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NF ISO 30011 IRSST MA 362
3	spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAA flamme)	INRS MétroPol 003 INSHT MTA/MA-025/A92 OSHA ID121
4	spectrométrie fluorescence X (SFX)	HSE MDHS 91/2
5	spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET)	INRS MétroPol 003

Tableau 10 : Principe détaillé des méthodes recensées pour la mesure du manganèse et de ses composés inorganiques dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode				Protocoles
	Prélèvement	Support	Minéralisation	Analyse	
1	Actif de la fraction inhalable ou alvéolaire	Filtre en fibres de quartz, membrane EC ou PVC	Différents mélanges et modes de minéralisation ¹¹	spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP – AES)	NF ISO 15202-1 NF ISO 15202-2 NF ISO 15202-3 NIOSH 7300 NIOSH 7301 NIOSH 7302 NIOSH 7303 NIOSH 7304 INRS MétroPol 003 OSHA ID125 G NF X 43-257 (ou NF X 43-259) + NF X 43-275
		membrane EC + capsule acido-soluble			NIOSH 7306
2		Filtre en fibres de quartz, membrane EC ou PVC		spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NF ISO 30011 IRSST MA 362
3		Filtre en fibres de quartz	Différents mélanges ⁶	spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAA flamme)	NF X 43-257 (ou NF X 43-259) + NF X 43-275 INRS MétroPol 003 INSHT MTA/MA-025/A92 OSHA ID121
		Membrane EC	HNO ₃ /HCl		
4	Membrane EC	-	spectrométrie fluorescence X (SFX)	HSE MDHS 91/2	
5	Filtre en fibres de quartz	Différents mélanges	spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET)	NF X 43-257 (ou NF X 43-259) + NF X 43-275 INRS MétroPol 003	

La substance relevant du programme de travail VLEP seules les méthodes air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 2.3.2.

Les principales caractéristiques des méthodes de mesures dans l'air intérieur sont synthétisées dans la partie 2.3.3.

¹¹ Voir en annexe pour le détail

2.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164.

Exigences : Compte tenu des VLEP-8h inhalable et alvéolaire proposées, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- VLEP-8h inhalable : 0,1 à 2*VLEP-8h : 0,02 à 0,4 mg.m⁻³ (soit 20 µg.m⁻³ à 400 µg.m⁻³)
- VLEP-8h alvéolaire : 0,1 à 2*VLEP-8h : 0,005 à 0,1 mg.m⁻³ (soit 5 µg.m⁻³ à 100 µg.m⁻³)

Le tableau suivant présente le classement des méthodes recensées et évaluées pour l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 11 : Classement des méthodes de mesure du manganèse dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode	Protocoles	Catégorie	
			VLEP-8h fraction Inhalable	VLEP-8h Fraction Alvéolaire
Prélèvement actif de la fraction inhalable ou alvéolaire – minéralisation acide				
1	spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP – AES)	NF ISO 15202-1 NF ISO 15202-2 NF ISO 15202-3	1B	1B
		NIOSH 7300		
		NIOSH 7301		
		NIOSH 7302		
		NIOSH 7303		
		NIOSH 7304		
		NIOSH 7306		
		INRS MétroPol 003 OSHA ID125 G		
2	spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NF ISO 30011	1B	1B
		IRSST MA 362		
3	spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAA flamme)	INRS MétroPol 003	2	2
		INSHT MTA/MA-025/A92		
		OSHA ID121		
4	spectrométrie fluorescence X (SFX)	HSE MDHS 91/2	3	3
5	spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET)	INRS MétroPol 003	3	3

Remarques concernant le prélèvement :

La plupart des protocoles recensés mettent en œuvre un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable. Ce dispositif est généralement la cassette 37 mm en configuration fermée, équipée d'un filtre ou d'une membrane. Le débit de prélèvement recommandé est variable en fonction des protocoles (Cf. Tableau 12).

Tableau 12 : Dispositifs de prélèvement des fractions inhalable et alvéolaire et débits préconisés

Dispositif de prélèvement	protocole	Débit préconisé dans le protocole (L.min ⁻¹)	remarques
Fraction inhalable			
Cassette 37 mm fermée + filtre ou membrane	NIOSH 7300, NIOSH 7301, NIOSH 7302, NIOSH 7303, NIOSH 7304, NF X 43-257	1 à 4	-
	INRS MétroPol 003, OSHA ID125G, OSHA ID 121	2	-
	IRSST 362	1,5	-
Cassette 37 mm fermée + membrane + capsule acido-soluble	NIOSH 7306,	1 à 4	-
IOM, Button, etc.	NF ISO 15202-2	NR	Plusieurs dispositifs de la fraction inhalable (et alvéolaires) sont décrits.
Fraction alvéolaire			
Cyclone Dorr-Oliver 10 mm + cassette 25, 37 mm fermée + filtre ou membrane	NF X 43-259	1,7	Également mentionné dans NF ISO 15202-2
GK2.69 + cassette 25, 37 mm fermée + filtre ou membrane		4.2 (4.4 ¹²)	http://bgi.mesalabs.com/gk2-69/
FSP10 + cassette 37 mm fermée + filtre ou membrane		10 (11.27)	www.gsm-neuss.com http://www.dguv.de/ifa/

La cassette porte-filtre 37 mm utilisée en configuration fermée (orifice nominal 4 mm) et munie d'un filtre au débit 2 L.min⁻¹ permet de déterminer la masse d'aérosol collectée sur ce filtre. Ce dispositif peut sous-estimer la fraction inhalable notamment en présence de particules > 20 µm. Afin de minimiser cette sous-évaluation, les dépôts de particules sur les parois doivent être pris en compte (fraction captée). Ce dispositif est donc bien adapté aux analyses de métaux et métalloïdes à conditions de récupérer les dépôts internes sur les parois ou d'effectuer la minéralisation directement dans la cassette (MétroPol H2). Il s'agit du dispositif le plus couramment utilisé pour échantillonner la fraction inhalable. C'est pourquoi un débit de prélèvement de 2 L.min⁻¹ a été pris en compte pour l'évaluation des méthodes au vu d'un prélèvement de la fraction inhalable. L'ajout d'une capsule interne comme décrit dans le protocole NIOSH 7306 est une alternative au prélèvement sur filtre et cassette seuls permettant de tenir compte des dépôts sur les parois.

¹² : Recommandations du NIOSH afin d'être plus en adéquation avec la définition de la fraction alvéolaire définie par l'ISO

Les protocoles recensés ne décrivent pas les dispositifs de prélèvements de la fraction alvéolaire et les méthodes recensées concernent la fraction inhalable (même si il est très souvent fait mention de la possibilité d'utiliser un dispositif de la fraction alvéolaire adapté). Les méthodes ont été évaluées par dopage de filtres utilisés pour effectuer le prélèvement et ne tiennent donc pas compte du prélèvement et de l'efficacité de captage. Il est donc possible d'évaluer ces méthodes en prenant en compte les débits de prélèvements associés aux dispositifs de prélèvements de la fraction alvéolaire existants.

Les dispositifs les plus couramment utilisés sont le cyclone de Dorr-Oliver muni d'une cassette porte filtre 37mm (débit de 1,7 L.min⁻¹). D'autres dispositifs sont référencés (notamment le GK2.69 et le FSP10 fonctionnant respectivement à 4.2 et 10 l.min⁻¹) mais restent peu décrits (FD CEN/TR 15230 : 2005, Notas Tecnicas de prevencion 764 : 2007). C'est pourquoi, seul le débit de 1,7 L.min⁻¹ a été étudié pour l'évaluation des méthodes au regard de la VLEP-8h alvéolaire. Il s'avère, de plus, que ce débit étant le plus faible, il est également d'intérêt puisqu'il est, pour certains critères (limite de quantification, domaine de validation) le débit le plus « défavorable ».

Remarques concernant les modes de minéralisation :

Différents modes de minéralisation sont proposés dans les protocoles/méthodes recensés. Ces modes de digestion sont notamment fonction du support utilisé et de l'aspect supposé réfractaire des particules collectées. Ces protocoles, dans la limite de ces deux items, sont néanmoins transposables d'une méthode d'analyse à l'autre (à quelques exceptions près, notamment, par exemple, s'agissant de l'utilisation de HClO₄+HNO₃ qui est déconseillé dans le cas de l'analyse par ICP-MS). Le détail des modes de digestion proposés dans les différents protocoles est présenté dans le Tableau 13 et en annexe de ce document.

Rappelons que les performances des différents protocoles sont établies au regard de ces modes de digestion, modes qui peuvent la plupart des cas, influencer les performances associées. C'est pourquoi l'évaluation des différentes méthodes sera implicitement liée aux modes de digestions proposés dans le protocole associé.

Tableau 13 : Modes de minéralisation proposés pour les méthodes ICP-AES, ICP-MS et SAA

ICP AES	ICPMS	SAA
HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ (+HCl) (OSHA125G)	HNO ₃ , HClO ₄ , H ₂ O ₂ , HCl /plaque avec reprise finale dans HNO ₃ (IRSST)	HNO ₃ / plaque (INSHT)
HF, HNO ₃ (INRS)		HNO ₃ (+HCl) plaque (OSHA)
{HCl HNO ₃ HClO ₄ plaque ou HB} {HNO ₃ μondes} (NIOSH)		
Mise en solution (ISO 15202) :	Mise en solution (ISO 15202)	
HNO ₃ +HCl plaque	HNO ₃ +HCl plaque	
HF+HNO ₃ Ultrasons	HF+HNO ₃ Ultrasons	
H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ plaque	H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ plaque	
HClO ₄ +HNO ₃ plaque	HClO ₄ +HNO ₃ plaque (-> non conseillé)	
HNO ₃ ± HF μ-ondes	HNO ₃ ± HF μ-ondes	

Les figures qui suivent présentent, pour différentes configurations (fractions inhalable/alvéolaire ; prélèvement de 8h ou 4h), les domaines de validation et limites de quantifications associées aux

différentes méthodes évaluées. Seule la méthode 5 (SAA – AET) n'est pas présentée car cette dernière ne présente pas de données de validation de quelque nature que ce soit.

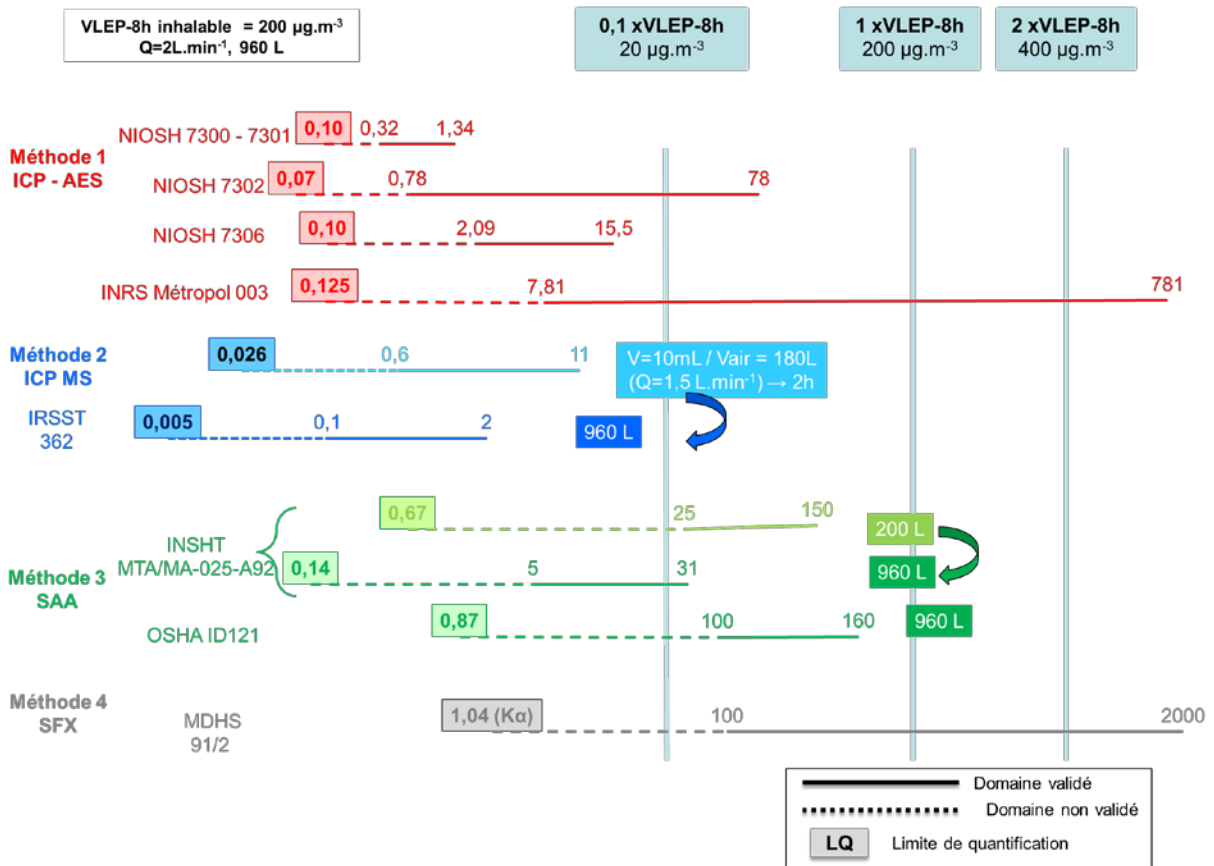


Figure 2 : Manganèse et composés inorganiques - Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h pour la fraction inhalable établie dans la directive 2017/164 – débit de 2 l.min⁻¹ – 8H (960 L)

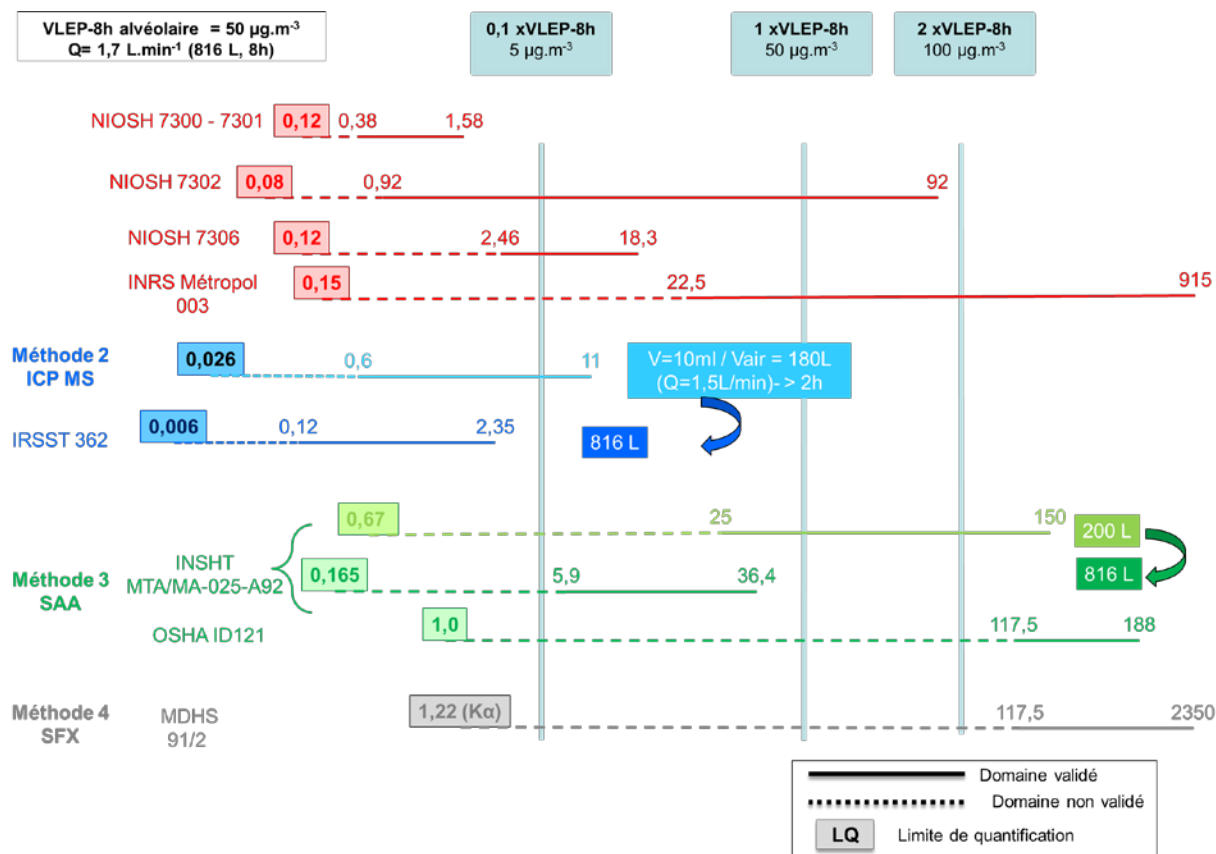


Figure 3 : Manganèse et composés inorganiques - Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h (fraction alvéolaire) – débit de 1,7 l.min⁻¹ – 8H (816 L)

Remarques générales :

- Limites de détection et de quantification : lors de l'évaluation des méthodes, la discussion sur les limites de quantification sera privilégiée si les deux mentions (LD et LQ) apparaissent dans les méthodes/protocoles.
- Capacité de piégeage (rétention) et rendement de minéralisation :
 - la capacité de piégeage doit être « étudiée par injection d'un aliquote directement sur le support ou dans un flux d'air, déterminée dans les conditions opératoires et suffisante pour mesurer au moins 2 fois la valeur de référence sur une durée, dans un cas idéal, supérieure à 4h ». Sans étude de ce critère, la méthode est classée en catégorie 3 (Anses, 2016).
 - le rendement de minéralisation doit être déterminé sur le domaine de validation, si il n'est pas déterminé ou la valeur est non conforme aux exigences des normes, la méthode est classée en catégorie 3 (Anses, 2016).
 Il peut être rappelé que dans les référentiels normatifs applicables aux métaux, métalloïdes (EN 482, EN 13890), il est mentionné que « le biais associé au taux de récupération analytique est éliminé lors de la mise au point de la méthode analytique, mais cela n'est pas toujours possible. Conformément à l'ENV 13005, s'il est significatif, il convient de corriger le biais sur les résultats de mesurages. Cependant, cela est souvent impossible dans la pratique, par exemple dans des procédures de mesure de métaux et de métalloïdes dans des échantillons d'air prélevés sur les lieux de travail, du fait de la variation du biais analytique avec la matrice d'échantillon. Le biais analytique doit par conséquent être estimé et traité comme une composante d'incertitude ». La composante d'incertitude systématique

du biais d'analyse peut être estimée à partir notamment, des résultats de l'analyse des matériaux de référence certifiés (MRC) et/ou des composés purs ou des résultats des essais de récupération réalisés sur les blancs de laboratoire dopés.

Dans les méthodes recensées ici, le taux de récupération est principalement évalué par dopage des supports avec des solutions (le groupe a donc opté pour un classement de ces méthodes, au plus favorable, en 1B). Seuls trois protocoles présentent des données obtenues à partir de dopage par des particules : soit par dépôt (OSHA ID-125G - méthode 1 - ICP-AES et INSHT MTA/MA-025/A92 - méthode 3 - SAA-flamme) ou par génération de poussières (HSE MDHS 91/2 - méthode 4 – SFX).

- L'influence des conditions environnementales et interférences sur la capacité de piégeage « doit être précisée : température, humidité, orientation du dispositif de prélèvement... » (guide méthodologique « Métrologie »). Sans mention particulière, la méthode est classée en catégorie 2. Les conditions environnementales sont peu décrites dans les méthodes recensées. Il cependant fait mention d'éviter les pertes de poussière durant le transport et de prendre en compte le dépôt sur les parois si nécessaire. De la même manière, si on se réfère aux normes en vigueur, s'agissant des procédures pour le mesurage des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air, il est mentionné que « Les métaux et métalloïdes et leurs composés inorganiques sont généralement stables. Cependant, si nécessaire, l'incertitude associée au stockage de l'échantillon peut être estimée par l'analyse d'échantillons à la perte d'échantillon du substrat collecteur pendant le transport (...) S'il est raisonnablement possible de supposer une perte d'échantillon négligeable pendant le transport, la composante d'incertitude sur le transport peut être ignorée ». Le groupe a donc décidé de ne pas prendre en compte ces deux critères dans l'évaluation des méthodes ici recensées.
- S'agissant de la conservation des échantillons, les méthodes 2, 3, 4 et 5 ne présentent pas de données à cet égard. Néanmoins, la conservation ayant été testée dans un protocole (l'OSHA ID-125G (méthode 1 - ICP-AES)), les résultats obtenus sont considérés comme transposables à l'ensemble des méthodes. Ce critère ne sera donc pas un critère d'exclusion des méthodes 2, 3, 4 et 5.

2.3.2.1 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1A ou 1B

Deux méthodes de mesures ont été classées en catégorie 1 B :

Méthode 1 : spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP AES)

Méthode 2 : spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)

2.3.2.1.1 *Méthode 1 : spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP AES)*

La méthode 1 est décrite par 8 protocoles et une norme déclinée en trois parties (ISO 15202). Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement par pompage à l'aide d'un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable ou alvéolaire sur un support de prélèvement. Le support après prélèvement est minéralisé en milieu acide pour réaliser un dosage par spectrométrie d'émission couplée à un plasma induit (ICP).

Prélèvement :

Différents supports de prélèvement sont décrits en fonction du protocole : filtre en fibre de quartz (INRS MétroPol003), membrane en esters de cellulose (EC) (OSHA ID-125G, NIOSH 7300, 7301, 7302, 7303), PVC (NIOSH 7300, 7301, 7304), membrane en esters de cellulose et capsule acido-soluble (NIOSH 7306).

Le débit recommandé est également variable en fonction du dispositif de prélèvement recommandé par le protocole : 2 L.min⁻¹ (INRS, OSHA), 1-4 L.min⁻¹ (NIOSH). Il en est de même pour les volumes recommandés : 30-480 L (INRS, OSHA), 5-200 L (NIOSH).

Conservation des échantillons : un seul protocole (l'OSHA ID-125G) fournit des données de conservation sur des lingettes (« Ghost Wipes ») jusqu'à 15 jours. Le groupe de travail a considéré que les données obtenues sur ce type de support est applicable à des supports plus conventionnels (supports PVC, EC).

Domaine de validation :

La méthode a été validée par dopage des supports avec des quantités de manganèse variables selon les protocoles (Cf. Tableau 14).

Tableau 14 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 1 (manganèse et composés inorganiques)

Protocole	Quantité de Mn (µg/filtre)	Vol recommandé (L)	Fraction inhalable		Fraction alvéolaire	
			Concentration atmosphérique ¹ (µg.m ⁻³)	n * VLEP-8h	Concentration atmosphérique ² (µg.m ⁻³)	n * VLEP-8h
INRS MétroPol003	7,5 - 750	30-480	7,81 - 781	0,039 - 3,9	9,19 - 919	0,184 - 18,38
OSHA ID-125G	75 - 300	30-480	78,1 - 312	0,391 - 1,6	91,91 - 367	1,838 - 7,35
NIOSH 7304	1,5 - 150	5-200	1,56 - 156	0,008 - 0,8	1,84 - 184	0,037 - 3,68
NIOSH 7303	0,1 - 50000	0,05-10000	0,1 - 52083	0,0005 - 260	0,12 - 61275	0,002 - 1226
NIOSH 7302	0,75 - 75,2	5-200	0,78 - 78,3	0,004 - 0,4	0,92 - 92,2	0,018 - 1,84
NIOSH 7300 7301 (EC)	0,31 - 1,29	5-200	0,32 - 1,34	0,002 - 0,01	0,38 - 1,58	0,008 - 0,03
NIOSH 7300 7301 (PVC)	0,31 - 1,27	5-200	0,32 - 1,32	0,002 - 0,01	0,38 - 1,56	0,008 - 0,03
NIOSH 7306	2,01 - 14,9	<1 - 1000	<2,09 - 15,5	0,01 - 0,08	2,46 - 18,3	0,05 - 0,37

¹ Prélèvement à 2 L.min⁻¹ pendant 480 min pour comparaison à une VLEP-8h
² Prélèvement à 1,7 L.min⁻¹ pendant 480 min pour comparaison à une VLEP-8h

Le domaine de validation couvre donc l'intervalle 0,1 à 2* la VLEP-8h inhalable recommandée et l'intervalle 0,1 à 2* fois la VLEP-8h alvéolaire.

Concernant le protocole NIOSH 7306, il est recommandé de mettre en œuvre les conditions de minéralisation décrites par les protocoles NIOSH 7300, 7301, 7302 ou 7303. Les conditions de validation rapportées pour ce protocole sont issues d'une étude interlaboratoires, dans lesquelles les différentes méthodes de minéralisation ont été utilisées.

Limite de quantification :

Les limites de quantification mentionnées sont précisées dans le tableau suivant.

Elles varient de 0,07 à 0,32 µg.m⁻³ pour la fraction inhalable et de 0,08 à 0,38 µg.m⁻³ pour la fraction alvéolaire selon les protocoles, et sont inférieures au dixième des VLEP-8h.

:

Tableau 15 : Limites de quantification – Méthode 1 (manganèse et composés inorganiques)

Protocole	LQ (µg/filtre)	LQ fraction inhalable ¹ (µg.m ⁻³)	LQ fraction alvéolaire ² (µg.m ⁻³)
INRS MétroPol003	0,12	0,125	0,15
OSHA ID-125G	0,2	0,21	0,25
NIOSH 7304	0,297*	0,31	0,36
NIOSH 7303	0,1	0,10	0,12
NIOSH 7302	0,066	0,07	0,08
NIOSH 7300 7301 (EC)	0,31	0,32	0,38
NIOSH 7300 7301 (PVC)	0,31	0,32	0,38
NIOSH 7306	0,1*	0,10	0,12

* LQ estimée à partir de la LD comme étant égale à 3,3 fois la LD
¹ Prélèvement à 2 L.min⁻¹ pendant 480 min pour comparaison à une VLEP-8h
² Prélèvement à 1,7 L.min⁻¹ pendant 480 min pour comparaison à une VLEP-8h

La limite de détection mentionnée par le protocole NIOSH 7306 est une des plus basses reportées bien que le protocole implique la minéralisation d'une part de la membrane EC et d'autre part de la capsule acido-soluble. Elle a été obtenue en suivant le mode de minéralisation décrit par le protocole NIOSH 7302.

Taux de récupération :

Les taux de récupération ont été évalués par dopage des supports (Cf. Tableau 16). Ces rendements ne tiennent donc pas compte de l'efficacité de captage et du rendement de minéralisation (dépôts solubles).

Tableau 16 : Taux de récupération déterminés pour la méthode 1 (manganèse et composés inorganiques)

Protocole	Quantité de Mn (µg/filtre)	Taux de récupération (%)
INRS MétroPol 003	7,5 - 750	96 – 104
OSHA ID 125G	75 – 300	107,7% (biais = 7,7%)
NIOSH 7304	1,5 – 150	110,2 – 115,6
NIOSH 7302	0,25 – 75,2	96,5 (biais = -3,48%)
NIOSH 7300 (EC)	0,31 - 1,29	101 – 94,7
NIOSH 7301 (EC)	0,31 - 1,29	103,5 – 91,2
NIOSH 7300 (PVC)	0,31 - 1,27	101,9- 99,3
NIOSH 7301 (PVC)	0,31 - 1,27	77,4 – 93,4
NIOSH 7306	2,01 – 14,9	99,8 – 100

Le protocole de l'OSHA ID-125G propose des données sur la mise en solution de matériel de référence (NIST 1648 – Urban Particulate Matter) associé à des lingettes (« Ghost Wipes »). Le groupe de travail a considéré que les données obtenues sur ce type de support peuvent s'appliquer à des supports plus conventionnels (supports PVC, EC) plus facile à minéraliser. Les rendements obtenus sont de 90,08%, 92,11% et 89,90 % sur les trois échantillons testés (trois prises d'essais d'environ 100 mg pour une concentration finale d'environ 72 µg par support ce qui est cohérent avec le domaine de validation). Un seul niveau de concentration a donc été testé. Dans ce même protocole il est recommandé de procéder à une seconde digestion acide si des particules sont encore présentes après filtration à travers une membrane de 0.45 µm de diamètre de pores. Il est à noter également que ce protocole n'évalue pas l'efficacité de captage puisqu'il s'agit ici de dopage par dépôt (pesée).

Linéarité du détecteur :

La linéarité sur la gamme d'étalonnage n'est pas indiquée sur les différents protocoles.

Spécificité de la méthode :

La méthode n'est pas spécifique de la substance en ce qui concerne le prélèvement mais devient spécifique par le choix de la méthode d'analyse pour laquelle le Mn a une réponse spécifique (sans distinction du composé). Les interférences spectrales peuvent être minimisées en sélectionnant la longueur d'onde du Mn la moins interférée. Les logiciels de pilotage de l'instrument permettent également de corriger une interférence entre deux éléments par un facteur de correction inter-élément. Les interférences analytiques n'ont pas été étudiées de manière spécifique. On considérera toutefois qu'au vue de la sélectivité de la technique d'analyse ce critère n'est pas déterminant.

Incertitudes :

Les incertitudes ont été déterminées par dopage des supports :

- Dans le domaine de concentrations compris entre 78,1 – 312 µg.m⁻³ (à 2 L.min⁻¹ pendant 480 min pour comparaison à une VLEP-8h), l'erreur analytique (combinant le biais et le coefficient de variation obtenus lors de la détermination du taux de récupération) est de ± 14,1 % (OSHA ID 125G).
- Pour les protocoles du NIOSH 7302 et 7304 (digestion micro-onde), deux types de supports sont distingués :
 - EC : biais, fidélité et précision sur 0,25 à 75,2 µg/filtre (n=6 sans précision des concentrations) -0,0348, 0,865 % et 4,91, respectivement.
 - PVC : à deux niveaux de concentrations : 1,5 µg/filtre (n=5) et à 150 µg/filtre (n=6). Taux de récupération de 110,24 et 115,56 % respectivement et précision (S_r) de 0,015 et 0,009 respectivement.
- Le protocole NIOSH 7306, rapporte les résultats suivants issus de l'étude interlaboratoire sur la gamme 2,01 à 14,9 µg/filtre :
 - Biais (bias) = 0 00127
 - Fidélité globale (Overall precision) = 0,063
 - Exactitude (accuracy) = 12,4%
- Seule la répétabilité de 2,0 % à 0,16 mg.m⁻³ est mentionnée dans le protocole de l'INRS.

- La norme ISO précise que des expériences de laboratoire ont été réalisées pour démontrer que la procédure de mesurage dans son ensemble est conforme aux exigences générales de performance spécifiées dans la norme NF EN 482 concernant l'incertitude globale des mesurages réalisés pour comparaison avec les valeurs limites, notamment pour le manganèse. La méthode a été jugée conforme aux exigences de la norme NF EN 482 en considérant un débit d'échantillonnage de $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ pour les mesurages réalisés en vue d'une comparaison avec la valeur limite moyenne de 8 h pondérée en temps (durée de prélèvement de 30 min à 8h), et avec la valeur limite d'exposition à court terme (durée de prélèvement de 15 min). Cependant, ces expériences ont été réalisées sur la base d'une comparaison avec les valeurs limites anglaises ($0,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$), équivalente à 10 fois la VLEP-8h inhalable proposée et 2,5 fois la VLEP-8h alvéolaire.

Pour le contrôle des VLEP-8h (inhalable et alvéolaire) recommandées, la méthode a été validée pour le domaine de concentration 0,1 à 2 VLEP-8h par rapport à un prélèvement de 8h. Les données pour le calcul de l'incertitude sont disponibles dans ce domaine de concentration d'intérêt pour les VLEP-8h recommandées.

Notons que la détermination du taux de récupération moyen a été réalisée essentiellement par dopage des supports avec des solutions, ne tenant ainsi pas compte du rendement de minéralisation. Un seul protocole (OSHA ID 125G) mentionne des essais effectués sur un matériel de référence solide mais une seule concentration a été testée, qui plus est, lors de la mise en solution de lingettes (« Ghost Wipes »).

Cette méthode est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle réglementaire des VLEP-8h recommandées.

2.3.2.1.2 Méthode 2 : spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)

Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement par pompage à l'aide d'un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable ou alvéolaire sur un support de prélèvement. Le support après prélèvement est minéralisé en milieu acide pour réaliser un dosage par spectrométrie de masse couplée à un plasma induit (ICP-MS). Un protocole (IRSST 362) et une norme (ISO 30011) préconisent cette méthode.

Prélèvement :

Différents supports de prélèvement sont décrits dans la norme ISO 30011 (filtres en esters de cellulose, fibre de quartz, PVC et PTFE) alors que l'IRSST préconise le filtre en esters de cellulose.

Le débit recommandé est également variable en fonction du dispositif de prélèvement recommandé par le protocole : $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (ISO 30011), $1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (IRSST 362). Il en est de même pour les volumes recommandés : 180 L (IRSST 362), 60 à 960 L (ISO 30011).

Domaine de validation :

La méthode a été validée par dopage des supports avec des quantités de manganèse comprises entre $0,6 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et $11 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (correspondant à 0,1 à 0,2 $\mu\text{g}/\text{filtre}$ pour un volume final de 10 mL et un volume d'échantillonnage de 180 L).

Le domaine de validation couvre donc l'intervalle 0,003 – 0,055 fois la VLEP-8h inhalable et 0,012 – 0,22 fois la VLEP-8h alvéolaire recommandées. Les limites hautes de ces domaines sont donc

bien inférieures à 2 fois les VLEP-8h recommandées. La sensibilité de la méthode la rend particulièrement intéressante et donc applicable sous conditions de dilutions appropriées.

Limite de quantification :

Elles sont particulièrement faibles avec 4,6 ng/filtre (pour 10 mL) soit 25,7 ng/m³ pour 180L (IRSST 362) et 0,76 ng/filtre (pour 10 mL) soit 1,6 ng.m⁻³ pour 480 L (ISO 30011).

Taux de récupération :

Le taux de récupération a été déterminé par IRSST par l'analyse de 7 supports en EC dopés en sels solubles par niveaux de concentrations en Mn (4 niveaux). Cette fois encore, ces rendements ne tiennent donc pas compte de l'efficacité de captage et du rendement de minéralisation (dépôts solubles).

Les 4 niveaux de concentrations ne sont toutefois pas mentionnés, on suppose néanmoins qu'ils appartiennent au domaine de validation.

Le taux de récupération mentionné est de 96.6%.

Linéarité du détecteur :

La linéarité sur la gamme d'étalonnage est donnée pour une gamme allant de 10 à 200 µg.L⁻¹ (IRSST 362), soit pour 10 mL de solution une quantité de Mn de 0,1 à 2 µg, ce qui correspond à une gamme en concentration atmosphérique de l'ordre de 0,1 à 2 µg.m⁻³ pour 960 L d'air prélevé.

Spécificité de la méthode :

La méthode n'est pas spécifique de la substance en ce qui concerne le prélèvement mais devient spécifique par le choix de la méthode d'analyse pour laquelle le manganèse a une réponse spécifique (sans distinction du composé). Le Mn présente un seul isotope stable (⁵⁵Mn). Les interférences doivent donc être générées à m/z=55. Les interférences isobariques avec le manganèse sont connues (notamment ²³Na³²S, ³⁸Ar¹⁶OH, ⁴⁰Ar¹⁴NH) et peuvent être réduites en optimisant les paramètres d'introduction des échantillons (nébulisation, cellule de collision,...), ou en éliminant la contribution de l'interférence (équations de correction).

Incertitudes :

Le protocole de l'IRSST présente de nombreuses données de validation déterminées par dopage des supports (EC) à savoir : l'incertitude analytique (CV_a) : 4.1% ; l'incertitude étendue (CV_E) : 12.7% ; l'exactitude (n=10) : 98,4% et la fidélité (n= 44 avec 11 membranes à 4 niveaux de concentrations) : répétabilité 2.4% et répliquabilité à 1.9%.

Cependant, la norme ISO 30011 précise que, pour le manganèse, des expériences de laboratoire ont montré que cette procédure de mesurage dans son ensemble n'est pas conforme aux exigences générales de performance spécifiées dans la norme NF EN 482 concernant l'incertitude globale des mesurages réalisés pour comparaison avec les valeurs limites.

Pour le contrôle des deux VLEP-8h recommandées, la méthode a été validée pour un domaine de concentration extrêmement faible (ex : 0,003 – 0,055 fois la VLEP-8h inhalable) qui reste néanmoins accessible par le biais de dilutions appropriées (dilution par un facteur 200 pour respecter le domaine de validation de la VLEP-8h inhalable ou par 50 pour le domaine de validation de la VLEP-8h alvéolaire). Des données de validation sont également disponibles.

Notons que la détermination du taux de récupération moyen a été réalisée par dopage des supports, ne tenant ainsi pas compte du rendement de minéralisation.

La méthode est classée en catégorie 1B pour le contrôle réglementaire des VLEP-8h inhalable et alvéolaire recommandées.

2.3.2.2 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

La Méthode 3 (spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAA flamme)) a été classée en catégorie 2.

Cette méthode est décrite par 3 protocoles (INRS MétroPol 003, INSHT MTA/MA-025/A92, OSHA ID121). Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement par pompage à l'aide d'un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable ou alvéolaire sur un support de prélèvement. Le support après prélèvement est minéralisé en milieu acide pour réaliser un dosage par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation par flamme (SAA).

Le protocole de l'INRS (MétroPol 003) ne présentant pas de données de validation, il ne sera pas étudié dans les sections qui suivent.

Prélèvement :

Seul le support de prélèvement en filtre en esters de cellulose est décrit dans les deux protocoles et seul l'échantillonneur de poussière inhalable explicité dans le protocole de l'INSHT.

Le débit recommandé est de 2 L.min⁻¹ (OSHA ID 121) et les volumes recommandés de 30-960 L (OSHA ID 121) et 200 L (INSHT MTA/MA-025/A92).

Domaine de validation :

La méthode a été validée :

- par dopage des supports avec du Mn soluble (OSHA ID 121) : entre 100 et 150 µg par filtre correspondant à une concentration atmosphérique équivalente entre 0,1 mg.m⁻³ et 0,16 mg.m⁻³ (à 2 L.min⁻¹ pendant 480 min pour comparaison à une VLEP-8h inhalable) et entre 0,117 mg.m⁻³ et 0,188 mg.m⁻³ (à 1,7 L.min⁻¹ pendant 480 min pour comparaison à une VLEP-8h alvéolaire). Ce domaine de validation couvre donc l'intervalle 0,5 – 0,8 fois la VLEP-8h inhalable et 2,3 – 3,8 fois la VLEP-8h alvéolaire. Cette méthode ne couvre donc pas le domaine 0,1 – 2 fois la VLEP-8h.
- par filtration des supports avec du Mn particulaire (INSHT MTA/MA-025/A92) : entre 5 et 30 µg par filtre correspondant à une concentration atmosphérique équivalente entre 0,005 mg.m⁻³ et 0,031 mg.m⁻³ (à 2 L.min⁻¹ pendant 480 min pour comparaison à une VLEP-8h inhalable) et équivalente entre 0,006 mg.m⁻³ et 0,036 mg.m⁻³ (à 1,7 L.min⁻¹ pendant 480 min pour comparaison à une VLEP-8h alvéolaire). Le domaine de validation couvre donc l'intervalle 0,025 – 0,155 fois la VLEP-8h inhalable et 0,12 – 0,73 fois la VLEP-8h alvéolaire recommandées. Les limites hautes de ces domaines sont donc inférieures à 2 fois les VLEP-8h recommandées. La sensibilité de la méthode et la facilité de mise en œuvre la rendent particulièrement intéressante et donc applicable sous conditions de dilutions appropriées. Cette méthode ne couvre donc pas le domaine 0,1 – 2 fois la VLEP-8h néanmoins, pour la VLEP-8h inhalable, la gamme basse du domaine est validée.

Limite de détection et de quantification :

Seules les limites de détection sont explicitement mentionnées. Elles sont de 0,01 µg.mL⁻¹ (pour un volume de 25mL) soit 0,25 µg/filtre donc 0,26 µg.m⁻³ (pour 960L) (OSHA ID 121) et de 0,04 µg/filtre soit 0,2 µg.m⁻³ (pour 200 L) (INSHT MTA/MA-025/A92). Les limites de quantification associées sont donc de 0,87 µg.m⁻³ (OSHA ID 121) et 0,67 µg.m⁻³ (INSHT MTA/MA-025/A92).

Elles sont donc bien inférieures à 0,1 fois les VLEP-8h recommandées. Cette méthode serait donc partiellement adaptée par le biais de dilutions appropriées (cf. Annexe 3, figure 5) à savoir :

- une dilution par un facteur 13 pour le protocole de l'INSHT ou 2.5 pour le protocole de l'OSHA s'agissant du domaine de validation de la VLEP-8h inhalable
- une dilution d'un facteur 3 pour le protocole de l'INSHT pour le domaine de validation de la VLEP-8h alvéolaire.

Taux de récupération :

La détermination quantitative du taux de récupération moyen (dépôts solubles) est de 100,2% pour 100 à 150 µg de Mn sur le filtre (OSHA ID121), soit :

- 0,1 à 0,16 mg.m⁻³ pour 960 L d'air prélevé (VLEP-8h inhalable)
- 0,12 à 0,18 mg.m⁻³ pour 816 L d'air prélevé (VLEP-8h alvéolaire, débit = 1,7L.min⁻¹).

Le protocole de l'INHST ne mentionne pas de taux de récupération.

Linéarité du détecteur :

La linéarité est vérifiée sur la gamme d'étalonnage 0,055 à 3 µg.mL⁻¹ (OSHA ID 121) ce qui correspond à une gamme de concentration de 1,4 à 78 µg.m⁻³ pour 960 L d'air prélevé (VLEP-8h inhalable) et un volume final d'extraction de 25 mL et à 1,7 à 92 µg.m⁻³ pour 816 L d'air prélevé (VLEP-8h alvéolaire).

Une dilution est effectuée si les concentrations sont supérieures à la courbe d'étalonnage.

Spécificité de la méthode :

La méthode n'est pas spécifique de la substance en ce qui concerne le prélèvement mais devient spécifique par le choix de la méthode d'analyse pour laquelle le manganèse a une réponse spécifique (sans distinction du composé). Cependant, la présence de phosphates, perchlorates, Fe, Ni, Co peuvent interférer lors de l'analyse par SAA. Dans ce cas les interférences peuvent être gérées par une "lean flame" c'est-à-dire une flamme oxydante et pauvre en combustible (OSHA, INHST). Par ailleurs il a été constaté que le W, Mo et Si interfèrent lorsque la pression en acétylène est faible (OSHA ID 121).

Incertitudes :

Seule la précision et le taux de récupération sont mentionnés. Ils ont été déterminés par dopage des supports en EC (100 – 150 µg). Le coefficient de variation (obtenus lors de la détermination du taux de récupération) est de 0.044 pour n=60 (OSHA ID 121).

Pour le contrôle des VLEP-8h recommandées, la méthode n'a pas été validée pour le domaine de concentration 0,1 à 2 VLEP-8h par rapport à un prélèvement de 8h mais serait partiellement adaptée par des dilutions appropriées. Il existe peu de données permettant l'évaluation de l'incertitude globale.

De plus, la détermination du taux de récupération moyen pour la plupart des données a été réalisée par dopage des supports, sans tenir compte du rendement de minéralisation et dans un domaine non conforme au domaine de validation.

La méthode est donc classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire des VLEP-8h inhalable et alvéolaires.

2.3.2.3 Explicitation de la classification des méthodes en catégorie 3

Deux méthodes ont été classées en catégorie 3 :

- Méthode 4 : spectrométrie fluorescence X (SFX)
- Méthode 5 : Spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique / four graphite (SAA – AET)

Deux critères d'exclusion ont été relevés dans certaines des méthodes proposées:

- Dispositif de prélèvement adapté à la fraction conventionnelle à prélever : Il est précisé dans le protocole HSE MDHS 91/2 (méthode n°4 – SFX) que la granulométrie des particules est déterminante. Ainsi le biais analytique est évalué à moins de 10 % à condition que les particules soient de taille inférieure à 2,5 µm, ce qui est bien en deçà de la fraction alvéolaire qui est conventionnellement fixée à 4,25 µm (diamètre aérodynamique médian). En conséquence, le prélèvement de la fraction inhalable n'est également pas envisageable si l'on souhaite minimiser ce biais. De plus, les auteurs précisent que la présence d'agrégats doit également être objectivée en cas de doute (par une analyse microscopique) et préconisent, dans le cas où la granulométrie n'est pas suffisamment faible, d'analyser les échantillons concernés par une analyse complémentaire et destructive (analyse par ICP-AES ou AAS). **La méthode 4 est donc classée en catégorie 3.**
- Données de validation et limites de quantification : la méthode 5 (SAA-ET) est décrite par un unique protocole (INRS) qui ne présente pas de données de validation ni de limites de quantification. **La méthode 5 est donc classée en catégorie 3.**

La méthode 4, qui présente néanmoins un certain nombre d'autres données de validation, a toutefois fait l'objet d'une évaluation détaillée.

2.3.2.3.1 *Méthode 4 : spectrométrie fluorescence X (SFX)*

La méthode, décrite dans le protocole HSE MDHS 91/2 consiste à effectuer un prélèvement par pompage sur support, de préférence de 25 mm de diamètre, qui sera ensuite analysé directement par spectrométrie de fluorescence au rayon X. Une courbe de calibration avec des supports dopés (génération d'aérosols) est nécessaire pour réaliser ces analyses quantitatives.

Prélèvement :

Les échantillonneurs de poussière inhalable ou alvéolaire sont appropriés tout en veillant à ne pas dépasser un taux de charge préconisé et fonction du diamètre de la membrane (< 0.5 mg pour Ø 25 mm et 1 mg pour Ø 37 mm).

La granulométrie des particules est déterminante et influe sur les performances de cette méthode. Ainsi le biais analytique est évalué à moins de 10 % à condition que les particules soient de taille inférieure à 2.5 µm, ce qui est bien en deçà de la fraction alvéolaire qui est conventionnellement fixée à 4.25 µm (diamètre aérodynamique médian). En conséquence, le prélèvement de la fraction inhalable n'est également pas envisageable si l'on souhaite minimiser ce biais.

Seul le support de prélèvement en filtre en esters de cellulose (0.8 µm) est décrit dans ce protocole. Il n'est pas fait mention de débit recommandé (il est précisé que cela dépend de l'échantillonneur).

Le volume utilisé pour la validation de la méthode est de 60 L pour un prélèvement de 30 min.

Domaine de validation :

La méthode a été validée dans le domaine couvrant de 0,1 à 0,5 et 0,5 à 2 pour une VLEP-8h fixée à 1 mg.m⁻³, donc de 0,1 à 2 mg.m⁻³. Ce domaine ne couvre pas les domaines 0,02 – 0,4 mg.m⁻³ et 0,005-0,1 mg.m⁻³ pour, respectivement, les VLEP-8h inhalable et alvéolaire ici recommandées.

Limite de quantification :

Elle est de 1 µg/filtre (basé sur un temps d'intégration de 50 secondes) soit 1,04 µg.m⁻³ et est donc bien inférieure à 0,1 fois la VLEP-8h inhalable recommandée (soit 20 µg.m⁻³). Il en est de même pour la VLEP-8h alvéolaire recommandée (ex à 1.7 l.min⁻¹ LQ = 1,22 µg.m⁻³ pour 0,1 VLEP-8h = 5 µg.m⁻³).

Taux de récupération :

Le taux de récupération n'est pas décrit et détaillé en tant que tel mais l'analyse des spécifications/limitations par génération de poussières apportent quelques éléments techniques. Il est, en effet précisé que, pour les éléments dont le numéro atomique est compris entre 22 et 60 et lorsque l'on utilise les raies K, ce qui le cas du Mn :

- la masse collectée sur le support (taux de charge) ne doit pas dépasser 0,5 mg pour un support de diamètre 25 mm et 1 mg pour un diamètre de 37 mm),
- la granulométrie de l'échantillon collectée de doit pas être supérieure à 2,5 µm.

Une sous-estimation des concentrations peut être observée du fait de la profondeur de pénétration limitée des rayons-X (20 µm dans cas de la méthode décrite).

Linéarité du détecteur :

Il n'existe pas de soucis de linéarité à l'intérieur des spécifications de masse et de granulométrie.

Spécificité de la méthode :

La méthode n'est pas spécifique de la substance en ce qui concerne le prélèvement mais devient spécifique par le choix de la longueur d'onde, de la raie et des performances du système XRF (ex pour le Mn les conditions opératoires décrites sont les suivantes : Raie K α , Puissance du tube 100 kV et 25 mA, cristal LiF220, angle 95,255 et détecteur « Flow counter »).

Il est également mentionné que la présence de Cr peut interférer sur le signal du Mn (Cr K β sur Mn K α). Il existe des solutions pour limiter ces interférences (en travaillant en haute résolution et en choisissant avec beaucoup d'attention les points de correction du bruit de fond).

Incertitudes :

L'incertitude globale des mesurages a été évaluée selon les exigences générales de performance spécifiées dans la norme NF EN 482 en considérant un volume minimal de 60 L (durée de prélèvement de 30 min à 2 l.min⁻¹). Cependant, ces expériences ont été réalisées sur la base d'une comparaison avec une valeur limite de 1 mg.m⁻³, équivalente à 5 fois la VLEP-8h inhalable proposée et 20 fois la VLEP-8h alvéolaire.

L'incertitude globale est de 29.5% pour une gamme allant de 0.1 à 0.5 mg.m⁻³ et de 25.3% pour une gamme allant de 0.5 à 2 mg.m⁻³.

Pour le contrôle des VLEP-8h recommandées, la méthode n'a pas été validée pour le domaine de concentration 0,1 à 2 VLEP-8h par rapport à un prélèvement de 8h.

De plus, cette méthode nécessite, pour obtenir des performances en adéquation avec les performances affichées, un contrôle du taux de charge et de la granulométrie de l'échantillon collecté. Il est également probable que les performances soient altérées dans le cas d'un échantillon hétérogène par nature ou hétérogène du fait de la nature du dispositif de prélèvement (ex échantillonneur bouton).

Cette méthode étant non destructive, une vérification des concentrations obtenues par une méthode alternative (ICP-AES ou ICP-MS après digestion acide des échantillons) en cas de doute reste possible. Cependant cette analyse est rendue délicate de par l'usage de films en polymère (polypropylène ou Mylar®) qui permettent de maintenir l'échantillon en place et assure une surface plane lors de l'analyse en XRF ; une perte d'échantillon si ces films sont retirés est probable et l'analyse du support avec ces films peut s'avérer délicate.

Par ailleurs, si la sensibilité n'est pas suffisante il est possible d'augmenter la puissance ou le temps d'analyse, au risque de dégrader le support de collecte.

De plus, cette méthode requiert une calibration spécifique sur le support considéré qui peut se révéler fastidieuse.

Enfin, la granulométrie des particules prélevées devant être, dans un cas idéal, inférieures à 2.5 µm, ce diamètre ne correspond pas aux diamètres aérodynamiques médians des fractions alvéolaires et inhalables conventionnelles.

La méthode est donc classée en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire des VLEP-8h recommandées.

2.3.2.3.2 Méthode 5 : Spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique / four graphite (SAA – AET)

Cette méthode est décrite par un seul protocole (INRS, MétroPol 003). Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement par pompage à l'aide d'un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable ou alvéolaire sur un support de prélèvement. Le support après prélèvement est minéralisé en milieu acide pour réaliser un dosage par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (SAA-ET). Ce protocole ne présentant pas de données de validation et de limites de quantification (critères d'exclusion), cette méthode n'a pas été évaluée de manière détaillée.

De ce fait, la méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle des VLEP-8h inhalable et alvéolaire.

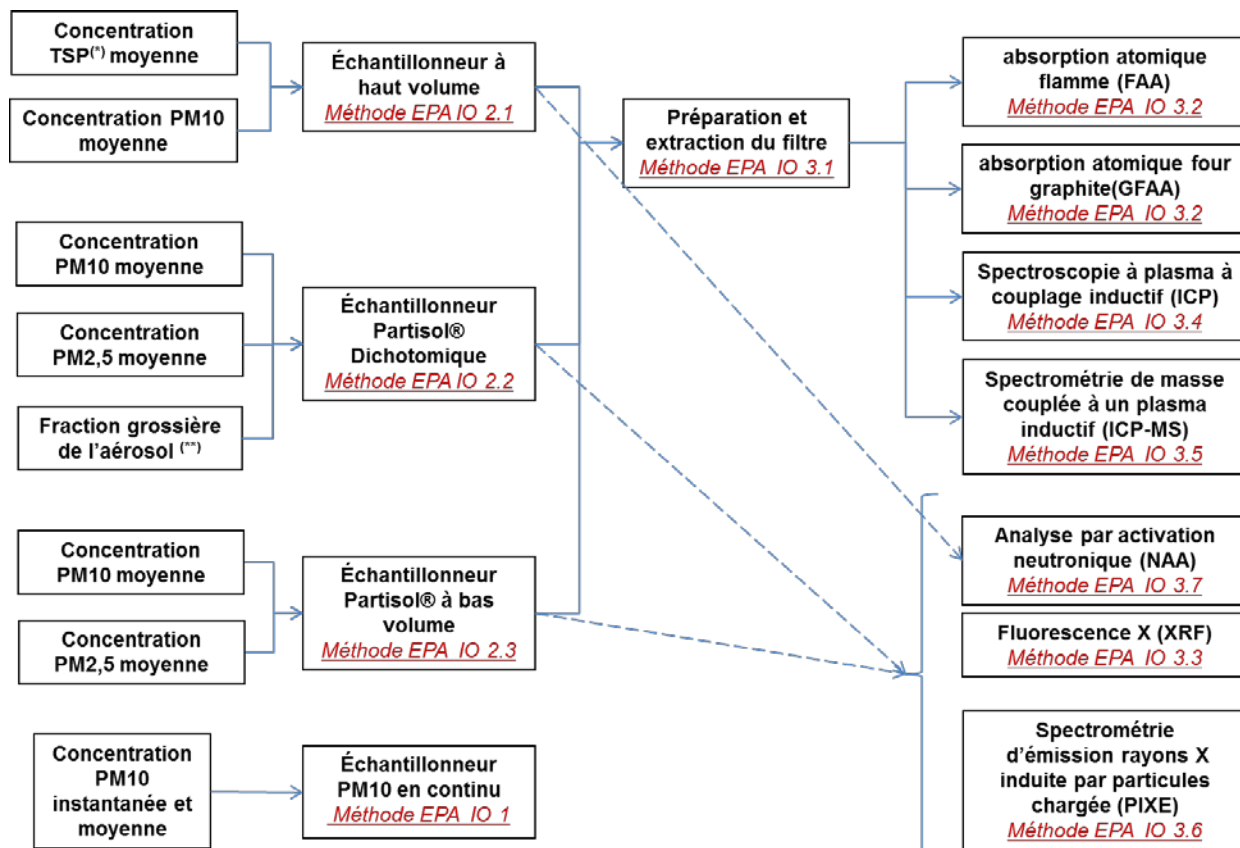
2.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Aucune méthode de mesure du manganèse et de ses composés dans l'air intérieur n'a été recensée.

Des méthodes ont été développées pour la mesure des concentrations en métaux dans l'air ambiant extérieur. En revanche, leur applicabilité (encombrement, gêne sonore, volume de prélèvement, etc.) dans l'air intérieur est délicate.

Celles-ci font appel à un prélèvement de la fraction TSP, PM10, PM2,5 ou grossière (diamètre de particules compris entre 2,5 et 10 µm) à l'aide de différents échantillonneurs, puis une analyse du manganèse par différentes techniques : spectrométrie de fluorescence au rayon X (SFX), spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS), spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (GF-AAS) ou flamme (FAAS), spectroscopie d'émission rayons X induite par particules chargée (PIXE), analyse par activation neutronique (NAA). Les protocoles de l'EPA

précisent les modalités de prélèvement, de préparation et d'analyse des échantillons (Cf. Figure 4).



(*) TSP = Total suspended particles (toutes particules de l'aérosol)
 (**) fraction grossière : diamètre des particules compris en 2,5 et 10 µm

Figure 4 : Principe des différentes méthodes de mesure de la concentration en métaux décrites par l'EPA

Les limites de détection relatives à ces méthodes pour la détermination du manganèse sont mentionnées dans le tableau suivant.

Tableau 17 : limites de détection pour l'analyse du manganèse des méthodes décrites par l'EPA

Méthode d'analyse	Protocoles	limite de détection (ng.m ⁻³)	Remarques
FAA	EPA IO3.2	0,4	Débit d'échantillonnage de 1,13 m ³ .min ⁻¹ pendant 24-hr (V=1627,2 m ³); facteur de 9 pour analyse partielle du filtre; minéralisation : 20mL.
GFAA	EPA IO3.2	0,01	
ICP	EPA IO3.4	0,9	
ICP-MS	EPA IO3.5	0,02	Débit d'échantillonnage de 1,13 m ³ .min ⁻¹ pendant 24-hr (V=1627,2 m ³); facteur de 9 pour analyse partielle du filtre; minéralisation : 40mL.
NAA	EPA IO3.7	0,02	Échantillonnage dichotomique, pendant 24h, filtre Téflon® 37 mm, débit : 0,9 m ³ .h ⁻¹ .
XRF	EPA IO3.3	0,24	Échantillonnage dichotomique, pendant 24h, filtre Téflon® 37 mm, débit : 0,9 m ³ .h ⁻¹ .
		2,17	Échantillonnage dichotomique, pendant 24h, filtre Nuclepore® 37 mm, débit : 0,1 m ³ .h ⁻¹ .
PIXE	EPA IO3.6	3,01	Échantillonnage dichotomique, pendant 24h, filtre Téflon® 37 mm, débit : 0,9 m ³ .h ⁻¹ .

2.4 Conclusions et recommandations

Cinq méthodes de mesure du manganèse (et de ses composés inorganiques) dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées.

Notons que les protocoles recensés ne décrivent pas les dispositifs de prélèvements de la fraction alvéolaire et concernent donc la fraction inhalable (même si il est très souvent fait mention de la possibilité d'utiliser un dispositif de la fraction alvéolaire adapté). De plus, les protocoles n'explicitent pas les efficacités de captage puisque les études de capacité de piégeage et de rendement de minéralisation sont principalement effectuées par dépôts (solutions ou particules) sur les supports considérés.

Les méthodes ont ainsi été recensées selon la technique d'analyse associée (indépendamment du dispositif de prélèvement préconisé) :

- Méthode n°1 : spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES)
- Méthode n°2 : spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)
- Méthode n°3 : spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAA flamme)
- Méthode n°4 : spectrométrie fluorescence X (SFX)
- Méthode n°5 : spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET)

Il n'est pas fait mention d'études de l'influence des conditions environnementales sur la capacité de piégeage et des interférences sur la capacité de piégeage. Cependant, considérant le caractère stable des métaux et plus particulièrement du manganèse, le groupe de travail a décidé que ces critères ne seraient pas pris en compte dans le cadre de cette évaluation.

Les méthodes n°4 et 5 sont classées en catégorie 3 notamment du fait de l'absence de données de validation et de limites de quantification (méthode 5), de dispositif de prélèvement non adapté à la fraction conventionnelle à prélever (méthode 4).

La méthode n°3 est classée en catégorie 2 notamment du fait du taux de récupération déterminé dans un domaine non conforme à l'étendue du domaine de validation et de données d'incertitudes partielles.

Les méthodes n°1 et 2 présentent la plupart des données de validation et sont donc classées en catégorie 1B (Tableau 18).

Aussi, le groupe recommande la méthode n°1 (ICP-AES) pour le suivi des VLEP-8h inhalable et alvéolaire du manganèse et de ses composés et ce :

- afin d'être au plus proche du domaine de validation des VLEP-8h recommandées (et ainsi éviter des dilutions)

car cette méthode, contrairement à la méthode 2, mentionne des taux de récupération effectués sur un matériel de référence solide.

Tableau 18 : Méthodes recommandées pour la mesure du manganèse et de ses composés inorganiques dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode	Protocoles	Évaluation de :	
			VLEP-8h fraction Inhalable	VLEP-8h Fraction Alvéolaire
Prélèvement actif de la fraction inhalable ou alvéolaire – minéralisation acide				
1	spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP – AES)	NF ISO 15202-1 NF ISO 15202-2 NF ISO 15202-3 NIOSH 7300 NIOSH 7301 NIOSH 7302 NIOSH 7303 NIOSH 7304 NIOSH 7306 INRS MétroPol 003 OSHA ID125 G	1B	1B
2	spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NF ISO 30011 IRSST MA 362	1B	1B

2.5 Bibliographie

Anses (2016) Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur. Rapport du groupe de travail « Métrologie ». Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd edition 2012/2013 – Haynes, W. M., Ed.; CRC Press: 2012. ISBN 9781439880494

INERIS (2012) Manganèse et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. (www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2797, accédé en avril 2016)

SCOEL (2011) Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for manganese and inorganic manganese compounds – SCOEL/SUM/127. 23 p (<http://ec.europa.eu/social/BlobServlet?docId=6934&langId=en>, accédé en avril 2016)

Références complètes des protocoles

Date du recensement des protocoles : 30/01/2015. Ajout du protocole NIOSH 7306 suite aux commentaires reçus lors de la phase de consultation publique.

EPA (1999) Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air - EPA/625/R-96/010a - June 1999 (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/iocompen.pdf>, accède janvier 2015)

EPA. 1999. "IO Compendium Method IO-2.1: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Sampling of Ambient Air for Total Suspended Particulate Matter (SPM) and PM₁₀ Using High Volume (HV) Sampler." EPA/625/R-96/010a. (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-2-1.pdf>, accède janvier 2015)

EPA. 1999. "IO Compendium Method IO-2.2: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Sampling of Ambient Air for PM₁₀ Using an Andersen Dichotomous Sampler Method." EPA/625/R-96/010a. (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-2-2.pdf>, accède janvier 2015)

EPA. 1999. "IO Compendium Method IO-2.3: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Sampling of Ambient Air for PM₁₀ Concentration Using the Rupprecht and Patashnick (R&P) Low Volume Partisol® Sampler." EPA/625/R-96/010a. (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-2-3.pdf>, accède janvier 2015)

EPA. 1999. "IO Compendium Method IO-3.1: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Selection, Preparation and Extraction of Filter Material." EPA/625/R-96/010a. (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-1.pdf>, accède janvier 2015)

EPA. 1999. "IO Compendium Method IO-3.2: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Atomic Absorption (AA) Spectroscopy." EPA/625/R-96/010a. (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-2.pdf>, accède janvier 2015)

EPA. 1999. "IO Compendium Method IO-3.3: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using X-Ray Fluorescence (XRF) Spectroscopy." EPA/625/R-96/010a. (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-3.pdf>, accède janvier 2015)

EPA. 1999. "IO Compendium Method IO-3.4 Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Inductively Coupled Plasma (ICP) Spectroscopy." EPA/625/R-96/010a. <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-4.pdf>, accede janvier 2015)

EPA. 1999. "IO Compendium Method IO-3.5: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Determination of Metals in Ambient Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (ICP/MS)." EPA/625/R-96/010a. <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-5.pdf> , accede janvier 2015)

EPA. 1999. "IO Compendium Method IO-3.6 : Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Proton Induced X-Ray Emission (PIXE) Spectroscopy." EPA/625/R-96/010a. <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-6.pdf> , accede janvier 2015)

EPA. 1999. "IO Compendium Method IO-3.7: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Determination of Metals in Ambient Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Neutron Activation Analysis (NAA) Gamma Spectrometry." EPA/625/R-96/010a. <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-7.pdf>, accede janvier 2015)

NF ISO 15202-1 : Juillet 2012 - Air des lieux de travail – Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif – Partie 1 : Échantillonnage

NF ISO 15202-2 : mars 2012 - Air des lieux de travail – Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif – Partie 2 : Préparation des échantillons

NF ISO 15202-3 : décembre 2005 - Air des lieux de travail – Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif – Partie 3 : Analyse

NF ISO 30011 : décembre 2010 - Air des lieux de travail – Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif

HSE – Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 91/2 – Metals and metalloids in air by X-ray fluorescence spectrometry – february 2015

(<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs91-2.pdf>, accédé le 03/04/2015)

INRS MétroPol 003/V01 : 07/04/08 – Métaux-Métalloïdes ([http://www.inrs.fr//inrs-pub/inrs01.nsf/inrs01_metropol_view/BAAA696CD193E206C1256D5C0041B8D1/\\$File/003.pdf](http://www.inrs.fr//inrs-pub/inrs01.nsf/inrs01_metropol_view/BAAA696CD193E206C1256D5C0041B8D1/$File/003.pdf), accédé le 03/04/2015)

INSHT MTA/MA-025/A92 : 1992 - Determinación de metales y sus compuestos iónicos en aire – Método de filtro de membrana /espectrofotometría de absorción atómica (http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/MetodosAnalisis/Ficheros/MA/MA_025_A92.pdf, accédé le 03/04/2015)

Larivière, Pierre ; Bisson, Marie-France ; Barrette, Marie-Claude ; Lesage, Jacques - Détermination de métaux dans l'air des lieux de travail par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Méthodes analytiques / Méthode MA-362, Montréal, IRSST, 2011, 22 pages (<http://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/MA-362.pdf>, accédé le 03/04/2015)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 3/15/03, Method 7300, issue 3 : Elements by ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing) (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7300.pdf>, accede le 03/04/2015)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 3/15/03, Method 7301, issue 3 : Elements by ICP (Aqua Regia Ashing) (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7301.pdf>, accede le 03/04/2015)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition, 7/21/14, Method 7302, issue 1 : Elements by ICP (Microwave Digestion) (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7302.pdf>, accede le 03/04/2015)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 3/15/03, Method 7303, issue 1 : Elements by ICP (Hot Block/HCl/HNO₃ Digestion) (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7303.pdf>, accede le 03/04/2015)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition, 6/25/14, Method 7304, issue 1 : Elements by ICP (Microwave Digestion) (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7304.pdf><http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7302.pdf>, accede le 03/04/2015)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition, 10/09/15, Method 7306, issue 1 : Elements by Cellulosic Internal Capsule Sampler (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7306.pdf> accede le 15/02/2018)

OSHA Sampling and analytical methods – Method n°ID121 : Metal & Metalloid Particulates In Workplace Atmospheres (Atomic Absorption) – February 2002 (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id121/id121.pdf>, accédé le 03/04/2015)

OSHA Sampling and analytical methods – Method n°ID125G : Metal and Metalloid Particulates in Workplace Atmospheres (ICP Analysis) – September 2002 (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id125g/id125g.pdf>, accédé le 03/04/2015)

Autres références

INRS MétroPol H2 : 23/09/04 – Echantillonnages des aérosols – Echantillonnage individuel d'un aérosol par « cassette fermée »

([http://www.inrs.fr/inrspub/inrs01.nsf/inrs01_metropolMeth_view/58F18758F0293F75C1256D5C0041E704/\\$File/MetH2.pdf](http://www.inrs.fr/inrspub/inrs01.nsf/inrs01_metropolMeth_view/58F18758F0293F75C1256D5C0041E704/$File/MetH2.pdf), accédé le 26/10/2015)

NF X 43-257 – 2008 - Qualité de l'air - Air des lieux de travail - Prélèvement d'aérosol à l'aide d'une cassette (orifice 4 mm)

NF X 43-259 – 1990 : Qualité de l'air - Air des lieux de travail - Prélèvement individuel ou à poste fixe

NF X 43-275 – 2002 - Qualité de l'air – Air des lieux de travail – Dosage d'éléments présents dans l'air des lieux de travail par spectrométrie atomique

FD CEN/TR 15230 : 2005 - Atmosphères de lieux de travail - Guide pour l'échantillonnage des fractions d'aérosols inhalables, thoraciques et alvéolaires

NT 764 (Notas Técnicas de Prevencion) - « Evaluación de la exposición laboral a aerosoles (II): muestreadores personales de las fracciones del aerosol »

(<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/752a783/ntp-764.pdf>)

NF EN 13890 – 2009 - Exposition sur les lieux de travail - Procédures pour le mesurage des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air - Exigences et méthodes d'essai

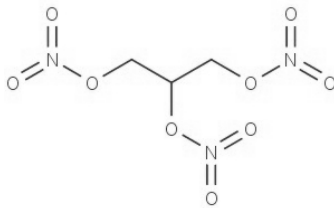
NF EN 482 – 2012 - Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques

3 Trinitrate de glycérol

3.1 Informations générales

3.1.1 Identification de la substance

Tableau 19 : Identification du trinitrate de glycérol

Identification de la substance		Sources consultées
Nom	Trinitrate de glycérol	ECHA (http://echa.europa.eu/information-on-chemicals , consulté le 27/05/16)
Synonymes	1,2,3-trinitroxypropane, 1,3-dinitrooxypropan-2-yl nitrate, propane-1,2,3-triyl trinitrate, [1,3-bis(nitrooxy)propan-2-yl] nitrate, Nitroglycérine, Glycerol trinitrate, nitroglycerine	
N° CAS	55-63-0	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	200-240-8	
Formule brute	C ₃ H ₅ N ₃ O ₉	
Formule développée		
Famille chimique	Composé nitreux/ester nitrique	

3.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 20 : Propriétés physico-chimiques du trinitrate de glycérol

Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide visqueux	HSDB (http://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm) consulté le 27/05/2016)
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) :	227,09	
Point d'ébullition (°C) :	218	
Point de fusion (°C) :	2 formes cristallines (labile et stable) respectivement 3 et 15	
Densité vapeur (air=1)	7,8	
Densité relative (eau=1) :	1,5918	
Tension de vapeur (Pa) :	0,026 à 20 °C	
Solubilité (g.L ⁻¹) :	1,8 à 25°C	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa :	1 ppm =9,44mg.m ⁻³	
Principales impuretés	Acide nitrique	

3.1.3 Réglementation

Classification et étiquetage : Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP :





La classification fournie par les entreprises à l'ECHA dans le cadre des enregistrements REACH identifie cette substance comme étant un explosif instable, est mortelle par ingestion, par inhalation et par contact cutanée, et est toxique pour le milieu aquatique avec des effets durables (Cf. Tableau 21).

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

Cette substance fait l'objet de 6 dossiers d'enregistrement pour un tonnage total compris entre 1 000 – 10 000 tonnes par an.

(Source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.000.219> , consulté le 05/09/2016)

Tableau 21 : Classification du trinitrate de glycérol

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
/	<p>Expl. unst – Explosibles instables</p> <p>Acute Tox. 2 - Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 2 -</p> <p>Acute Tox.1 - Toxicité aiguë (par voie cutanée), catégorie 1</p> <p>Acute Tox.2 - Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 2</p> <p>STOT RE 2 - Toxicité spécifique pour certains organes - Exposition répétée, catégorie 2</p> <p>Aquatic Chronic 2 - Dangereux pour le milieu aquatique –</p>	<p>H200 - Explosif instable</p> <p>H300 - Mortel en cas d'ingestion</p> <p>H310 - Mortel par contact cutané</p> <p>H330 – Mortel par inhalation</p> <p>H373 - Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée</p> <p>H411 - Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme</p>		   

3.1.4 Utilisations professionnelles

Production / distribution / importation

Le trinitrate de glycérol est produit par nitration de la glycérine à froid en mélange acide suivie de plusieurs étapes de nettoyage à l'eau ou avec une solution de carbonate de sodium ou bicarbonate (HSDB, <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~300AcE:1>, consulté le 05/09/2016. .

Usages / secteurs d'activité

Le trinitrate de glycérol est utilisé en tant qu'explosif dans les secteurs suivants : minier, industrie chimique (formulation de mélange) et construction.

3.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

3.2.1 VLEP françaises

Le trinitrate de glycérol dispose d'une valeur limite indicative non réglementaire (circulaire du Ministère chargé du travail du 12 janvier 1995) :

- VLEP-8h = /
- VLCT-15min = 1 mg.m⁻³ (0,1 ppm)
- Mention peau : non retenue

3.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 0,095 mg.m⁻³
- VLCT-15min = 0,190 mg.m⁻³

3.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

3.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Le tableau suivant présente les 3 méthodes et les protocoles de mesure associés de la concentration du trinitrate de glycérol dans l'air des lieux de travail recensés. Le Tableau 23 en précise le principe détaillé.

Tableau 22 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du trinitrate de glycérol dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur

Méthode		Protocole	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1	Prélèvement sur support contenant un adsorbant Désorption solvant + ultrasons Analyse HPLC – UV	DFG method 1	/
		IFA 7560	
		OSHA 43	
2	Prélèvement sur cassette équipée d'un filtre et tube contenant un adsorbant Désorption solvant Analyse GC – TEA	MétroPol 058	/
3	Prélèvement sur tube contenant un adsorbant Désorption solvant GC -ECD	NIOSH 2507	/

Tableau 23 : Principe détaillé des méthodes de mesurage du trinitrate de glycérol dans l'air des lieux de travail

Méthodes					référence protocoles
N°	Type de prélèvement	support	Désorption	Analyse	
1	Prélèvement actif sur support contenant un adsorbant	Tube Tenax	Méthanol + ultrasons	HPLC – UV	DFG method 1 IFA 7560
		Tube Tenax GR	Méthanol	HPLC-TEA ou HPLC-UV	OSHA 43
2	Prélèvement actif sur cassette équipée d'un filtre et tube contenant un adsorbant	Filtre de fibre de quartz et/ou Tube Tenax TA ou GR	Méthanol, ou éthanol, ou acétone, ou mélange hexane/méthanol (80/20)	GC – TEA	MétoPol 058
3	Prélèvement actif sur tube contenant un adsorbant	Tube Tenax GR	Ethanol	GC -ECD	NIOSH 2507

Le trinitrate de glycérol relevant du programme de travail VLEP seules les méthodes air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 3.3.2.

Aucune méthode spécifique à la mesure du trinitrate de glycérol dans l'air intérieur n'a été recensée.

3.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164.

Exigences : Compte tenu des VLEP proposées, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- 0,1 à 2 VLEP-8h = 9,5 – 190 $\mu\text{g.m}^{-3}$
- 0,1 à 2 VLCT-15min = 19 – 380 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min
- 0,5 à 2 VLCT-15min = 95 – 380 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour le suivi des expositions court-terme

Remarque préalable sur la phase à prélever :

Les méthodes recensées ne sont pas équivalentes. Afin de choisir la méthode la plus appropriée, il convient au préalable de s'assurer si le composé est constitué d'un aérosol, d'une phase gazeuse ou d'une phase mixte (aérosol + gaz). La norme NF EN 13936 sur la mesure de mélange de particules en suspension et vapeur définit les exigences et les méthodes d'essais à suivre pour évaluer les méthodes de mesure. Elle oriente sur le choix d'un dispositif unique ou combiné au regard de la pression de vapeur et d'un test de distribution de l'échantillon entre les 2 phases.

En l'absence de données de distribution et la pression de vapeur de 0,02 Pa du trinitrate de glycérol oriente sur l'emploi *a priori* d'un système en série :

- Seule la méthode 2 décrite par le protocole MétroPol peut permettre de mesurer une phase mixte, en mettant en œuvre une cassette de 25 mm, en amont du tube Tenax (100/50). et au débit recommandé de 1 L.min⁻¹. Toutefois, la fraction de l'aérosol collecté n'est pas connue.
- la méthode 1 et 3 reposant sur un tube de prélèvement Tenax (100/50) ne conviendrait que si l'on est sûr d'être en présence uniquement de la seule phase gazeuse du trinitrate de glycérol.

Le tableau suivant présente le classement de la méthode recensée et évaluée pour l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 24 : Classement des méthodes de mesure du trinitrate de glycérol dans l'air des lieux de travail

Méthode		Références protocoles	Évaluation		
			VLEP-8h	VLCT-15min	
N°	Descriptif				Contrôle technique réglementaire
1	Prélèvement sur support contenant un adsorbant	DFG method 1	1B <u>Si présence uniquement en phase gazeuse</u>		
	Désorption solvant + ultrasons	IFA 7560			
		OSHA 43			
2	Prélèvement sur cassette équipée d'un filtre et tube contenant un adsorbant Désorption solvant Analyse GC – TEA	MétroPol 058		3	
3	Prélèvement sur tube contenant un adsorbant Désorption solvant GC - ECD	NIOSH 2507	1B		3

Les graphiques ci-dessous présentent les domaines d'applicabilité des différentes méthodes, ainsi que leur limite de quantification au regard de la VLEP-8h et de la VLCT-15 min proposées dans la 4^{ème} directive européenne.

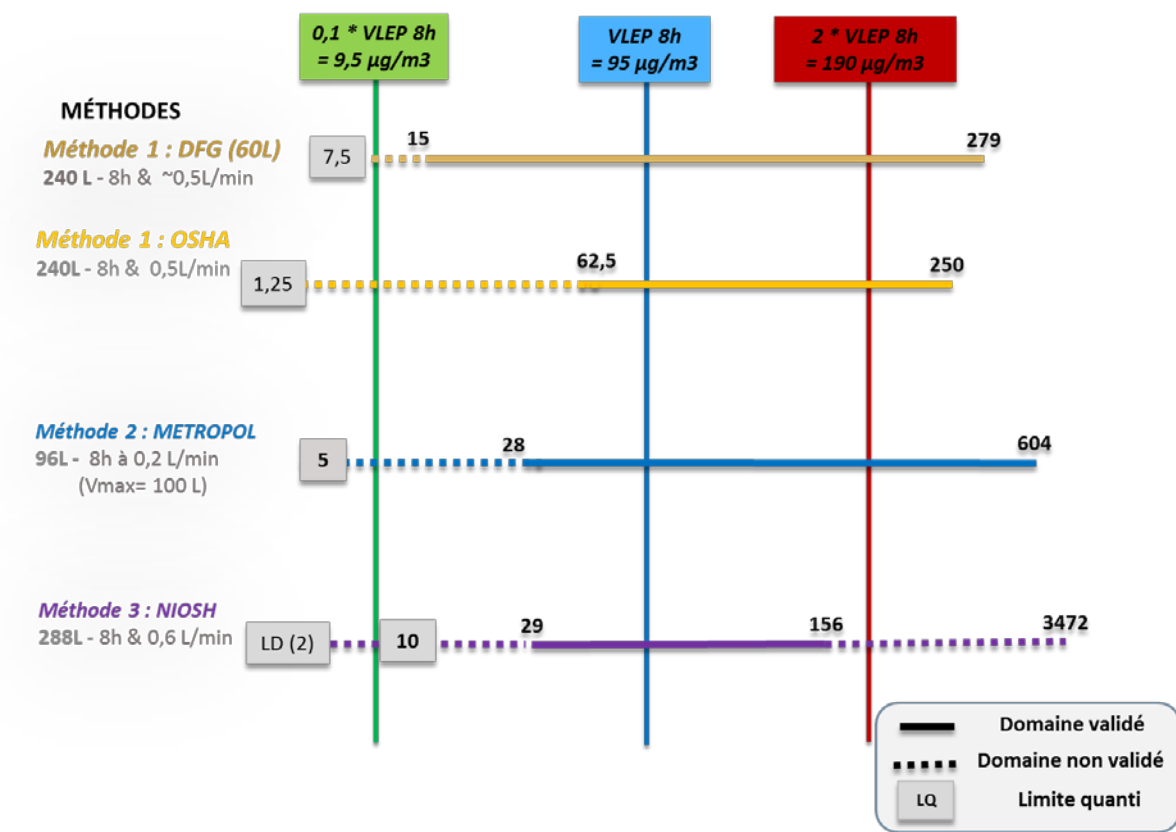


Figure 5 : Trinitrate de glycérol - Domaine de mesure accessible à partir des données des différents protocoles comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

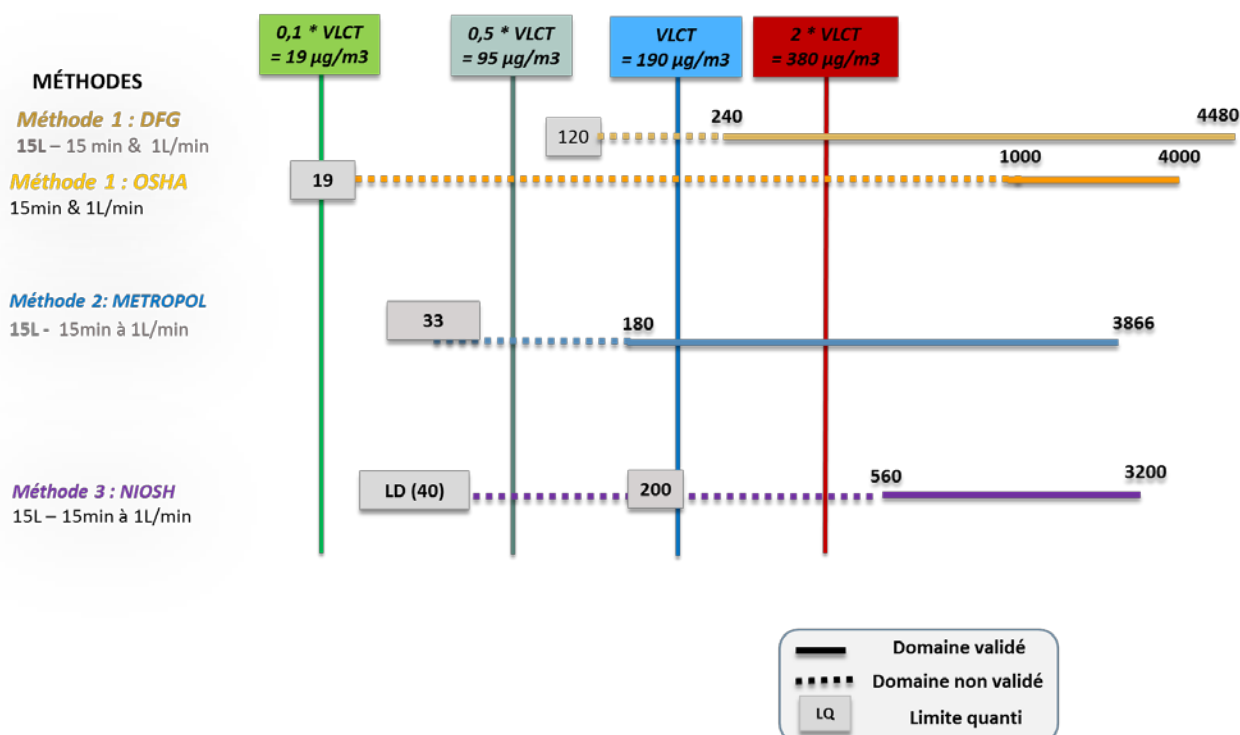


Figure 6 : Trinitrate de glycérol - Domaine de mesure accessible à partir des données des différents protocoles comparés au domaine 0,1 à 2 fois et 0,5 à 2 fois la VLCT-15 min

3.3.2.1 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1A ou 1B

Deux méthodes ont été classées en catégorie 1B :

- Méthode n°1 basée sur un prélèvement actif sur tube Tenax GC avec une désorption au solvant (méthanol) et analyse HPLC-UV pour la comparaison à la VLEP-8h et pour le contrôle réglementaire et le suivi des expositions court terme de la VLCT-15 minutes.
- La méthode n°3 basée sur un prélèvement actif sur tube Tenax avec une désorption au solvant (éthanol) et analysé par GC-ECD pour la comparaison à la VLEP-8h.

3.3.2.1.1 Méthode n°1 : Prélèvement sur support contenant un adsorbant / Désorption solvant et ultrasons / Analyse HPLC – UV

La méthode 1 est décrite par 2 protocoles différents (DFG method 1/ IFA 7560 et OSHA 43). Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement en mode actif au travers d'un tube de Tenax. Le support, après prélèvement, est désorbé par extraction au solvant (méthanol), puis une analyse par chromatographie liquide haute performance (HPLC) et détection ultra-violet (UV) ou analyse à énergie thermique (TEA) est effectuée. Les paramètres analytiques des 2 protocoles diffèrent en plusieurs points (type de colonne, éluant, débit, ...). Le détail est donné en Annexe 3. La nature du support de prélèvement est identique dans les deux protocoles correspondant à 2 zones de Tenax GC : 100/50 mg. Selon le protocole, le débit recommandé varie de 0,5 L.min⁻¹ (DFG method 1/ IFA 7560) à 1 L.min⁻¹ (OSHA 43), avec respectivement un volume de prélèvement de 60L et 15L. Ces conditions ont été proposées au regard d'une mesure d'exposition long terme dans le protocole DFG method 1 et d'une valeur plafond dans le protocole OSHA 43. Ces données sont

complémentaires pour l'évaluation de la méthode n°1 pour le suivi de la VLEP-8h et de la VLCT-15 min établies dans la directive 2017/164.

L'historique du protocole OSHA 43 renseigne des tests initiaux évaluant le choix du support de prélèvement. À noter que ce protocole porte sur la mesure de 2 composés, le trinitrate de glycérol et/ou le nitroglycol. Au vu de la faible pression de vapeur du trinitrate de glycérol celle-ci a été initialement considérée comme présente dans l'air sous forme d'aérosol. Un dispositif de prélèvement sur filtre en fibre de verre a donc été testé. Ce dispositif a été évalué comme inefficace pour le trinitrate de glycérol (récupération de 38% par rapport aux prélèvements sur tube Tenax) en atmosphère contrôlée. Un taux de récupération de 78% pour le filtre sur cassette a été évalué sur des essais par dopage. Le protocole indique que l'aérosol généré a probablement une composante gazeuse qui n'est pas piégée sur le filtre. D'autres essais ont été réalisés en utilisant différents tubes tenax (large capacité (100/50 mg de tenax GC) ou capacité plus faible (20/10 mg)). Le tube Tenax de large capacité a été retenu par rapport au tube Tenax de petite capacité même s'il présentait une meilleure récupération car il présentait également une moindre efficacité de rétention et des problèmes de migration pour le nitroglycol.

Domaine de validation :

Sont indiqués ci-après, les domaines de validation indiqués dans les protocoles, sans extrapolation des données pour une application aux VLEP-8h et VLCT-15min établies dans la directive 2017/164.

Les domaines de validation des deux protocoles sont respectivement donnés :

- de 60 à 1120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (DFG method 1/ IFA 7560) pour 60L sur 2 heures (soit 3,6 à 67 μg sur tube) ;
- de 1000 à 4000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (OSHA 43) pour 15L sur 15 minutes (soit 15 à 60 μg sur tube).

Limite de quantification :

La limite de quantification (LQ) est de 0,03 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 60 L (soit 1,8 μg sur support) pour le protocole DFG method 1 et 0,02 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (soit 1,2 μg sur support) pour le protocole IFA 7560.

Le protocole OSHA 43 donne une limite de quantification de 19 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 15 L (soit 0,3 μg sur support).

Capacité de piégeage / volume de claquage :

Pour le protocole DFG method 1/ IFA 7560, le volume de claquage n'a pas été déterminé expérimentalement mais la gamme de validation a été démontrée jusque 1120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ avec un volume de prélèvement de 60L, soit une capacité de 67 μg sur le support. Cette concentration étant bien supérieure aux bornes hautes des domaines relatifs à la VLEP-8h et à la VLCT-15min, il a été admis qu'elle permettait de garantir l'application de la méthode.

Pour le protocole OSHA 43, un volume de rétention de 426L a été déterminé expérimentalement (par dopage vapeur d'une quantité de 112 μg à 1L.min⁻¹) permettant d'appréhender la capacité de piégeage de la méthode.

Domaine de mesure accessible et capacité de la méthode pour la VLEP-8h :

A partir des données du protocole DFG method 1/ IFA 7560, la concentration haute du domaine de validation (1120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 60 L, soit 67 μg sur le support) et la limite de quantification établie, pour une mesure sur 8h au débit de 0,5 L.min⁻¹ (soit un volume de 240L), le domaine accessible suivant a pu être recalculé :

- DFG Method 1: 1,8 μg à 67 μg sur le support
 - 7,5 – 279 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ @ 240 L et 0,5 L.min⁻¹ sur 8h (couvre 0,1 et 2 VLEP-8h)

Le protocole OSHA a été établi pour le suivi d'une valeur plafond. En appliquant les conditions de prélèvement précédemment données pour une mesure sur 8h au débit de 0,5 L. min⁻¹ (soit un volume de 240L) le domaine accessible est le suivant :

- OSHA 43 : 0,3 µg à 60 µg sur le support
 - 1,25 à 250 µg.m⁻³ @ 240 L et 0,5 L.min⁻¹ sur 8 h (couvre 0,1 et 2 VLEP-8h)

Domaine de mesure accessible et capacité de la méthode pour la VLCT-15min :

Le prélèvement devant se faire sur 15 min, les conditions opératoires du protocole OSHA 43 sont reprises pour discuter de l'adaptabilité de la méthode.

A partir des capacités déterminées dans le protocole DFG method 1/IFA 7570, ni le domaine 0.1 à 2 fois la VLCT-15min ni celui de 0,5 à 2 fois la VLCT -15 min ne sont couverts.

- DFG Method 1 : 1,8 µg à 67 µg sur le support
 - 120 – 4480 µg.m⁻³ @ 15 L et 1 L.min⁻¹ sur 15 min

En revanche, le domaine de validation du protocole OSHA 43, avec sa limite de quantification à 19 µg.m⁻³ permet de couvrir 0,1 à 2 fois la VLCT-15min.

Conservation des échantillons :

Les différents tests de conservation ne font état d'aucune dégradation des échantillons. Pour le protocole DFG method 1/ IFA 7560, il n'y a pas de diminution de la concentration sur des tubes dopés, et ce après 7 jours à T ambiante puis après 29 jours à 4°C. Pour le protocole OSHA 43, le taux de récupération est > 95% après 17 jours de stockage à température ambiante.

Efficacité de désorption :

Le taux de récupération varie entre 97,3 et 101,0 % selon les protocoles.

Linéarité du détecteur :

La linéarité a été vérifiée sur les gammes suivantes :

- OSHA 43 : 0 à 30 µg.mL⁻¹ soit 0 à 60 µg de trinitrate de glycérol sur le tube. Ce qui correspond à :
 - 0 à 4 mg.m⁻³ pour 15 L d'air prélevé
 - 0 à 0,25 mg.m⁻³ pour 240 L d'air prélevé
- DFG method 1/ IFA 7560 : 0,25 à 2,5 µg/mL, soit :
 - 0,083 à 0,83 mg.m⁻³ pour 15 L d'air
 - 20,8 à 208 µg.m⁻³ pour 60 L.

Sélectivité de la méthode :

Dans le protocole DFG method 1/ IFA 7560, un recouvrement de pics pour la trinitrate de glycérol et le N-méthyl-2,4,6-N-tetranitroaniline est possible. Le recours à un détecteur à barrette de diodes (DAD) permet de procéder à l'identification des pics.

Conditions environnementales :

La détermination du volume de claquage dans le protocole OSHA 43 a été réalisée sous 80% d'humidité à 22°C.

Interférences :

Le protocole OSHA 43 mentionne qu'il n'existe pas d'interférence connue lors du prélèvement.

Incertitude :

Dans le protocole DFG method 1/ IFA 7560, la fidélité a été déterminée inférieure à 4% sur le domaine de validation (60 à 1120 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour 60L). Dans le protocole OSHA 43, pour une quantité de 28 μg sur le support, la précision sur toute la procédure a été évaluée à 16% et la reproductibilité globale à 6,1%.

Les données d'incertitudes disponibles ont été établies pour une quantité piégée par dopage. De plus, compte tenu que dans le cas d'un gaz ou d'une vapeur, quand le débit de prélèvement est plus faible, l'efficacité de piégeage est généralement meilleure, le GT estime que ces données sont valables pour la gamme de concentration considérée.

Ainsi, en tenant compte de données complémentaires des 2 protocoles documentant la méthode n°1, il est possible de couvrir le domaine de 0,1-2 VLEP-8h (9,5 à 190 $\mu\text{g.m}^{-3}$) en considérant une mesure sur 8 heures à un débit de 0,5 L. min^{-1} recommandé par le protocole DFG method 1/ IFA 7560 et de couvrir la plage 0,1-2 VLCT-15min (19 à 380 mg.m^{-3}) en appliquant une mesure sur 15 minutes à un débit de 1L. min^{-1} préconisé par le protocole OSHA 43.

Des données d'incertitudes sont disponibles pour une gamme de concentration plus élevée (données de reproductibilité, biais, coefficients de variation).

Cette méthode permet la mesure uniquement de la phase gazeuse car en présence d'aérosol ce dispositif ne permet pas de prélever une fraction conventionnelle connue.

Cette méthode est donc classée en catégorie 1B pour le suivi de la VLEP-8h et le contrôle réglementaire de la VLCT-15min (et de facto pour le suivi des expositions court terme).

Cette méthode permet de procéder à des mesures de VLCT-15min en couvrant la plage 0,1-2 VLCT-15min (19 - 380 mg.m^{-3}). Elle est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15min (et de facto pour le suivi des expositions court terme).

3.3.2.1.2 Méthode n°3 : Prélèvement sur tube contenant un adsorbant / Désorption solvant / Analyse GC-ECD

La méthode 3 est décrite par un protocole (NIOSH 2507). Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement en mode actif au travers d'un tube 2 zones de Tenax GR. Le support, après prélèvement, est désorbé par extraction au solvant (éthanol) et analysé par chromatographie en phase gazeuse (GC) et détection à capture d'électrons (ECD). Le détail du protocole analytique (type de colonne, température d'injection, de colonne, de détecteur, gaz vecteur, ...) est donné en Annexe 3. Le protocole préconise un débit compris entre 0,2 et 1 L. min^{-1} , avec un volume de prélèvement compris entre 3 et 100L.

Domaine de validation :

- 560 à 3200 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour 15L (soit 8,4 à 48 μg sur tube) ;

Ce domaine est celui directement indiqué dans le protocole, sans extrapolation des données pour une application aux VLEP-8h et VLCT-15min établies dans la directive 2017/164.

Limite de quantification :

Le protocole indique une limite de détection (LD) à 0,6 µg par échantillon. Le protocole fournit un domaine de mesure de 3 à 45 µg par échantillon. Il est considéré la borne inférieure du domaine en tant que limite de quantification (LQ) de 3 µg sur support, ce qui correspond à 200 µg.m⁻³ pour 15 L d'air prélevé. Cette limite de quantification est nettement supérieure au dixième de la VLCT-15min

Capacité de piégeage / volume de claquage :

Il n'est pas observé de claquage sur les essais de 1, 2 et 4 heures à 1,1 mL.min⁻¹ à une concentration de 0,4 ppm (soit 3,8 mg.m⁻³) soit jusqu'à un volume de 261L (ce qui correspond à une capacité sur support de 1 mg) (NIOSH 2507).

Domaine de mesure accessible et capacité de la méthode pour la VLEP-8h :

Pour une mesure sur 8h, il est possible de retenir les mêmes conditions que pour la méthode n°1 vues les données sur la capacité de piégeage documentées dans le protocole NIOSH 2507.

Au débit de 0,6 L.min⁻¹ (soit un volume de 288L), le domaine accessible suivant a pu être recalculé :

- NIOSH 2507 : 3 µg et 1 mg
 - Soit 10 – 3472 µg.m⁻³ @ 288 L et 0,6 L.min⁻¹ sur 8h (couvre 0,1 et 2 VLEP-8h)

Domaine de mesure accessible et capacité de la méthode pour la VLCT-15min :

Le prélèvement devant se faire sur 15 min, les caractéristiques du protocole ne permettent pas de couvrir le domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min ni même 0,5 à 2 fois la VLCT-15min.

- Domaine initial de 560 à 3200 µg.m⁻³ pour 15L (soit 8,4 à 48 µg sur tube)

Conservation des échantillons :

Les différents tests de conservation ne font état d'aucune dégradation des échantillons pour une conservation de 25 jours à 25°C (dopage d'échantillons avec 9,0 µg de trinitrate de glycérol).

Efficacité de désorption :

Le taux de récupération moyen est de 97,6% (écart type de répétabilité = 0,051), sur 3 niveaux de dopages : 1, 2 et 4 mg.m⁻³.

Linéarité du détecteur :

Elle a été étudiée sur la gamme 3 à 45 µg de trinitrate de glycérol par échantillon.

Sélectivité de la méthode :

Le protocole mentionne qu'il n'existe pas d'interférences connues sur le plan analytique.

Conditions environnementales :

Le protocole ne précise pas de points de vigilance particuliers à ce sujet. Étant donné la nature du support utilisé dans cette méthode, les informations de la méthode 1 sont transposables, à savoir qu'un taux d'humidité élevé ne devrait pas affecter la capacité de piégeage du support.

Incertitude :

Dans ce protocole, les données d'incertitudes suivantes ont été déterminées sur le domaine de validation documenté dans le protocole : accuracy ± 20%, overall precision égale à 0,104 et biais à -0,02%.

En considérant une mesure sur 8 heures à un débit de 0,5 L.min⁻¹, il est possible de couvrir le domaine de 0,1-2 VLEP-8h (9,5 à 190 µg.m⁻³) avec la méthode n°3 d'après les données du protocole NIOSH 2507.

Des données d'incertitudes sont disponibles pour une gamme plus élevée (données de justesse, précision, biais). Le GT estime que ces données d'incertitude disponibles pour une gamme plus élevée que celle à considérer sont transposables pour une gamme plus basse compte tenu que d'une part dans le cas d'un gaz ou d'une vapeur, quand le débit de prélèvement est plus faible, l'efficacité de piégeage est généralement meilleure et que d'autre part que ces données d'incertitudes sont données pour une quantité piégée.

Cette méthode est donc classée en catégorie 1B pour le suivi de la VLEP-8h.

Cette méthode ne permet pas par contre de couvrir la plage 0,1-2 VLCT-15min (19 - 380 µg.m⁻³), ni celle de 0,5-2 VLCT-15 min (95 - 380 µg.m⁻³).

Cette méthode est donc classée en catégorie 3, que ce soit pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15min ou pour le suivi des expositions court terme.

3.3.2.2 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

Aucune méthode n'a été classée en catégorie 2.

3.3.2.3 Explicitation de la classification des méthodes en catégorie 3

Une méthode a été classée en catégorie 3. La méthode n°2, décrite par le protocole INRS MétroPol M218, consiste à effectuer un prélèvement par pompage sur une cassette contenant un filtre en fibre de quartz et un tube en verre de Tenax TA (100/50), puis à effectuer une extraction par éthanol (méthanol ou acétone ou encore un mélange d'hexane/méthane (80/20)) et enfin à réaliser un dosage par chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à une détection par analyseur à énergie thermique (TEA).

Cette méthode est appropriée pour la mesure des explosifs nitreux dans l'air sous forme de gaz et d'aérosol. Pour le trinitrate de glycérol, cette méthode est validée pour un prélèvement de la phase gazeuse pour un volume de 30 L dans une gamme de concentration allant de 27 à 58 µg sur support à un débit de 1L.min⁻¹ (soit 0,9 à 1,9 mg.m⁻³). Le protocole indique que la durée d'exposition peut être de 15 minutes à 8 heures. Le débit de prélèvement doit se situer entre 0,2 et 1 L.min⁻¹; et un volume de prélèvement recommandé de 15 à 100 L. Les données de validation issues des essais de conservation ont été établies pour un volume de 30 L : taux de récupération, déviation standard, coefficient de conservation sur 10 jours à température ambiante, limite de détection). De plus, ces données de validation ne concernent que le prélèvement de la phase gazeuse sur un tube Tenax.

Le protocole de l'INRS ne fournit pas de données d'incertitude.

La méthode est classée en catégorie 3 en raison de l'absence de données de validation pour la phase mixte. L'absence de données d'incertitude pour la mesure du trinitrate de glycérol en phase gazeuse conduit également à un classement en catégorie 3.

3.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Aucune méthode de mesure du trinitrate de glycérol dans l'air intérieur n'a été recensée.

3.4 Conclusions et recommandations

Concernant la mesure du trinitrate de glycérol dans l'air des lieux de travail, trois méthodes ont été recensées, documentées par quatre protocoles différents :

- Méthode n°1 : Prélèvement sur support contenant un adsorbant, désorption solvant + ultrasons, analyse HPLC – UV
- Méthode n°2 : Prélèvement sur cassette équipée d'un filtre et tube contenant un adsorbant, désorption solvant, analyse GC – TEA
- Méthode n°3 : Prélèvement sur tube contenant un adsorbant, désorption solvant et analyse GC – ECD

Il est à noter que les méthodes recensées ne sont pas équivalentes et qu'il convient au préalable de s'assurer si le composé est constitué d'un aérosol, d'une phase gazeuse ou d'une phase mixte (aérosol + gaz). En l'absence de données de distribution et la pression de vapeur de 0,02 Pa du trinitrate de glycérol, la norme NF EN 13936 oriente sur l'emploi *a priori* d'un système en série. Cependant, aucun système en série n'a été testé pour la mesure du trinitrate de glycérol dans les protocoles recensés.

Seule la méthode 2 permet la mesure du trinitrate de glycérol en phase mixte. Toutefois aux vues des données de validation, cette méthode a directement été classée en catégorie 3 (méthode n°2, protocole INRS – MétroPol M218) en l'absence de données d'incertitude. De plus, ces données de validation ne concernent que le prélèvement de la phase gazeuse sur un tube Tenax.

Les deux autres méthodes reposent sur un prélèvement actif sur support de type Tenax, désorption solvant puis analyse par HPLC-UV (méthode 1) ou GC-ECD (méthode 3) permettant la mesure de la phase vapeur uniquement.

Ces deux méthodes ont initialement été validées pour des niveaux de concentration beaucoup plus élevés que ceux correspondant aux VLEP-8h et VLCT-15min établies dans la directive 2017/164. Elles répondent aux exigences essentielles de la norme NF EN 482. Ces méthodes nécessitent cependant des ajustements des débits de prélèvement pour garantir un prélèvement sur 8 heures ou de 15 minutes.

Pour la réalisation d'une mesure sur 8 heures, un débit de 0,5 L.min⁻¹ est recommandé pour couvrir le domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h. Pour un prélèvement de 15 minutes, le débit de 1 L.min⁻¹ est retenu. Ces conditions opératoires sont en adéquation avec celles proposées par les différents protocoles. Ainsi, la méthode 1 (protocoles DFG method 1/ IFA 7560 et OSHA 43) est classée en catégorie 1B pour le suivi de la VLEP-8h et de la VLCT-15min (contrôle réglementaire et suivi des expositions court terme). La méthode 3 (protocole NIOSH 2507) est classée en catégorie 1B pour le suivi de la VLEP-8h mais ne permet pas de faire le contrôle réglementaire de la VLCT-15min ni le suivi des expositions court terme. Ces méthodes répondent aux exigences essentielles de la norme NF EN 482.

Le groupe de travail recommande les méthodes de mesure suivantes :

Tableau 25 : Méthodes recommandées pour la mesure du trinitrate de glycérol dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocole	Catégorie		
			contrôle technique réglementaire		suivi des expositions court terme
			VLEP-8h	VLCT-15min	
N° 1	Prélèvement sur support contenant un adsorbant Désorption solvant + ultrasons Analyse HPLC – UV	DFG method 1 IFA 7560 OSHA 43	Catégorie 1B uniquement pour la mesure de la phase vapeur <i>(Catégorie 3 pour la mesure de la phase mixte (méthode non recommandée))</i>		
N°3	Prélèvement sur tube contenant un adsorbant Désorption solvant GC -ECD	NIOSH 2507	Catégorie 1B uniquement pour la mesure de la phase vapeur <i>(Catégorie 3 pour la mesure de la phase mixte (méthode non recommandée))</i>	3	

Il conviendrait de développer une méthode de mesure permettant de mesurer la phase mixte du trinitrate de glycérol respectant les exigences de la norme NF EN 13936.

3.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes de mesure : Novembre 2015

Anses (2016) Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur. Rapport du groupe de travail « Métrologie ». Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

NF EN 482 +A1 Novembre 2015 : Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques

INRS (2012) Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. Aide-mémoire technique ED 984. 32 pages.

INRS (2016) Fiche MétroPol 218 Nitroglycérine. Base de données MétroPol : www.inrs.fr/metropol, accédé le 01/06/16)

IFA (2009) BIA 7322 Stand: Lfg.42 - V/2009 – Essigsäureester (<http://www.ifa-arbeitsmappedital.de/7322>, accédé le 21/09/15)

DFG-MAK (2012) Breuer, D. and Heinrich, B. 2012. Gelatinous explosives (ethylene glycol dinitrate, diethylene glycol dinitrate, nitroglycerin) [Air Monitoring Methods, 2003]. The MAK Collection for Occupational Health and Safety. 109–122. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.am5563e0008/pdf>, accédé le 21/09/15)

HSDB (2005) Hazardous Substances Data Bank - Nitroglycerin (<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~goHK4W:1>, accede le 01/06/16)

NIOSH (1994) NIOSH 2507 NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, NITROGLYCERIN and ETHYLENE GLYCOL DINITRATE: METHOD 2507, Issue 2, dated 15 August 1994 (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2507NIT.pdf> , accédé le 21/09/2015)

Norme NF EN 482 juillet (2012) Atmosphères des lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des modes opératoires de mesurage des agents chimiques. AFNOR

Norme NF EN 13936 (2014). Exposition sur les lieux de travail - - Mesurage de l'agent chimique sous forme de mélange de particules aériennes et de vapeur - Exigences et méthodes d'essai. Mars 2014. X 43 -250

OSHA 43 OSHA Sampling and Analytical Methods: Ethylene Glycol Dinitrate (EGDN)/Nitroglycerin (NG) - (Organic Method #043) (<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org043/org043.html> , accédé le 21/09/2015)

4 Tétrachlorure de carbone

4.1 Informations générales

4.1.1 Identification de la substance

Tableau 26 : Identification du tétrachlorure de carbone

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC)	Tétrachlorure de carbone	CNESST www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no-produit=1339 (consulté le 11/08/2016)
Synonymes	Carbone, tétrachlorure de Méthane, Perchlorométhane ; Tétrachlorométhane, Carbon tetrachloride	
N° CAS	56-23-5	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	200-262-8	
Formule brute :	CCl ₄	
Formule semi-développée :	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} - \text{C} - \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	
Famille chimique	Hydrocarbure halogéné aliphatique saturé	

4.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 27 : Propriétés physico-chimiques chimiques du tétrachlorure de carbone



Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide clair, incolore à odeur étherée	CNESST www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no-produit=1339 (consulté le 11/08/2016)
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) :	153.84	
Point d'ébullition (°C) :	76.54	
Point de fusion (°C) :	-23.00	
Densité vapeur (air=1)	5.30	
Densité relative (eau=1) :	1,594 à 20 °C	
Tension de vapeur (kPa) :	12.2 à 20°C	
Solubilité (g.L ⁻¹) :	0.8 à 20°C	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa :	1 ppm = 6.292 mg.m ⁻³ 1 mg.m ⁻³ = 0.159 ppm	
Principales impuretés	/	

4.1.3 Réglementation

Classification et étiquetage : Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP :

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (ATP02) approuvés par l'Union européenne, cette substance est toxique par ingestion, par contact cutané, par inhalation, elle est toxique pour certains organes suite à des expositions prolongées ou répétées, elle est suspecté de causer des cancers, elle est dangereuse pour la vie aquatique avec des effets durables et nuit à la santé publique et à l'environnement en détruisant l'ozone dans la haute atmosphère (Cf. Tableau 28).

Tableau 28 : Classification du tétrachlorure de carbone

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
02	<p>Carc. 2 – Cancérogénicité, catégorie 2</p> <p>STOT RE 1 - Toxicité pour certains organes cibles - expositions répétées, catégorie 1</p> <p>Acute Tox. 3 - Toxicité aiguë, catégorie 3</p> <p>Aquatic Chronic 3 - Dangereux pour le milieu aquatique, catégorie 3</p> <p>Dangereux pour la couche d'ozone - Ozone 1</p>	<p>H351 Susceptible de provoquer le cancer</p> <p>H372 Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée</p> <p>H331 Toxique par inhalation</p> <p>H311 Toxique par contact cutané</p> <p>H301 Toxique en cas d'ingestion</p> <p>H412 Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme</p> <p>H420 Nuit à la santé publique et à l'environnement en détruisant l'ozone dans la haute atmosphère</p>		 

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

Cette substance fait l'objet de plusieurs dossiers d'enregistrement pour un tonnage total compris entre 1 000 et 10 000 tonnes par an.

(Source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/14940>, consulté le 07/09/2016).

Le tétrachlorure de carbone est soumis à restriction au sens du règlement (CE) n°1907/2006, elle est inscrite à l'annexe XVII du règlement REACH. *RESTRICTIONS APPLICABLES À LA FABRICATION, À LA MISE SUR LE MARCHÉ ET À L'UTILISATION DE CERTAINES SUBSTANCES ET PRÉPARATIONS DANGEREUSES ET DE CERTAINS ARTICLES DANGEREUX.*

Dénomination de la substance, des groupes de substances ou des préparations pour le tétrachlorure de carbone

1. Ne peuvent être utilisés en concentration supérieure ou égale à 0,1 % dans les substances et préparations destinées à la vente au grand public et/ou aux applications conduisant à une diffusion, telles que le nettoyage des surfaces et le nettoyage des tissus.

2. Sans préjudice de l'application d'autres dispositions communautaires concernant la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances et préparations dangereuses, l'emballage de ces substances et des préparations qui en contiennent en concentration supérieure ou égale à 0,1 % doit porter l'inscription lisible et indélébile suivante :

«Réservé aux installations industrielles».

Par dérogation, cette disposition n'est pas applicable:

- a) aux médicaments ou produits vétérinaires tels que définis par les directives 2001/82/CE et 2001/83/CE;
- b) aux produits cosmétiques tels que définis par la directive 76/768/CE

4.1.4 Utilisations professionnelles

Production / distribution / importation

Le tétrachlorure de carbone est fabriqué industriellement de 3 façons (INERIS, 2007)

- Par chloration du méthane
- Par chloration du méthanol

Ces 2 voies de synthèse permettent d'obtenir d'autres dérivés chlorés du méthane

- Lors de la synthèse du perchloréthylène

Usages / secteurs d'activité

D'après les données du rapport INERIS sur les données technico-économiques sur les substances chimiques en France pour le tétrachlorure de carbone (INERIS, 2007) :

- Consommation globale en France (en tonnes par an) : Environ 10 000
- Consommation détaillée par secteur d'activité :
 - Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base (24.1G) : 10 000 t/an, 99,95 %
 - Fabrication de caoutchouc synthétique (24.1N) : 0,318 t/an, <0,01 %
 - Fabrication de médicaments (24.4C) : 4 t/an, 0,04 %
 - Fabrication de parfums et de produits pour la toilette (24.5C) : 1 t/an, 0,01 %

Les utilisations et secteurs utilisateurs :

- Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base ; Réactif pour la synthèse du 356MFC (Fluoroalcane) et du perchloroéthylène.
- Fabrication de caoutchouc synthétique : Solvant catalytique pour la fabrication de caoutchouc chloré.
- Fabrication de médicaments : Utilisation dans la fabrication d'isobutylacétophénone (ibuprofène, analgésique).
- Fabrication de parfums et de produits pour la toilette : Solvant utilisé en laboratoire R&D.

4.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

4.2.1 VLEP françaises

Le tétrachlorure de carbone dispose d'une valeur limite indicative non réglementaire (circulaire du 1^{er} décembre 1983) :

- VLEP-8h = 12 mg.m⁻³
- VLCT-15min = 60 mg.m⁻³
- Valeur plafond = non établie
- Mention peau : non retenue

4.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 6,4 mg.m⁻³
- VLCT-15min = 32 mg.m⁻³

4.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

4.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Le Tableau 29 suivant présente les méthodes et les protocoles de mesure associés de la concentration de la substance dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur recensés.

Le Tableau 30 suivant présente le principe détaillé des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail.

Le tétrachlorure de carbone relevant du programme de travail VLEP, seules les méthodes de mesure sur l'air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 4.3.2.

Les principales caractéristiques des méthodes de mesures dans l'air intérieur sont synthétisées dans la partie 4.3.3.

Tableau 29 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du tétrachlorure de carbone dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur

Méthode		Protocole	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	INSHT MTA/MA-042/A99	/
		NIOSH 1003	
		OSHA 07	
		NF ISO 16200-1	
		ISO 9486	
		HSE MDHS 96	
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou ECD ou MS	NF EN ISO 16017-1	
		HSE MDHS 72	NF EN ISO 16000-6 (2012)
		DFG Method 2	EPA TO 1 (1984)
			EPA TO 17 (1999)
3	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	ISO 16200-2	/
		HSE MDHS 88	
4	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-2	
		HSE MDHS 80	
5	Prélèvement par canister Préconcentration Analyse GC/MS	/	EPA TO 14 A (1999)
			EPA TO 15 (1999)

Tableau 30 : Principe détaillée des méthodes de mesure du tétrachlorure de carbone dans l'air des lieux de travail

Méthodes					référence protocoles
N°	Type de prélèvement	support	Désorption	Analyse	
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant	charbon actif	Désorption CS ₂	Analyse par GC/FID	INSHT MTA/MA-042/A99 NIOSH 1003 OSHA 07 ISO 9486 :1991 NF ISO 16200-1 HSE MDHS 96
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant	chromosorb 106 tenax TA	Désorption thermique	Analyse par GC/ECD	DFG Method n°2 NF EN ISO 16017-1 HSE MDHS 72
3	Prélèvement passif sur support adsorbant	Dräger Orsa-5 3M 3500/3520 SKC 575-001 Assay Technology Chem disk 541	Désorption CS ₂	Analyse par GC/FID	ISO 16200-2 HSE MDHS 88
4	Prélèvement passif sur support adsorbant	tenax GR chromosorb 102	Désorption thermique	Analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-2 HSE MDHS 80

4.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164.

Exigences : Compte tenu des VLEP proposées, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- 0,1 à 2*VLEP-8h = 0,64 – 13 mg.m⁻³ pour le suivi de la VLEP-8h
- 0,1 à 2*VLCT-15min = 3,2 – 64 mg.m⁻³ Pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min
- 0,5 à 2*VLCT-15min = 16 – 64 mg.m⁻³ pour le suivi des expositions court-terme.

Le tableau suivant présente le classement de la méthode recensée et évaluée pour l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 31 : Classement des méthodes de mesure du tétrachlorure de carbone dans l'air des lieux de travail

Méthode		Références protocoles	Évaluation		
N°	Descriptif		VLEP-8h	VLCT-15min	
				Contrôle technique réglementaire	Suivi expo court terme
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	INSHT MTA/MA-042/A99 NIOSH 1003 OSHA 07 ISO 9486 :1991 NF ISO 16200-1 HSE MDHS 96	1B	3	1B
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou ECD ou MS	DFG Method n°2 NF EN ISO 16017-1 HSE MDHS 72	2	3	
3	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	ISO 16200-2 HSE MDHS 88	3 (*)		
4	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-2 HSE MDHS 80	3 (*)		

(*) méthode non évaluable classée en catégorie 3 en l'absence de donnée de validation

Les graphiques ci-dessous présentent les domaines d'applicabilité des différentes méthodes, ainsi que leur limite de quantification au regard de la VLEP-8h et de la VLCT-15 min établies dans la directive européenne 2017/164.

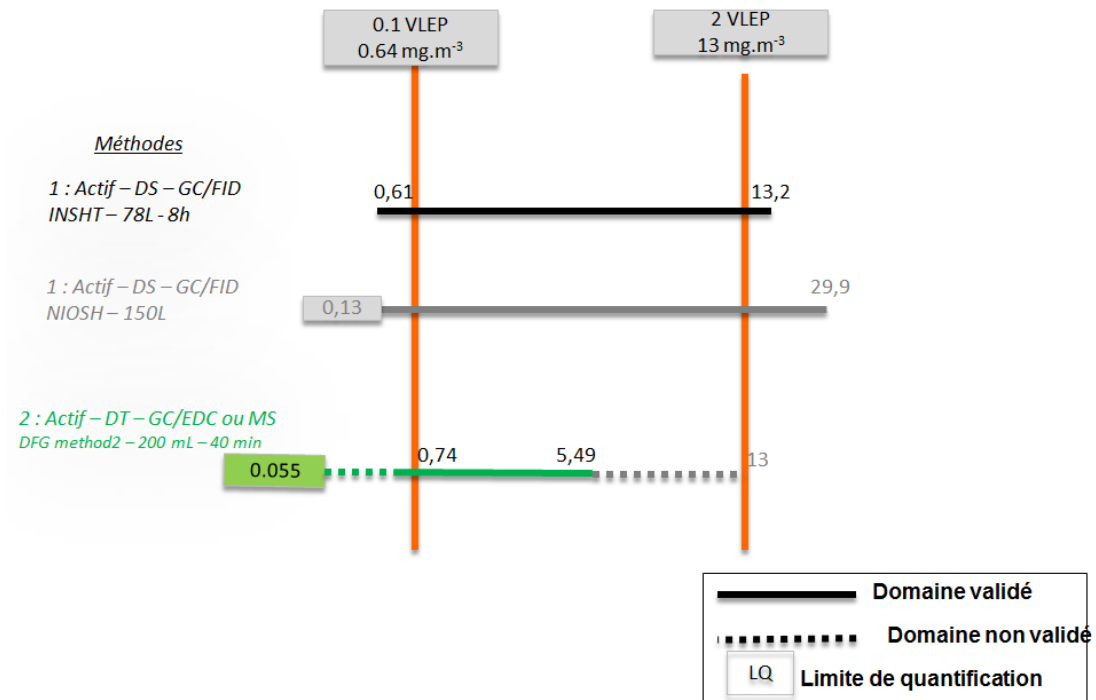


Figure 7 : Tétrachlorure de carbone - Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

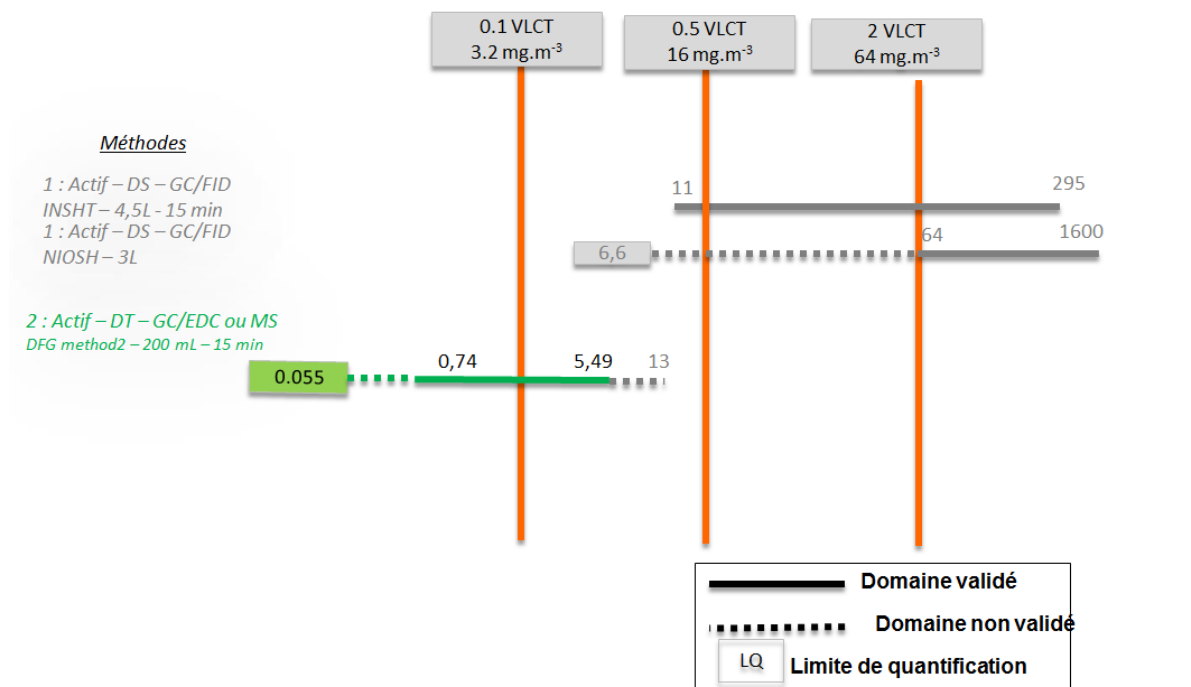


Figure 8 : Tétrachlorure de carbone - Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois et 0,5 à 2 fois la VLCT-15 min

4.3.2.1 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1A ou 1B

Une méthode a été classée en catégorie 1B au regard de la VLEP-8h et de la VLCT-15MIN pour le suivi des expositions court terme. Elle repose sur un prélèvement actif sur tube charbon actif avec une désorption au solvant CS₂ et une analyse par GC/FID.

- Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant charbon actif, désorption par solvant CS₂ et analyse GC/FID

Cette méthode regroupe les protocoles MTA/MA-042/A99, NIOSH 1003, OSHA 07, NF ISO 16200-1, ISO 9486 : 1991 et MDHS 96. Le protocole MDHS 96 est générique à l'ensemble des composés organiques volatils. Pour des données spécifiques au tétrachlorure de carbone, il renvoie au protocole plus ancien MDHS 28 qui n'est plus disponible car remplacé par le MDHS 96. De la même façon, la norme NF ISO 16200-1 renvoie à l'ancien protocole MDHS 28 ou au protocole NIOSH 1003. La norme ISO 9486 donne des éléments de validation pour le tétrachlorure de carbone.

Cette méthode consiste à prélever l'air par pompage au travers d'un tube de charbon actif standard (TCA, type NIOSH 100/50 mg). Le tétrachlorure de carbone adsorbé est désorbé par extraction au solvant CS₂. L'extrait peut ensuite être analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID) ou à un spectromètre de masse (GC/MS).

Le débit de prélèvement varie de 0,01 (OSHA 07) à 0,3 L.min⁻¹ (MTA/MA-042/A99) pour un volume de prélèvement de 15 L (TCA).

La désorption utilise 1 mL de CS₂ (TCA).

Spécificité de la méthode : La méthode permet de mesurer le tétrachlorure de carbone parmi d'autres composés organiques volatils. Il convient de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre le tétrachlorure de carbone et le solvant d'extraction CS₂.

Sélectivité / interférences : Tout composé organique volatil ayant un temps de rétention voisin du tétrachlorure de carbone peut devenir une interférence. Le choix d'une colonne et de conditions chromatographiques adaptées permet de s'en affranchir.

Influence des conditions environnementales : Influence de l'humidité sur la capacité de piégeage. Le volume de claquage diminue quand l'humidité relative augmente. Il y a lieu de vérifier la seconde zone du tube qui doit être inférieure à 10% ou positionner un second tube en série.

Conservation des échantillons : Essais de conservation jusqu'à 14 jours à température ambiante ; Le taux de récupération est supérieur à 90 % sur 14 jours à température ambiante ou réfrigérée (MTA/MA-042/A99) ; 30 jours après prélèvement (NIOSH 1003 et OSHA 07) ; si les échantillons ne sont pas analysés dans les 8 heures après prélèvement, les conserver à 5 °C (NF ISO 16200-1, ISO 9486 et MDHS 96) jusqu'à 21 jours.

Efficacité de désorption : entre 96 % et 101 % pour des quantités sur tube variables entre 48 et 1300 µg correspondant à 3,2 – 87 mg m⁻³ pour 15 L (MTA/MA-042/A99). L'efficacité de désorption est de 93% pour 32 à 4800 µg sur tube (NIOSH 1003, OSHA 07 et MDHS 96). Pour les normes NF ISO 16200-1 et ISO 9486, l'efficacité de désorption doit être supérieure à 75%.

Linéarité du détecteur : linéarité vérifiée par passage de gamme d'étalonnage préparée par dopage liquide ou gazeux

Capacité de piégeage/volume de claquage :

- Capacité de piégeage de 1,298 mg (déterminée à 60 mg.m⁻³ et 80 % d'humidité relative à 0,2 L.min⁻¹) et volume de claquage de 22 L ; Capacité de piégeage de 1,326 mg

(déterminée à 79 mg m^{-3} et 92 % d'humidité relative à $0,2 \text{ L.min}^{-1}$) et volume de claquage de 17 L (MTA/MA-042/A99).

- Volume de claquage supérieur à 45 L pour 322 mg.m^{-3} , humidité relative faible et un débit de $0,030 \text{ L.min}^{-1}$ (ISO 9486)
- Volume maximal de 150 L pour le domaine de 2 à 105 ppm (soit 13 à 671 mg.m^{-3}) ; volume minimal de 3 L pour 10 ppm (soit 64 mg.m^{-3}) (NIOSH 1003)
- S'assurer de l'absence de composé sur la 2^{ème} zone du tube d'adsorption inférieure à 10% par rapport à la 1^{ère} zone (NF ISO 16200-1).

Limite de détection :

- 0,016 mg sur le tube soit $1,1 \text{ mg.m}^{-3}$ pour 15 L, (MTA/MA-042/A99)
- 0,004 mg soit $0,27 \text{ mg.m}^{-3}$ pour 15 L, (NIOSH 1003 et OSHA 07)
- 0,0033 mg soit $0,33 \text{ mg.m}^{-3}$ pour 15 L (NF ISO 16200-1).

Limite de quantification :

- 0,048 mg sur le tube soit $3,2 \text{ mg.m}^{-3}$ pour 15 L, (MTA/MA-042/A99)
- 0,020 mg soit $1,3 \text{ mg.m}^{-3}$ pour 15 L, (NIOSH 1003 et OSHA 07)

Il est à noter que la valeur de la LQ pour le tétrachlorure de carbone dans le protocole NIOSH 1003 est plus élevée que celle déterminée lors de l'évaluation initiale de la méthode par le NIOSH. En effet, Le taux de récupération pour les niveaux bas étudiés n'était pas acceptable et donc une LQ plus élevée a été établie à $20 \mu\text{g}$ de façon à ce que le taux de récupération soit satisfaisant.

Domaines de validation :

- 3,3 – 69 mg.m^{-3} pour 15 L, (MTA/MA-042/A99)
- 65 – 299 mg.m^{-3} pour 15 L (NIOSH 1003 et OSHA 07)
- 1 – 1000 mg.m^{-3} pour 10 L (NF ISO 16200-1 et MDHS 96) non spécifique au tétrachlorure de carbone sauf pour ISO 9486

Incertitudes :

- Coefficient de variation maximal 6,4 % : 0,97 % à 69 mg.m^{-3} et 4,4 % à $3,3 \text{ mg.m}^{-3}$, (MTA/MA-042/A99)
- Précision globale de $\pm 18 \%$ (échantillonnage, conservation, rendement), NIOSH 1003
- Précision globale de $\pm 25\%$ (échantillonnage, conservation, rendement), OSHA 07
- Incertitude globale $\pm 30 \%$ (prélèvement + analyse), NF ISO 16200-1 et MDSH 96

Domaine de mesure accessible et capacité de la méthode pour la VLEP-8h :

A partir des données du protocole INSHT MTA/MA-042-A99, le domaine de validation est partiellement couvert ($3,27$ à $68,9 \text{ mg.m}^{-3}$ pour 15 L). Pour une mesure sur 8 h au débit de 165 mL.min^{-1} (soit un volume de 78 L), le domaine accessible suivant a pu être recalculé :

- INSHT MTA/MA-042-A99 : 0,048 mg à 1,034 mg sur le support
 - $0,6 - 13,2 \text{ mg.m}^{-3}$ @ 78 L et 165 mL.min^{-1} sur 8 h (couvre 0,1 et 2 VLEP-8h)

Le protocole NIOSH 1003 indique un volume maximal de 150 L pour le domaine de 2 à 105 ppm (soit 13 à 671 mg.m⁻³). En prenant en compte ce volume de prélèvement, le domaine accessible suivant a pu être recalculé :

- NIOSH 1003 : 0,020 mg à 4,485 mg sur le support
 - 0,13 à 29,9 mg.m⁻³ @ 150 L et 0,3 L.min⁻¹ sur 8 h (couvre 0,1 et 2 VLEP-8h)

Domaine de mesure accessible et capacité de la méthode pour la VLCT-15min :

Le prélèvement devant se faire sur 15 min, les conditions opératoires sont modifiées en diminuant le volume prélevé et en conservant les débits préconisés par les protocoles pour discuter de l'adaptabilité de la méthode.

- INSHT MTA/MA-042-A99 : 0,048 mg à 1,034 mg sur le support
 - 11 – 295 mg.m⁻³ @ 4,5 L et 0,3 L.min⁻¹ sur 15 min (couvre le domaine 0,5 à 2 fois la VLCT-15 min mais ne couvre pas 0,1 et 2 la VLCT-15 min)
- NIOSH 1003 : 0,020 mg à 4,485 mg sur le support
 - 6,6 à 1600 mg.m⁻³ @ 3 L et 0,2 L.min⁻¹ sur 15 min (couvre le domaine 0,5 à 2 fois la VLCT-15 min mais ne couvre pas 0,1 et 2 la VLCT-15 min)

Ainsi, la méthode n°1 permet de couvrir le domaine de 0,1-2 VLEP-8h (0,64 à 13 mg.m⁻³) en augmentant le volume de prélèvement considérant une mesure sur 8 heures au débit maximal proposé par les protocoles (0,3 L.min⁻¹ recommandé par le protocole INSHT MTA/MA-042/A99 ; 0,2 L.min⁻¹ pour le protocole NIOSH 1003) et de couvrir la plage 0,5-2 VLCT-15min (16 à 64 mg.m⁻³) en diminuant le volume de prélèvement appliquant une mesure sur 15 minutes.

Des données d'incertitudes sont disponibles pour une gamme de concentration plus élevée (données de reproductibilité, biais, coefficients de variation). Cette méthode est donc classée en catégorie 1B pour le suivi de la VLEP-8h et le suivi des expositions court terme. Elle est cependant classée en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15min (ne couvrant pas 0,1 à 2 fois la VLCT-15 min).

4.3.2.2 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

Une méthode a été classée en catégorie 2. Elle repose sur un prélèvement actif sur tube (Tenax ou Chromosorb 106) avec une désorption thermique et une analyse par GC/FID ou GC/ECD.

- Méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, extraction par désorption thermique et analyse GC/FID

Cette méthode est décrite dans les protocoles MDHS 72 du HSE (1993), la norme NF EN ISO 16017-1 (2001) et DFG Method 2 (2008). Le protocole MDHS 72 est approprié pour la mesure de la plupart des composés organiques volatils (COV) dans l'air et notamment le tétrachlorure de carbone dans une gamme de concentration allant de 0,2 à 100 mg.m⁻³ pour un échantillon de 2,5 L d'air selon la capacité de piégeage de l'adsorbant utilisé. La norme NF EN ISO 16017-1 est également appropriée pour la mesure des COV, quelques spécifications pour la mesure du tétrachlorure de carbone y sont détaillées. Le protocole DFG Method 2 est spécifique pour la mesure du tétrachlorure de carbone.

Cette méthode consiste à prélever l'air par pompage au travers d'un tube contenant un adsorbant (Tenax ou Chromosorb 106). Le tétrachlorure de carbone adsorbé est désorbé thermiquement

puis analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID) ou à capture d'électron (GC/ECD) pour la méthode DFG Method 2.

Le débit de prélèvement doit être compris entre 5 mL.min⁻¹ (DFG method 2) et 500 mL.min⁻¹ maximal (NF EN 16017-1) pour un volume de prélèvement de 2,5 L (MDHS 72), 10 L (NF EN 16017-1) et 0,2 L maximal (DFG Méthod 2).

Spécificité de la méthode :

La méthode permet de mesurer le tétrachlorure de carbone parmi d'autres composés organiques volatils. Il convient de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation du tétrachlorure de carbone

Sélectivité / interférences :

Tout composé organique volatil ayant un temps de rétention voisin du tétrachlorure de carbone peut devenir une interférence. Le choix d'une colonne et de conditions chromatographiques adaptées permet de s'en affranchir.

Influence des conditions environnementales :

Influence de l'humidité sur la capacité de piégeage, conditions de prélèvement à contrôler et blanc terrain à réaliser.

Conservation des échantillons :

Des essais de conservation ont été réalisés jusqu'à 28 jours à température ambiante (taux de récupération supérieur à 99% - DFG Method). Sceller les tubes de prélèvement dès la fin de l'échantillonnage pour les 3 protocoles

Efficacité de désorption :

L'efficacité de désorption a été déterminée entre 95 % et 98 %.

Linéarité du détecteur :

La linéarité est vérifiée par passage de gamme d'étalonnage préparée par dopage liquide ou gazeux.

Capacité de piégeage/volume de claquage pour le tétrachlorure de carbone :

- Capacité de piégeage sur 200 mg de Tenax à 20°C : volume de sécurité 6,2 L ; volume de claquage 12,4 L (MDHS 72 et NF EN 16017-1).
- Capacité de piégeage sur 300 mg de Chromosorb 106 à 20°C : volume de sécurité 22 L ; volume de claquage de 44 L (MDHS 72 et NF EN 16017-1).
- Claquage négligeable, concentration 5,45 mg.m⁻³ – V=500 mL, soit 2,7 µg (soit 13,5 mg.m⁻³ pour 200 mL) (DFG Method2)

Limite de détection :

- 0,20 µg.m⁻³ pour 10 L, (NF EN 16017-1)
- 18 µg.m⁻³ pour 200 mL (DFG Method 2).

Limite de quantification :

- 0,50 µg.m⁻³ pour 10 L, (NF EN 16017-1)
- 55 µg.m⁻³ pour 200 mL, soit 11 ng (DFG Method 2).

Domaines de validation :

- 0,2 – 100 mg.m⁻³ pour 2,5 L, (MDSH 72)
- 0,5 – 100 mg.m⁻³ pour 10L (NF EN 16017-1)
- 0,74 – 5,49 mg.m⁻³ pour 200 mL (DFG Method 2 spécifique au tétrachlorure de carbone)

Incertitudes :

- Incertitude globale <30 % (prélèvement + analyse), NF EN 16017-1
- Incertitude globale 25 % (prélèvement + analyse), DFG Method 2

Domaine de mesure accessible et capacité de la méthode pour la VLEP-8h :

A partir des données du protocole DFG Method 2, le domaine de validation est partiellement couvert (0,74 à 5,46 mg.m⁻³ pour 200 mL pour une mesure sur 40 minutes).

En considérant les données sur la capacité de piégeage, le domaine accessible suivant a pu être recalculé en suivant les conditions du protocole DFG Method 2 :

- DFG Method 2: 0,011 à 2,7 µg sur le support
 - 0,055 – 13,2 mg.m⁻³ @ 200 mL et 5 mL.min⁻¹ sur 40 minutes (couvre 0,1 et 2 VLEP-8h)

Domaine de mesure accessible et capacité de la méthode pour la VLCT-15min :

Le prélèvement devant se faire sur 15 min, les conditions opératoires sont modifiées en diminuant le volume prélevé et en augmentant le débit préconisé par le protocole DFG Method 2 pour discuter de l'adaptabilité de la méthode.

- DFG Method 2 : 0,011 à 2,7 µg sur le support
 - 0,055 – 13,2 mg.m⁻³ @ 200 mL et 13 mL.min⁻¹ sur 15 minutes (ne couvre pas 2 fois VLCT-15 min)

Ainsi, la méthode 2 permet de couvrir le domaine de 0,1-2 VLEP-8h (0,64 à 13 mg.m⁻³) considérant les données sur la capacité de piégeage du protocole DFG Method 2 pour une mesure sur 40 minutes au débit maximal proposé de 5 mL.min⁻¹ recommandé soit un volume maximal de 200 mL. Elle est donc classée en catégorie 2.

Pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15min et le suivi de l'exposition court terme, la méthode 2 est classée en catégorie 3 (ne couvrant pas 2 fois la VLCT-15min).

4.3.2.3 Explication de la classification des méthodes en catégorie 3

Deux méthodes ont été classées en catégorie 3 :

- Méthode n°3 : Prélèvement passif sur tube ou badge charbon actif, désorption par solvant CS₂ et analyse GC/FID
- Méthode n°4 : Prélèvement passif sur support adsorbant Tenax ou Chromosorb, désorption thermique et analyse GC/FID

4.3.2.3.1 Méthode n°3 : Prélèvement passif sur tube ou badge charbon actif, désorption par solvant CS₂ et analyse GC/FID

Cette méthode est décrite dans le protocole MDHS 88 du HSE (1997) et reprise dans la norme ISO 16200-2 (2000). Cette méthode est appropriée pour la mesure de la plupart des composés organiques volatils dans l'air dans une gamme de concentration allant de 1 à 1000 mg.m⁻³ pour une durée d'exposition variable de 30 minutes à 8 heures selon la capacité de piégeage de l'adsorbant utilisé.

Le débit d'échantillonnage du tétrachlorure de carbone est renseigné par les fabricants suivant le support contenant du charbon actif utilisé :

- Type A : Tube Dräger ORSA-5 : 6,21 mL.min⁻¹ (niveau de validation C) soit 3 L pour 8 heures pour les 2 protocoles et 0,19 L pour 30 minutes (MDHS 88)
- Type B : 3M : 26,6 mL.min⁻¹ (niveau de validation C) soit 13 litres pour 8 heures et 0.80 litres pour 30 minutes (MDHS 88) et 30,2 mL.min⁻¹ (validation partielle B) soit 14 L pour 8 heures (ISO 16200-2)
- Type C : SKC 575-001 : 14,1 mL.min⁻¹ (validation partielle B) soit 6,8 L pour 8 heures pour les 2 protocoles et 0,42 L pour 30 min (MDHS 88)
- Type E : Assay : 6,43 mL.min⁻¹ (validation partielle B) soit 3,1 L pour 8 heures (ISO 16200-2)

Les documents décrivant cette méthode renvoient au site du fabricant pour obtenir des informations plus précises. Quelques informations spécifiques au tétrachlorure de carbone sont ainsi disséminées dans différentes notes techniques disponibles sur le site des fabricants. Néanmoins, l'absence de données sur la rétrodiffusion et la variation de débit de diffusion ainsi que la limite de quantification permettant de bien définir le domaine de mesure et sur l'incertitude, conduisent le groupe à classer cette méthode en catégorie 3.

La méthode est classée en catégorie 3 en raison de l'absence de données de validation spécifiques au tétrachlorure de carbone (limite de quantification, rétrodiffusion et données d'incertitudes).

4.3.2.3.2 Méthode n°4 : Prélèvement passif sur support adsorbant Tenax ou Chromosorb, désorption thermique et analyse GC/FID

Cette méthode est décrite dans le protocole MDHS 80 du HSE (1995) et reprise dans la norme NF EN ISO 16017-2 (2003). Cette méthode est appropriée pour la mesure de la plupart des composés organiques volatils dans l'air dans une gamme de concentration allant de 1 à 1000 mg.m⁻³ pour une durée d'exposition variable de 30 minutes à 8 heures selon la capacité de piégeage de l'adsorbant utilisé (MDHS 80). La norme NF EN ISO 16017-2 spécifie quant à elle une gamme de concentration allant de 0,002 à 100 mg.m⁻³ pour une durée d'exposition de 8 heures.

Un débit d'échantillonnage est donnée pour le tétrachlorure de carbone sur tube type Perkin Elmer rempli d'adsorbant Tenax GR 0,59 mL.min⁻¹ (1,4 litres pour 4 h et 2,8 litres pour 8 h) et Chromosorb102 0,48 mL.min⁻¹ (1,2 litres pour 4 h et 2,4 litres pour 8 h) sur une durée d'exposition entre 4 et 8 heures (données validées partiellement selon l'EN 482, niveau B). Le respect d'une plage de validation conforme à 0,1 x VLEP-8h (0,64 mg.m⁻³) – 2 x VLEP-8h (13 mg.m⁻³) conduirait à pouvoir analyser une quantité de tétrachlorure de carbone comprise entre 0,18 et 3,7 µg sur tube qui semble envisageable.

Néanmoins, la méthode est classée en catégorie 3 en raison de l'absence de données de validation spécifiques au tétrachlorure de carbone (gamme de concentration validée, limite

de quantification, rétrodiffusion, rendement de désorption, conservation de l'échantillon et données d'incertitudes).

4.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Deux méthodes, les méthodes n°2 et n°4, sont communes à la mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur qui sont décrites notamment dans les normes NF ISO 16017 (Parties 1 et 2). La méthode n°2 reposant sur un prélèvement actif est par ailleurs documentée pour la mesure dans l'air intérieur ou l'air extérieur par 3 protocoles (NF ISO 16000-6, EPA TO 1 et TO 17). Quelques données spécifiques pour le tétrachlorure de carbone sont fournies dans ces protocoles.

La méthode n°5, déclinée dans le protocole EPA TO 15, est proposée pour la mesure de la plupart des composés organiques volatils dans l'air comportant de 2 à 10 atomes de carbone dans une gamme de concentration adaptée aux concentrations rencontrées dans l'air ambiant (typiquement moins de 25 ppbv et pour une majorité d'espèces moins de 10 ppbv). Des indications en termes de paramètres analytiques sont données ainsi que des éléments de performances analytiques (limite de détection, précision, biais).

Le Tableau 32 présente les principales caractéristiques des méthodes applicables pour la mesure du tétrachlorure de carbone dans l'air intérieur.

Tableau 32 : Principales caractéristiques des méthodes de mesure du tétrachlorure de carbone applicables pour l'air intérieur

Méthode			Limite de quantification	Commentaires (niveau de description, contraintes particulières, disponibilité de données de validation)
N°	Descriptif	Protocole		
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou ECD ou MS	NF EN ISO 16000-6 (Mars 2012) EPA TO 1 (1984) EPA TO 17 (1999)	-	Volume de rétention - Tenax : A 38°C : 6 L/g (TO 1) A 20 °C : 16 L/g, 6,4 L soit un volume limite de prélèvement de 3,2 L (NF ISO 16000-6) Volume de sécurité (SSV) (TO 17) : Chromosorb 106 : 22 L Tenax : 6.2 L
5	Prélèvement par canister Préconcentration Analyse GC/MS	EPA TO 14 A (1999)	450 ppb (2 ng)	A des concentrations inférieures à 4 ppbv, il y a des problèmes de non linéarité avec le détecteur
		EPA TO 15 (1999)	0,42 et 0,15 (MDL)	Incertitudes : Audit Accuracy 12,4 et 9,4%

4.4 Conclusions et recommandations

Concernant la mesure du tétrachlorure de carbone dans l'air des lieux de travail, quatre méthodes ont été recensées:

- Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, Désorption solvant, Analyse par GC/FID

- Méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, Désorption thermique, Analyse par GC/ECD
- Méthode n°3 : Prélèvement passif sur support adsorbant, Désorption solvant, Analyse par GC/FID
- Méthode n°4 : Prélèvement passif sur support adsorbant, Désorption thermique, Analyse par GC/FID

Aucune méthode recensée ne répond parfaitement aux exigences de la norme NF EN 482 pour être classée en **catégorie 1A**.

La méthode n°1 (actif-DS-GC/FID), décrite par 6 protocoles, a été classée par le groupe en **catégorie 1B pour le suivi de la VLEP-8h et des expositions court terme**. La méthode est basée sur un prélèvement actif sur tube charbon actif de type NIOSH 100/50, désorption au disulfure de carbone, analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme. À partir du débit préconisé par les protocoles et en adaptant le volume de prélèvement, la méthode permet de se comparer à la VLEP-8h et au suivi des expositions court terme (gamme 0,5 à 2 VLCT-15min). Ces conditions opératoires sont en adéquation avec les données de capacité de piégeage de celles proposées par les différents protocoles. Ainsi, la méthode 1 est classée en catégorie 1B pour le suivi de la VLEP-8h et le suivi des expositions court terme. Elle est cependant classée en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15min (ne couvrant pas 0,1 à 2 fois la VLCT-15 min).

La méthode 2 (actif-DT-GC/ECD) a été classée par le groupe en **catégorie 2** pour le suivi de la VLEP-8h. La méthode est basée sur un prélèvement actif sur tube contenant du Tenax, désorption thermique, analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électron. La méthode permet de couvrir 0,1 à 2 x VLEP-8h considérant les données sur la capacité de piégeage du protocole DFG Method 2 pour une mesure sur 40 minutes au débit maximal proposé de 5 mL.min⁻¹ recommandé soit un volume maximal de 200 mL. **Cette méthode ne permet pas de faire des prélèvements sur la durée de la période définie pour la VLEP-8h.** Pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15min et le suivi de l'exposition court terme, la méthode 2 est classée en catégorie 3 même avec un débit de 13 mL.min⁻¹ permettant de prélever le volume maximal de 200 mL (ne couvrant pas 0,1 à 2 fois ni 0,5 à 2 fois la VLCT-15 min).

Le groupe a classé en **catégorie 3** les méthodes passives 3 et 4 reposant sur le principe de la diffusion du fait de l'absence de données de validation spécifiques au tétrachlorure de carbone.

Le groupe recommande donc la méthode suivante :

Tableau 33 : Méthode recommandée pour la mesure du tétrachlorure de carbone dans l'air des lieux de travail

Méthode	Protocole	Catégorie			
		contrôle technique réglementaire		suivi des expositions court terme	
		VLEP-8h	VLCT-15min		
N° 1 Prélèvement actif sur tube charbon actif Désorption CS ₂ Analyse GC/FID	INSHT MTA/MA-042/A99 NIOSH 1003 OSHA 07	1B	3	1B	

4.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes de mesure : avril 2015

DFG Method n°2, Air Monitoring Methods vol 13 - Tschickardt, M. 2012. Carbon tetrachloride [Air Monitoring Methods, 2012]. The MAK Collection for Occupational Health and Safety. 93–107.

(<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.am5623e0013/pdf>, accédé le 03/04/2015)

EPA (1984) TO 1 Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air using Tenax® adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-1.pdf>, accédé le 03/04/2015)

EPA (1999) TO 14A : Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography. (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-14ar.pdf>, accédé le 03/04/2015)

EPA (1999) TO 15 : Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS). (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-15r.pdf>, accédé le 03/04/2015)

EPA (1999) TO 17 : Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-17r.pdf>, accédé le 03/04/2015)

HSE MDHS 72 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 72 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography – March 1993 (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs72.pdf>, accédé le 03/04/2015)

HSE MDHS 88 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 88 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using diffusive samplers, solvent desorption and gas chromatography – December 1997 (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs88.pdf>, accédé le 03/04/2015)

HSE MDHS 80 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 80 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using diffusive solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography – August 1995 (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs80.pdf>, accédé le 03/04/2015)

HSE MDHS 96 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 96 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography – March 2000 (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf>, accédé le 03/04/2015)

INERIS (2007) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. Tétrachlorure de carbone. 21 p. (<http://rsde.ineris.fr/>)

INRS / Santé et sécurité au travail / Publications et outils / Inventaire CMR 2005 / Bases de données / Inventaire 2005 des agents CMR / Tétrachlorure de carbone <http://www.inrs.fr/publications/bdd/cmr.html>

INSHT MTA/MA-042/A99 - Determinación de hidrocarburos clorados II (tetracloruro de carbono, cloroformo, clorobenceno) en aire - Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases (http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/MetodosAnalisis/Ficheros/MA/MA_042_A99.pdf, accédé le 03/04/2015)

ISO 9486:1991 - Air des lieux de travail -- Détermination des hydrocarbures chlorés vaporeux -- Méthode d'analyse par tube à charbon actif/désorption des solvants/chromatographie en phase gazeuse

NIOSH 1003 - NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, HYDROCARBONS, HALOGENATED: METHOD 1003, Issue 3, dated 15 March 2003

(<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1003.pdf>, accédé le 03/04/2015)

OSHA 07 - OSHA Sampling and analytical methods – Organic vapors - Method ORG-07 :, May 2000, (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org007/org007.html>, accédé le 02/09/2016)

NF EN ISO 16017-1 : NF EN ISO 16017-1 Mars 2001 - Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire - Partie 1 : échantillonnage par pompage

NF EN ISO 16017-2 : NF EN ISO 16017-2 Octobre 2003 - Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire - Partie 2 : échantillonnage par diffusion.

NF ISO 16200-1 Décembre 2001 - Qualité de l'air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse - Partie 1 : méthode d'échantillonnage par pompage

NF ISO 16200-2 : ISO 16200-2 Juin 2000 - Qualité de l'air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse - Partie 2 : méthode d'échantillonnage par diffusion

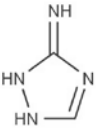
NF X 43-267 : NF X 43-267 (mai 2014) Air des lieux de travail – Prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques – Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant

5 Amitrole

5.1 Informations générales

5.1.1 Identification de la substance

Tableau 34 : Identification de l'amitrole

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	Amitrole	ECHA (http://echa.europa.eu/information-on-chemicals , consulté le 21/03/16) HSDB (http://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm consulté le 27/08/15)
Synonymes :	1,2,4-triazol-3-ylamine, 1,2-Dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-imine, 1-H-1,2,4-triazol-3-ylamine, 1H-1,2,4-triazol-3-amine ; 1H-1,2,4-triazol-3-ylamine ; 3-Amino-1,2,4-Triazole ; 3-AMINO-1H-1,2,4-TRIAZOLE, Amitrol, Aminotriazole	
N° CAS :	61-82-5	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	200-521-5	
Formule brute :	C ₂ H ₄ N ₄	
Formule développée :		
Famille chimique	Triazoles - Amine aliphatique	

5.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 35 : Propriétés physico-chimiques de l'amitrole

Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Poudre cristalline transparente	HSDB (http://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm consulté le 21/03/16)
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) :	84,08	
Point d'ébullition (°C) :	/	
Point de fusion (°C) :	159	
Densité vapeur (air=1)	/	
Densité relative (eau=1) :	1,138	
Tension de vapeur (Pa) :	5,9 10 ⁻⁵ (à 25°C)	
Solubilité (g.L ⁻¹) :	2,8 10 ²	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa :	/	
Principales impuretés	/	

5.1.3 Réglementation

Classification et étiquetage : Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP :

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (ATP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance est toxique pour le milieu aquatique avec des effets durables, susceptible d'endommager l'enfant à naître et peut provoquer des dommages sur les organes suite à des expositions répétées ou prolongées (Cf. Tableau 36).

Tableau 36 : Classification et étiquetage de l'amtrole

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00	<p>Repr. 2 - Toxique pour la reproduction, catégorie 2</p> <p>STOT RE 2 - Toxicité spécifique pour certains organes cible - exposition répétée, catégorie 2</p> <p>Aquatic Chronic 2 - Dangers pour le milieu aquatique – Danger chronique, catégorie 2</p>	<p>H361d - Susceptible de nuire au fœtus</p> <p>H373 - Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée</p> <p>H411 - Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme</p>	Attention	
<p>(http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/136073 consulté le 21/03/2016)</p>				

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

Cette substance fait l'objet d'un dossier de préenregistrement (<http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/pre-registered-substances/-/dislist/substance/100.000.474>, consulté le 24/03/2016).

L'amtrole a été évalué dans le cadre de la précédente réglementation des produits et substances phytopharmaceutiques. Suite à son évaluation, l'aminotriazole a été inclus à l'annexe I de la Directive 91/414/CEE concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques (INERIS, 2011). Depuis juin 2011, l'évaluation des produits et substances phytopharmaceutiques a évolué avec l'entrée en vigueur du règlement n°1107/2009 fixant des dispositions transitoires dans son article 80 concernant la directive 91/414/CEE. À compter du 1^{er} juillet 2016, les produits phytopharmaceutiques contenant de l'amtrole ne seront plus commercialisés au plus tard le 30 septembre 2017 suite à la dernière évaluation de la substance active¹³ (Règlement d'exécution (UE) 2016/871).

¹³ non-renouvellement de l'approbation de la substance active amtrole à l'annexe du règlement d'exécution (UE) n° 540/2011

5.1.4 Utilisations professionnelles

Production / Distribution / Importation

La production de l'amtrole repose sur la réaction de l'aminoguanidine avec l'acide formique avec différents procédés de fabrication existants (CIRC, 2001).

Usages / Secteurs d'activités

L'amtrole est un herbicide, un défoliant et un régulateur de croissance des plantes. Il est surtout utilisé pour détruire le chiendent et les autres plantes vivaces à racines profondes (INERIS, 2011).

Il s'agit de solutions liquides principalement mises en œuvre par pulvérisation (formulation herbicide). Il est présent dans l'air sous forme de gouttelettes.

5.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

5.2.1 VLEP françaises

L'amtrole dispose d'une valeur limite indicative non réglementaire (circulaire du Ministère chargé du travail du 21 août 1996) :

- VLEP-8h = 0,2 mg.m⁻³
- VLCT-15min = non établie
- Valeur plafond = non établie
- Mention peau : non retenue

5.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 0,2 mg.m⁻³ (fraction inhalable)
- VLCT-15min = non établie

5.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

5.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Le tableau suivant présente les méthodes et les protocoles de mesure associés de la concentration de la substance dans l'air des lieux de travail recensés.

Le tableau suivant présente le principe détaillé des méthodes dans l'air des lieux de travail.

Tableau 37 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'amitrole dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

Méthode		Protocole	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1	Prélèvement par barbotage dans une solution aqueuse, analyse par chromatographie à haute performance avec détection UV.	OSHA PV 2006	/
2	Prélèvement sur un support contenant un absorbant, désorption solvant, analyse par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur NPD	INRS M337	/

Tableau 38 : Principe détaillé des méthodes de mesurage de l'amitrole dans l'air des lieux de travail

Méthodes					référence protocoles
N°	Type de prélèvement	support	Désorption	Analyse	
1	Prélèvement actif	Barbotage dans une solution aqueuse	/	analyse par chromatographie à haute performance avec détection UV	OSHA PV 2006
2	Prélèvement actif	support contenant un absorbant	désorption solvant	analyse par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur NPD	INRS M337

L'amitrole relevant du programme de travail VLEP seules les méthodes air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 5.3.2.

Aucune méthode de mesure de la substance dans l'air intérieur n'a été recensée.

5.3.2 Evaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164.

Exigences : Compte tenu de la VLEP-8h proposée, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- 0,1 à 2*VLEP-8h = 0,02 – 0,4 mg.m⁻³ pour le suivi de la VLEP-8h.

Le tableau suivant présente le classement de la méthode recensée et évaluée pour l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 39 : Classement des méthodes de mesure de l'amitrole dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocole	Evaluation
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	pour contrôle technique réglementaire VLEP-8h
1	Prélèvement par barbotage dans une solution aqueuse, analyse par chromatographie à haute performance avec détection UV.	OSHA PV 2006	3
2	Prélèvement sur un support contenant un absorbant, désorption solvant, analyse par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur NPD	INRS M337	3

5.3.2.1 Evaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1A ou 1B

Aucune méthode n'a été classée en catégorie 1A ou 1B.

5.3.2.2 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

Aucune méthode n'a été classée en catégorie 2.

5.3.2.3 Explicitation de la classification des méthodes en catégorie 3

Les deux méthodes recensées ont été classées en catégorie 3 :

- Méthode n°1 : Prélèvement par barbotage dans une solution aqueuse, analyse par chromatographie à haute performance avec détection UV.
- Méthode n°2 : Prélèvement sur un support contenant un absorbant, désorption solvant, analyse par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur NPD

5.3.2.3.1 *Méthode n°1 : barbotage dans l'eau, analyse du mélange par chromatographie liquide à haute performance avec détection UV.*

La méthode n°1 est décrite dans le protocole OSHA PV 2006¹⁴ (décembre 1987). La méthode n'est validée que partiellement et est présentée pour information et pour essai.

Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement actif d'air à travers d'un barboteur contenant de l'eau à un débit de 1 L par minute durant une heure. L'analyse s'effectue par chromatographie

¹⁴ « stopgap method »

liquide à haute performance sur une colonne Chromasil C18 (ou équivalente) avec de l'eau comme éluant. La détection se fait à 205 nm.

Après le passage de 60 L d'air par les barboteurs, le taux de récupération était de 87,5 %.

La capacité de piégeage n'est pas documentée mais ce paramètre n'est probablement pas critique pour un prélèvement par barbotage dans l'eau au vu de la solubilité de l'amtrole.

Les essais de conservation et stockage avant analyse fournissent un taux de récupération de 79,9 % après le passage de 60 L d'air et le stockage à l'abri de la lumière de 33 jours (barboteurs contenant 15mL d'eau dopés avec 23,71 µg d'amtrole, ce qui correspond à 0,4 mg.m⁻³).

En ce qui concerne le domaine de validation, uniquement une limite de détection analytique est renseignée à 0,51 ng par injection soit 0,004 mg par m³ pour 60 L d'air.

Il n'y pas d'estimation de l'incertitude élargie.

Des données complémentaires pour la mesure de l'amtrole dans l'air des lieux de travail ont été recherchées par le biais d'une revue de la littérature ciblée correspondant à la requête suivant :

- TITLE-ABS-KEY (**sampling**) AND TITLE-ABS-KEY (**analysis**) AND TITLE-ABS-KEY (**amtrole**)

Les 11 publications résultant de cette requête ont été analysées et n'apportent aucune donnée spécifique sur la mesure de l'amtrole selon la méthode 1.

Le groupe de travail conclut à une classification de la méthode 1 en catégorie 3 sur base des motivations suivantes :

La méthode n'est que partiellement validée.

Les données de validation sont incomplètes :

- **Efficacité de collecte des aérosols non déterminée (fraction particulière prélevée de l'air non connue)**
- **domaine de validation non défini;**
- **absence de données d'incertitudes ;**
- **absence de données relatives à la capacité de piégeage même si ce paramètre ne semble pas critique dans le cas du prélèvement de l'amtrole par barbotage dans l'eau.**
- **prélèvement de 1h.**

5.3.2.3.2 *Méthode n°2 : prélèvement sur un filtre en fibre de quartz, suivi d'une désorption à l'acétone et dérivation à l'aide d'anhydride acétique. Le 3-acétamido-1,2,4-triazole formé est ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur thermoïonique.*

Cette méthode est décrite dans le protocole M337 de l'INRS.

La méthode consiste à faire un prélèvement à travers d'une cassette porte-filtre 37 mm contenant un filtre en fibre de quartz avec un débit de maximum 2 L par minute. Le volume maximal recommandé est de 100 L.

Le filtre est désorbé le jour même du prélèvement, dans 2 mL d'acétone sèche et 15 µL d'anhydride acétique. Le produit de dérivation avec l'anhydride acétique (3-acétamido-1,2,3-triazole) est analysé par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur thermoïonique.

Le domaine de validation est de 0,02 à 0,4 mg par m³.

L'efficacité de désorption est de 86,1 % (valeur moyenne de K_T ; écart-type : 1,7 pour 100 L (2 L.min⁻¹)).

Le taux de récupération est de 98,2 % (valeur moyenne de K_D ; écart-type : 1,2 pour 100 L (2 L.min⁻¹)).

La linéarité de réponse du détecteur a été vérifiée de 0,02 à 0,40 mg.m⁻³ pour 100 L d'air prélevé.

L' amitrole est instable et la dérivation doit se faire le jour du prélèvement.

Le dérivé est stable pendant 12 jours à température ambiante. Le coefficient de conservation est: 91,9 % (valeur moyenne de K_C ; écart-type : 6,4 par étalonnage externe; valeur moyenne de K_C : 92,1% ; écart-type : 4,1 (étalonnage interne). Le domaine de validation est le suivant : 0,02 à 4 mg.m⁻³ pour un volume de 100L. La limite basse correspondant à la limite de détection instrumentale (2 µg sur le filtre (désorption 2 mL) soit 0,02 mg par m³ pour 100 L d'air.). La limite de quantification n'est pas renseignée.

Comme indiqué précédemment pour la méthode 1, des données complémentaires pour la mesure de l' amitrole dans l'air des lieux de travail ont été recherchées par le biais d'une revue de la littérature ciblée. Aucune donnée spécifique sur la mesure de l' amitrole selon la méthode 2 n'a été identifiée sur les 11 publications.

L' amitrole est instable sur le filtre et il n'est donc pas possible d'augmenter la durée de prélèvement. Par ailleurs une désorption immédiate après le prélèvement est à réaliser. De plus le coefficient de désorption pour 50 min de prélèvement n'est pas optimum ($K_T = 86,1\%$).

Le groupe de travail décide le classement de la méthode 2 en catégorie 3 pour les raisons suivantes :

- ***absence de données d'incertitudes***
- ***absence de données relatives à la capacité/claquage***
- ***prélèvement de 50 min.***
- ***Limite de quantification supérieure au dixième de la VLEP-8h.***

5.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Aucune méthode de mesure de l' amitrole dans l'air intérieur n'a été recensée.

5.4 Conclusions et recommandations

Concernant la mesure de l' amitrole dans l'air des lieux de travail, deux méthodes de mesure ont été recensées et évaluées :

- Méthode N°1 : barbotage dans l'eau, analyse du mélange par chromatographie liquide à haute performance avec détection UV.
- Méthode N° 2 : prélèvement sur un filtre en fibre de quartz, suivi d'une désorption à l'acétone et dérivation à l'aide d'anhydride acétique. Le 3-acétamido-1,2,4-triazole formé est ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur thermoïonique.

Les méthodes n°1, et n°2 sont classées en catégorie 3 pour le suivi de la VLEP-8h, du fait de l'absence de données de validation notamment de données d'incertitudes, de données relatives à la capacité de piégeage.

Vu l'instabilité de l'amtrole des prélèvements consécutifs sont nécessaires pour couvrir des prélèvements d'une durée supérieure à une heure.

Il conviendrait de développer une méthode de mesure adaptée au suivi de la VLEP-8h de l'amtrole.

5.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes de mesure : novembre 2015

Anses (2016) Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur. Rapport du groupe de travail « Métrologie ». Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

Arribas AS, Moreno M, Bermejo E, Zapardiel A, Chicharro M (2011) CZE separation of amitrol and triazine herbicides in environmental water samples with acid-assisted on-column preconcentration. *Electrophoresis* 32(2), 275-283. [In English]

Bobeldijk I, Broess K, Speksnijder P, Van Leerdam T (2001) Determination of the herbicide amitrole in water with pre-column derivatization, liquid chromatography and tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 938(1-2), 15-22. [In English]

Botta F, Fauchon N, Blanchoud H, Chevreuil M, Guery B (2012) Phyt'Eaux Cités: Application and validation of a programme to reduce surface water contamination with urban pesticides. *Chemosphere* 86(2), 166-176. [In English]

Chicharro M, Moreno M, Bermejo E, Ongay S, Zapardiel A (2005) Determination of amitrole and urazole in water samples by capillary zone electrophoresis using simultaneous UV and amperometrical detection. *Journal of Chromatography A* 1099(1-2), 191-197. [In English]

Chicharro M, Zapardiel A, Bermejo E, Moreno M (2003) Determination of 3-amino-1,2,4-triazole (amtrole) in environmental waters by capillary electrophoresis. *Talanta* 59(1), 37-45. [In English]

CIRC (2001) - IARC (2001) – Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans – Volume 79 (2001) – Amitrole (<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol79/mono79-16.pdf>, accédé le 04/04/16)

Ensafi AA, Amini M, Rezaei B (2013) Biosensor based on ds-DNA decorated chitosan modified multiwall carbon nanotubes for voltammetric biodetection of herbicide amitrole. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 109, 45-51. [In English]

INERIS (2011) – Normes de qualité environnementale : AMINOTRIAZOLE - N°CAS : 61-82-5 - DRC-11-118981-13453A.

(https://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjOpo_Tqe3UAhXG1BoKHUf7AOIQFggjMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.ineris.fr%2Fsubstances%2Ffr%2Fsubstance%2FgetDocument%2F3068&usq=AFQjCNEkQrfNNRoyKHVJGG4fBrT0bin_oaQ, accédé le 04/04/16)

INRS MétroPol M337 (anciennement Fiche MétroPol 062 - Amitrole par chromatographie en phase gazeuse
Juillet 2013)
http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_337 accédé le 04/04/16)

Kalogridi EC, Christophoridis C, Bizani E, Drimaropoulou G, Fytianos K (2014a) Part I: Temporal and spatial distribution of multiclass pesticide residues in lake waters of Northern Greece: Application of an optimized SPE-UPLC-MS/MS pretreatment and analytical method. *Environmental Science and Pollution Research* 21(12), 7239-7251. [In English]

Kalogridi EC, Christophoridis C, Bizani E, Drimaropoulou G, Fytianos K (2014b) Part II: Temporal and spatial distribution of multiclass pesticide residues in lake sediments of northern Greece: Application of an optimized MAE-LC-MS/MS pretreatment and analytical method. *Environmental Science and Pollution Research* 21(12), 7252-7262. [In English]

López-Ramón MV, Fontecha-Cámara MA, Álvarez-Merino MA, Moreno-Castilla C (2007) Removal of diuron and amitrole from water under static and dynamic conditions using activated carbons in form of fibers, cloth, and grains. *Water Research* 41(13), 2865-2870. [In English]

NF EN 482 +A1 Novembre 2015 : Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques

OSHA Sampling and Analytical Methods – Chemical sampling PV 2006 (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2006/2006.html>, le 03/11/2015)

Règlement d'exécution (UE) 2016/871 de la Commission du 1er juin 2016 concernant le non-renouvellement de l'approbation de la substance active amitrole, conformément au règlement (CE) n° 1107/2009 du Parlement européen et du Conseil concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques, et modifiant le règlement d'exécution (UE) n° 540/2011 de la Commission

Sánchez-Bayo F, Hyne RV, Desseille KL (2010) An amperometric method for the detection of amitrole, glyphosate and its aminomethyl-phosphonic acid metabolite in environmental waters using passive samplers. *Analytica Chimica Acta* 675(2), 125-131. [In English]

Wynford-Thomas D, Stringer BMJ, Williams ED (1982) Goitrogen-induced thyroid growth in the rat: A quantitative morphometric study. *Journal of Endocrinology* 94(1), 131-140. [In English]

6 Cyanure d'hydrogène, cyanure de potassium, cyanure de sodium

6.1 Informations générales

6.1.1 Identification de la substance

Tableau 40 : Identification des cyanures

Identification des substances				Sources consultées
Nom (IUPAC) :	Cyanure d'hydrogène	Cyanure de potassium	Cyanure de sodium	INRS – Fiches toxicologiques FT4 édition 2011 et FT111 édition 2006
Synonymes :	acide cyanhydrique, acide prussique, nitrile formique, formonitrile, hydrocyanic acid, hydrogen cyanide, prussic acid	/	/	
N° CAS :	74-90-8	151-50-8	143-33-9	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	200-821-6	205-792-3	205-599-4	
Formule brute :	HCN	KCN	NaCN	
Formule développée :	H-C≡N	K-C≡N	Na-C≡N	

6.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 41 : Propriétés physico-chimiques des cyanures

Propriétés de la substance	HCN	KCN	NaCN	Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide ou gaz incolore à bleu pâle dégageant une légère odeur caractéristique d'amande amère.	Sels solubles / particules	Sels solubles / particules	<i>INRS – Fiches toxicologiques FT4 édition 2011 et FT111 édition 2006</i>
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) :	27,03	65,11	49,02	
Point d'ébullition (°C) :	25,7	1625	1496	
Point de fusion (°C) :	-13,2	634,5	563	
Densité vapeur (air=1)	0,94	-	-	
Densité relative (eau=1) :	0,687	1,55	1,6	
Tension de vapeur (kPa) :	86,2 à 20°C	/	0,1 à 800 °C	
Solubilité (g.L ⁻¹) :	Très soluble dans l'eau et dans l'éthanol. Peu soluble dans l'éther	71,6 g/100 mL à 25°C	48 g/100 mL à 10°C 82 g/100 mL à 35°C	
Principales impuretés	/	/	/	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa :	1ppm = 1,12 mg.m ⁻³			<i>calculé</i>

À noter :



- le point d'ébullition de HCN est de 25,7°C ce qui implique que le HCN est relativement volatil et sera donc essentiellement présent sous forme gazeuse aux températures couramment rencontrées dans des atmosphères de lieux de travail.
- le seuil de détection olfactive du HCN varie de 0,65 à 5 mg.m⁻³.
- le facteur de conversion ppm / mg.m⁻³ est de 1 ppm = 1,12 mg.m⁻³ pour HCN.
- dans l'air, les sels de cyanure de potassium et de sodium s'hydrolysent au contact de l'humidité ambiante et dégagent de l'acide cyanhydrique sous forme gazeuse, avec une petite fraction sous forme particulaire.

6.1.3 Réglementation

Classification et étiquetage : Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP :

Selon la classification fournie par les entreprises à l'ECHA dans les enregistrements REACH, l'acide cyanhydrique est mortel par ingestion, mortel par contact cutané, mortel par inhalation, cause des dommages aux organes par une exposition prolongée ou répétée, est très toxique pour les organismes aquatiques, toxique pour les organismes aquatiques avec des effets durables et est un liquide et vapeur extrêmement inflammables. La classification et l'étiquetage harmonisés selon les critères du règlement (CE) n°1272-2008 de HCN, KCN et NaCN sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 42 : Classification et étiquetage des cyanures

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
HCN (n°CAS : 74-90-8)				
CLP00	<p>Flam. Liq. 1 - Liquides inflammables, catégorie 1</p> <p>Acute Tox. 2 - Toxicité aiguë (par inhalation) catégorie 2</p> <p>Aquatic Acute 1 - Danger pour le milieu aquatique - danger aigu, catégorie 1</p> <p>Aquatic Chronic 1 - Danger pour le milieu aquatique - danger chronique, catégorie 1</p>	<p>H224 – liquide et vapeurs extrêmement inflammables</p> <p>H330 – Mortel par inhalation</p> <p>H400 – très toxique pour les organismes aquatiques</p> <p>H410 - très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme</p>	Danger	
KCN (n°CAS : 151-50-8) et NaCN (n°CAS : 143-33-9)				
Industriels (dossier enregistrement reach)	<p>Acute Tox. 2 Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 2</p> <p>Acute Tox. 1 Toxicité aiguë (par voie cutanée), catégorie 1</p> <p>Acute Tox. 2-Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 2</p> <p>STOT Rep. Exp. 1 Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition répétée, catégorie 1</p> <p>Aquatic Acute 1 - Danger pour le milieu aquatique - danger aigu, catégorie 1</p> <p>Chronic Aquatic 1 - Danger pour le milieu aquatique - danger chronique, catégorie 1</p> <p>Met. Corr. 1 - Substances ou mélanges corrosifs pour les métaux catégorie 1</p>	<p>H300 : mortel en cas d'ingestion</p> <p>H310: mortel par contact cutané</p> <p>H330: Mortel par inhalation</p> <p>H372: Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'exposition répétées ou d'une exposition prolongée</p> <p>H400 – très toxique pour les organismes aquatiques</p> <p>H410 - très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme</p> <p>H290: peut être corrosif pour les métaux</p>	danger	

Le règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement Reach :

HCN fait l'objet d'un dossier d'enregistrement en tant qu'intermédiaire seulement.

Il n'a pas fait l'objet d'une évaluation européenne des risques préalablement à la mise en place du règlement européen REACH.

Le HCN n'a pas fait l'objet de classification en tant que substance cancérogène, mutagène et toxique pour la reproduction.

Le KCN fait l'objet d'un dossier d'enregistrement pour un tonnage annuel compris entre 1 000 et 10 000 tonnes, et NaCN pour un tonnage annuel compris entre 10 000 et 100 000 tonnes.

(Source : site de l'echa <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.000.747> et consulté le 15/06/2017)

6.1.4 Utilisations professionnelles

Le cyanure d'hydrogène est principalement utilisé pour la fabrication de produits tels que : acrylonitrile, adiponitrile, chlorure de cyanogène, chlorure cyanurique, acrylates et méthacrylates, cyanures, ferrocyanures, agents chélatants (EDTA...). Il est également utilisé en tant qu'insecticide et rodenticide, généralement par fumigation.

Les cyanures de potassium et de sodium sont utilisés dans les secteurs suivants :

- Galvanoplastie.
- Traitements thermiques des métaux.
- Extraction de l'or et de l'argent.
- Fabrication de produits chimiques (colorants, agents chélatants, nitriles...).
- Industries pharmaceutique et phytopharmaceutique.
- Laboratoires d'analyse.

(Source : INRS – *Fiches toxicologiques FT4 édition 2011 et FT11 édition 2006*)

6.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

6.2.1 VLEP françaises

Le décret n°88-448 du 26 avril 1988 modifié par les décrets n°2007-1539 du 26 octobre 2007 et n°2009-1570 du 15 décembre 2009 du Ministère du travail établit les valeurs réglementaires contraignantes suivantes pour le HCN :

- VLEP-8h = 2 mg.m⁻³ (2 ppm)
- VLCT-15min = 10 mg.m⁻³ (10 ppm)

Ce décret concerne la protection des travailleurs exposés aux gaz destinés aux opérations de fumigation

Il existe une mention peau.

Il n'y a actuellement pas de valeurs limites spécifiquement établies pour le KCN et NaCN, mais les cyanures disposent d'une valeur limite d'exposition professionnelle indicative non réglementaire établie par la circulaire du 13 mai 1987 :

- VLEP-8h = 5 mg.m⁻³.

6.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne n°2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes pour HCN, KCN et NaCN :

- VLEP-8h = 1 mg CN·m⁻³ (0,9 ppm).
- VLCT-15min = 5 mg CN·m⁻³ (4,5 ppm).

La mention «*Peau*» est proposée pour ces substances.

6.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

6.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Six méthodes de mesures dans l'air des lieux de travail ont été identifiées. Pour chacune des méthodes, le prélèvement d'air (actif ou passif) est réalisé à l'aide d'un dispositif de prélèvement sur différents supports (tube de chaux sodée, filtre/membrane (quartz, membrane en Ester de Cellulose (EC) ou en polychlorure de vinyle (PVC)) ou filtre imprégné). Les supports sont ensuite désorbés soit dans de l'eau, des solutions alcalines (NaOH ou KOH) voire par distillation acide. Trois techniques d'analyse sont mentionnées à savoir ; la chromatographie ionique, la spectrométrie UV-VIS et la potentiométrie.

Le Tableau 43 présente les méthodes et protocoles recensés de mesure de la concentration de HCN dans l'air des lieux de travail. Les deux protocoles mentionnés en rouge (OSHA-ID120 et NIOSH 7904) sont qualifiés comme étant également adaptés aux sels de cyanures, soit KCN et NaCN. Chaque méthode est développée par un seul protocole, sauf la méthode 5 « Prélèvement par barbotage dans une solution liquide – Analyse par potentiométrie » qui est décrite par 4 protocoles.

Les méthodes de mesure du cyanure d'hydrogène dans l'air intérieur ont fait l'objet d'un recensement et d'une évaluation par l'Anses en 2011 dans le cadre de l'élaboration de VGAI (Anses 2011). Aucune méthode normalisée pour le dosage de l'HCN dans l'air (intérieur ou extérieur) n'a été identifiée. Il existe uniquement quelques normes sur les mesures à l'émission par spectrométrie infra-rouge mais à des niveaux de concentration supérieurs à ceux recherchés. Les méthodes recensées et évaluées pour la mesure de HCN dans l'air intérieur sont celles recensées pour l'air des lieux de travail et présentés dans le tableau ci-dessus, ainsi que des dispositifs de mesure en continu (Cf. §6.3.1.2).

Aucune méthode de mesure des cyanures particulières n'a été recensée dans l'air intérieur.

La substance relevant du programme de travail VLEP seules les méthodes air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 6.3.2.

Les principales caractéristiques des méthodes de mesures dans l'air intérieur sont synthétisées dans la partie 6.3.3.

Tableau 43 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage des cyanures dans l'air des lieux de travail.

Méthodes		Protocoles				
N°	Prélèvement	Description	Référence	Support	Désorption	Analyse
1	Passif	Prélèvement sur un support chaux sodée Désorption eau Analyse par chromatographie ionique	OSHA 1015	Prélèvement passif tube chaux sodée (600/200 mg)	Eau	Chromatographie ionique avec détecteur électrochimique et de conductivité
2	Actif	Prélèvement sur un support chaux sodée Désorption eau Analyse par spectrophotométrie	NIOSH 6010	tube chaux sodée (600/200 mg)	Eau	Spectrophotométrie – adsorption visible
3		Prélèvement sur un support imprégné Désorption par distillation acide, Analyse par chromatographie ionique.	MétoPol M178	filtre fibre en cellulose imprégné de soude + préfiltre	Par distillation acide (CuSO ₄ , SnCl ₂ , NaOH) ou oxydation	Chromatographie ionique avec détecteur de conductivité
4		Prélèvement sur un support chaux sodée Désorption eau Analyse par chromatographie ionique	NIOSH 6017	tube chaux sodée (600/200 mg) + filtre en fibre de verre (5mm)	Eau	Chromatographie ionique avec détecteur de conductivité (DC AMPEROMETRY)
5		Prélèvement par barbotage dans solution liquide Analyse par potentiométrie	MDHS HSE 56/2	Barbotage dans solution KOH + préfiltre en cellulose	-	Potentiométrie directe avec électrode spécifique
			BIA 6725	Barbotage dans solution NaOH	-	Potentiométrie
			OSHA – ID120	Barbotage dans solution NaOH + préfiltre MCE	Solution de NaOH	Potentiométrie directe avec électrode spécifique
	NIOSH 7904		Barbotage dans solution KOH + filtre en PVC	Solution de KOH	Potentiométrie directe avec électrode spécifique	
6	Prélèvement Actif sur cassette avec filtres imprégnés Analyse par potentiométrie	MétoPol M179	filtre imprégné de soude	Par distillation acide (CuSO ₄ , SnCl ₂ , NaOH) ou oxydation	Potentiométrie directe avec électrode spécifique	

6.3.1.1 Non spécificité des méthodes

Toutes les méthodes / protocoles recensé(e)s (Tableau 43) sont basé(e)s sur le dosage de l'ion cyanure.

- Discrimination HCN / sels de cyanures (KCN et NaCN) :
 - elle repose sur la séparation physique de ces deux composés le premier étant essentiellement sous forme gazeuse et les seconds sous forme particulaire. Les sels de cyanure sont donc piégés par des préfiltres en amont du piégeage de HCN. Seule la méthode 5 propose deux protocoles validés pour la mesure des sels (OSHA ID120 et NIOSH 7904) ; d'autres méthodes/protocoles mentionnent l'utilisation de filtres ou de pré-filtres sans néanmoins présenter des données de validation pour la mesure des sels collectés sur ce support à savoir : la méthode 2/NIOSH 6017 ; méthode 3/MétoPol M178, méthode 5/MDHS HSE 56/2 et la méthode 6/MétoPol M179.

- Le groupe de travail a donc considéré que seule la méthode 5 (avec les protocoles OSHA ID120 et NIOSH 7904) seront évalués pour les sels de cyanures car même si certaines méthodes pourraient être adaptées (en utilisant par exemple un filtre imprégné à la place d'un tube), se pose alors la problématique de la fraction prélevée, et des données de validation.
- Discrimination entre les sels de cyanures (KCN et NaCN) :
 - en présence d'un mélange de sels de cyanures, seul l'ion CN⁻ est analysé ce qui implique qu'il n'est alors pas possible de faire la distinction entre KCN et NaCN.

En conclusion :

- Sans précision de la fraction conventionnelle devant être collectée, l'expertise a porté sur un prélèvement de la fraction gazeuse pour HCN et de la fraction inhalable pour les composés particuliers à savoir les sels de cyanures (KCN et NaCN).
- Quel que soit le cas de figure, le groupe de travail a considéré que le critère « sélectivité de la méthode » est néanmoins respecté notamment du fait que les valeurs limites (établies sur la base de l'ion cyanure) sont identiques pour les trois composés.

6.3.1.2 Méthodes de détection d'HCN à lecture directe et autres méthodes indicatives

Ce paragraphe est intégralement repris de l'avis de l'ANSES « Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur ; l'acide cyanhydrique » en date de juillet 2011 et téléchargeable à l'adresse suivante : <https://www.anses.fr/fr/system/files/AIR2010sa0198Ra.pdf>

Ce travail d'expertise est basé sur une valeur de 1 ppm en HCN (proche de la VLEP-8h ici préconisée de 0,9 ppm). Cette analyse des méthodes à lecture directe et autres méthodes indicatives est donc transposable.

« Le dernier type de matériel à lecture continue proposé (TDL Sensor) est relativement atypique dans un contexte d'hygiène industrielle, probablement très coûteux, mais il semble qu'il soit le seul à pouvoir offrir des limites de détection/quantification très inférieures à la ppm tout en permettant une lecture rapide, directement sur le terrain. Si des informations complémentaires sur ce matériel sont nécessaires, il conviendrait d'identifier une équipe utilisatrice et/ou un fournisseur plus précis (Srevomex France par exemple). Des matériels utilisant une technologie proche, basée sur l'absorbance d'une raie très fine du gaz à analyser (CRDS, *Cavity Ring Down Spectroscopy*), sont distribués en France par la société Grüter & Marchand. Enfin, dans le contexte particulier de la saisine sur les fumigations d'aéronefs, il a également été étudié les performances attendues avec les « détecteurs » parfois multipolluants, déjà utilisés dans les aéroports à des fins de détection des agents chimiques utilisables dans un but malveillant car l'HCN est l'un de ces produits (spectromètres à mobilité d'ion, GS/MS portables, FTIR portables, AP4C etc., résultats non présentés) : les limites de détection/quantification sont habituellement de l'ordre de la ppm. Ces matériels présentent donc, dans ce contexte, assez peu d'intérêt par rapport à un détecteur électrochimique par exemple, plus économique et plus simple de mise en œuvre ...

D'autres méthodes indicatives sont proposées. Elles sont basées sur des techniques diverses, telles que l'utilisation de capteurs électrochimiques, de tubes colorimétriques, la colorimétrie sur bande de papier défilante, ou les diodes ajustables au laser avec cavité résonnante.

Les tableaux synthétiques présentant une description du principe de chaque méthode sont joints en Annexe 4¹⁵. Ils précisent, par exemple, si chaque méthode est spécifique du composé ciblé dans sa famille chimique et si elle permet l'identification de la forme chimique (valence, degré d'oxydation) sous laquelle se trouve la substance. Il convient de noter que le descriptif des

¹⁵ Il s'agit de l'annexe 4 du rapport « Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur pour l'acide cyanhydrique » (Anses 2011)

méthodes 5 à 8¹⁶ est basé sur des données commerciales "constructeur" et que les performances métrologiques annoncées restent indicatives.»

6.3.1.3 Critères d'exclusion

La méthode 1 (Passif / Prélèvement sur tube de chaux sodée / analyse par chromatographie ionique), la méthode 3 (Actif / Prélèvement sur filtre imprégné / analyse par chromatographie ionique) et la méthode 6 (Actif / Prélèvement sur filtre imprégné / analyse par potentiométrie) présentent au moins un critère d'exclusion qui implique leur classement en catégorie 3. Ces trois méthodes ne feront donc pas l'objet d'une évaluation détaillée. Pour plus d'informations, se reporter au paragraphe 6.3.2.3.

6.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164.

Exigences : Compte tenu des VLEP proposées, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- 0,1 à 2*VLEP-8h = 0,1 à 2 mg (CN⁻).m⁻³ pour le suivi de la VLEP-8h
- 0,1 à 2*VLCT-15min = 0,5 à 10 mg (CN⁻).m⁻³ pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min
- 0,5 à 2*VLCT-15min = 2,5 à 10 mg (CN⁻).m⁻³ pour le suivi des expositions court terme

Le tableau suivant présente le classement des méthodes de mesure de HCN, KCN et NaCN recensées pour l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

¹⁶ IL s'agit des méthodes 5 à 8 décrites dans le rapport « Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur pour l'acide cyanhydrique » (Anses 2011) : Méthode n°5: Capteurs électrochimiques ; méthode n°6: Tubes colorimétriques ; Méthode n°7: Colorimétrie sur bande de papier défilante ; Méthode n°8: Diode ajustable laser + cavité résonnante

Tableau 44 : Classement des méthodes de mesure des cyanures dans l'air des lieux de travail

Méthodes				Catégories		
N°	Prélèvement	Description	Protocole	contrôle technique réglementaire		suivi des expositions court terme
				VLEP-8h	VLCT-15 min	
1	Passif	Prélèvement sur un support chaux sodée Désorption eau Analyse par chromatographie ionique	OSHA 1015	3	3	3
2	Actif	Prélèvement sur un support chaux sodée Désorption eau Analyse par spectrophotométrie	NIOSH 6010	1B	3	1B
3		Prélèvement sur un support imprégné Désorption par distillation acide, Analyse par chromatographie ionique.	MétoPol M178	3	3	3
4		Prélèvement sur un support chaux sodée Désorption eau Analyse par chromatographie ionique	NIOSH 6017	1B	3	1B
5		Prélèvement par barbotage dans solution liquide Analyse par potentiométrie	MDHS HSE 56/2 BIA 6725 OSHA – ID120 NIOSH 7904	2	3	2
6		Prélèvement Actif sur cassette avec filtres imprégnés Analyse par potentiométrie	MétoPol M179	3	3	3

L'évaluation a donc porté sur les méthodes 2, 4 et 5 et est explicitée dans les paragraphes suivants.

Pour la suite et par souci de lisibilité du rapport, l'évaluation a uniquement porté sur la mesure de HCN.

L'évaluation de la mesure des sels de cyanures concernés par la 4^{ème} directive sera discutée lors de l'évaluation détaillée de la méthode 5 pour laquelle il existe des données de validation concernant ces composés. Les protocoles MétoPol M 178 et MétoPol M179 mettant en œuvre les méthodes 3 et 6 précisent qu'il est possible d'analyser les cyanures particuliers en analysant les filtres en fibre de quartz mais ne présentent pas de données de validation à ce sujet.

Les 4 figures suivantes présentent les domaines de validation et limites de quantification associées aux différentes méthodes de mesurage de HCN et des cyanures particuliers, pour deux durées de prélèvement (15 min et 8h) et pour différents volumes (volumes éventuellement adaptés). Seul le protocole BIA 6725 n'est pas représenté (cf. § 0 pour plus d'informations à ce sujet).

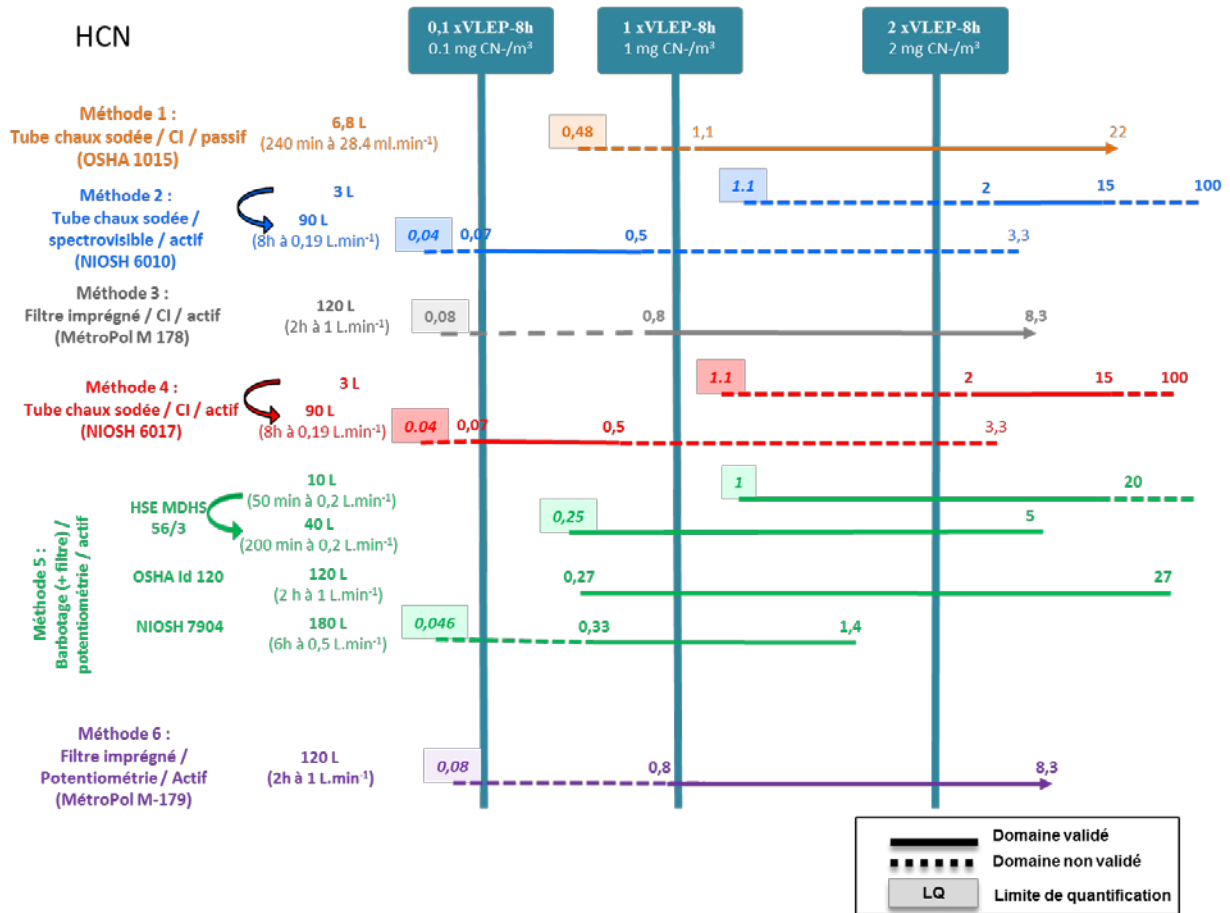


Figure 9 : HCN - Domaine de mesure accessible des différentes méthodes par rapport à la VLEP-8h

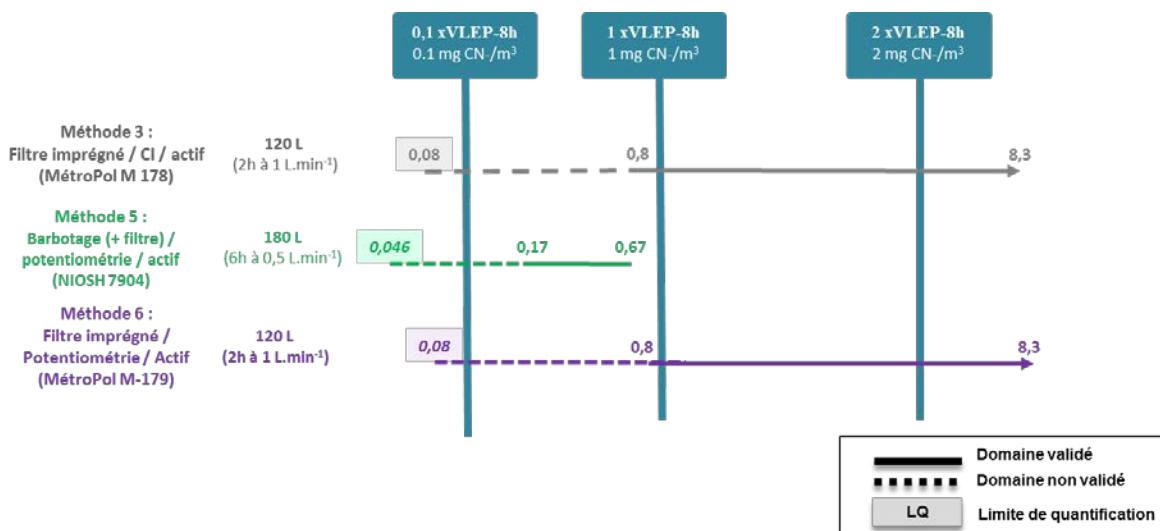


Figure 10 : Cyanures particuliers - Domaine de mesure accessible des différentes méthodes par rapport à la VLEP-8h

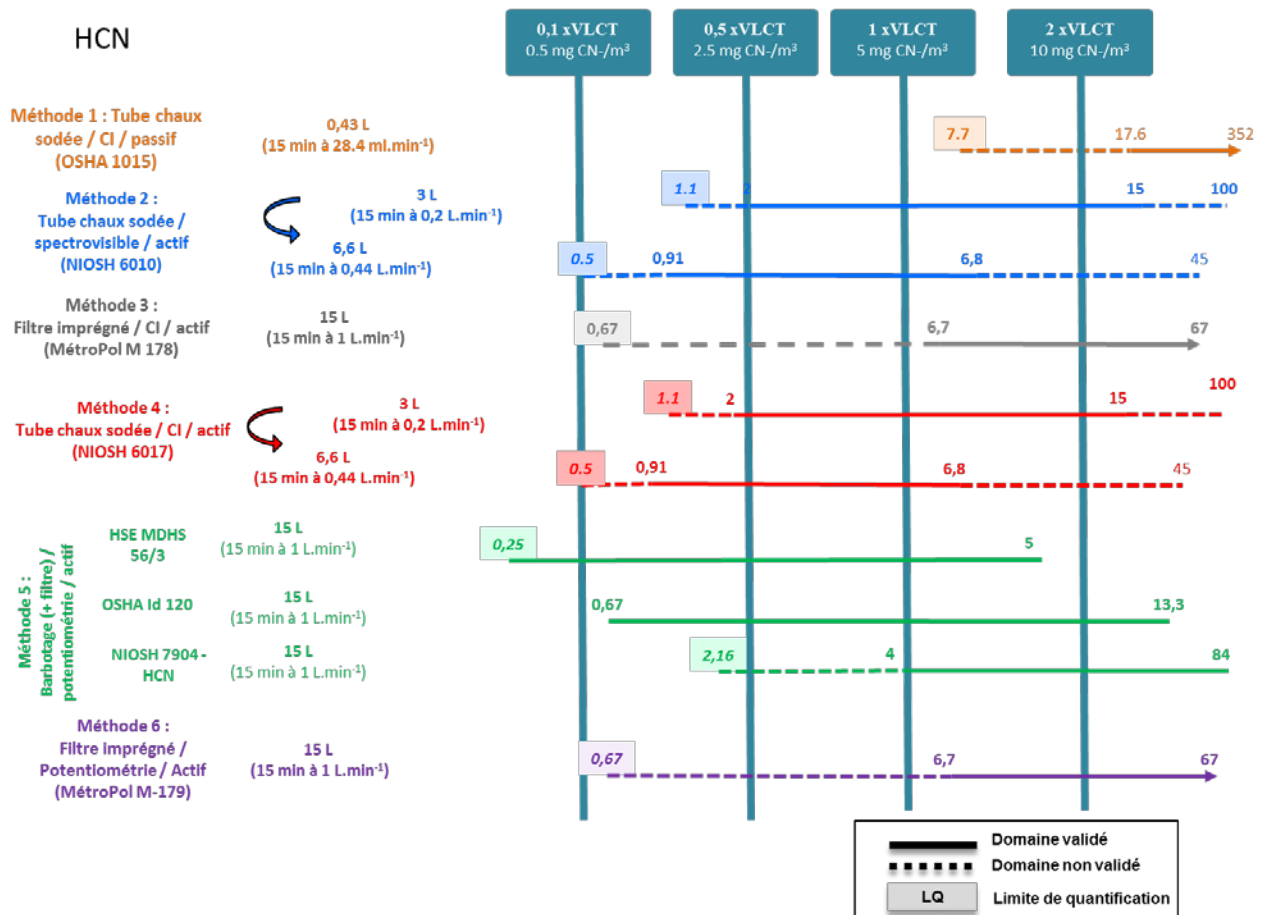


Figure 11 : HCN - Domaine de mesure accessible des différentes méthodes de mesure par rapport à la VLCT-15min

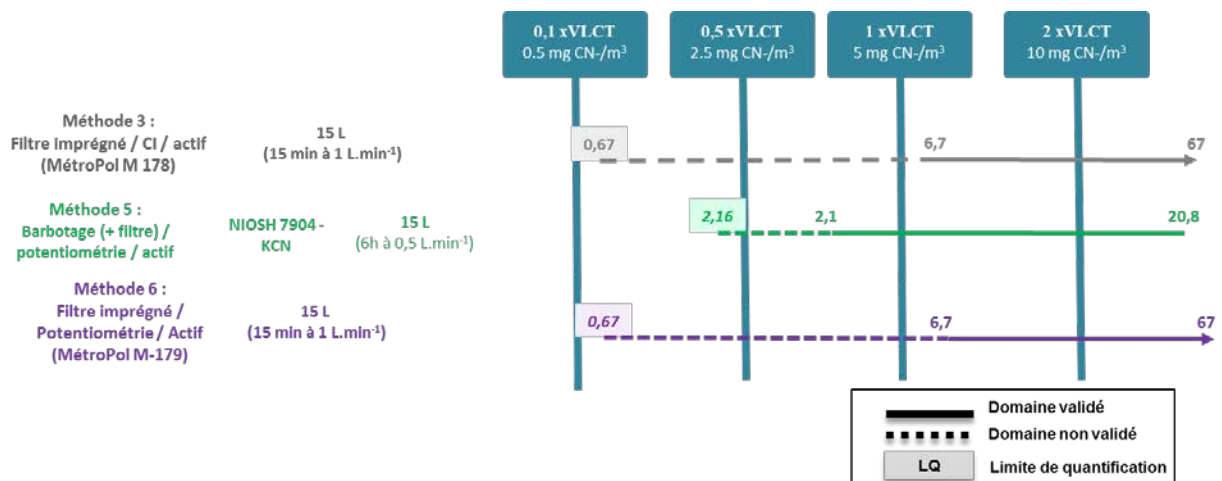


Figure 12 : Cyanures particuliers - Domaine de mesure accessible des différentes méthodes par rapport à la VLCT-15min

6.3.2.1 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1A ou 1B

Deux méthodes ont été classées en catégorie 1B pour le suivi de la VLEP-8h et le suivi des expositions court terme, mais en catégorie 3 pour le suivi de la VLCT-15min :

- Méthode 2 : Actif / Prélèvement sur tube de chaux sodée / analyse par spectrophotométrie
- Méthode 4 : Actif / Prélèvement sur tube de chaux sodée / analyse par chromatographie ionique

6.3.2.1.1 Méthode 2 : Actif / Prélèvement sur tube de chaux sodée / analyse par spectrophotométrie

La méthode 2, est décrite par un seul protocole (NIOSH 6010). Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement du HCN par pompage sur un tube de chaux sodée (600-200 mg contenant un filtre en fibre de quartz de 5 mm qui a pour but de piéger des cyanures particulaires. Ce support, après prélèvement, est mis en solution soit dans 10 mL d'eau, agité puis laissé au repos pendant 60 min avant analyse par spectrophotométrie UV-VIS. Le protocole précise qu'il est possible d'analyser les cyanures particulaires en analysant les filtres en fibre de quartz (procédure décrite) mais ne présente pas de données de validation à ce sujet.

Prélèvement :

Le débit recommandé est variable : 0,05 à 0,2 L.min⁻¹ ; avec un volume minimal de 2 L (à 5 ppm) et un volume maximal de 90 L (avec une validation de la méthode à 3L).

Conservation des échantillons :

Les échantillons sont stables au moins deux semaines à 25°C.

Domaine de validation :

Le protocole présente une incohérence dans les données présentées relevant du domaine de validation de la méthode.

Il est mentionné que la gamme de mesure s'étend de 10 à 300 µg de CN⁻ par échantillon, soit de 3,3 à 100 mg CN⁻.m⁻³ pour un volume d'air de 3 L, ce qui est incohérent avec le domaine d'applicabilité de la méthode qui est mentionné comme allant de « 0,3 à 260 mg.m⁻³ pour 3 L ».

De plus, dans le paragraphe « Validation de la méthode » il est noté que la méthode a été évaluée sur 2 à 15 mg.m⁻³ pour 3 L d'air.

Enfin, la LOQ estimée à partir de la LOD est de 3,3 µg, soit 1,1 mg.m⁻³ pour 3 L, valeur bien supérieure au 0,3 mg.m⁻³ annoncé.

Le groupe de travail a donc décidé que le domaine de validation à prendre en compte serait le domaine sur lequel les incertitudes ont été déterminées, à savoir entre 2 à 15 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé, et que la méthode était applicable de 3,3 à 300 µg de CN⁻ par échantillon.

Limites de détection / limites de quantification :

Seule la limite de détection est explicitement mentionnée à savoir 1 µg par échantillon soit 0,33 mg.m⁻³ pour 3 L. La limite de quantification associée, calculée, est donc de 1,1 mg.m⁻³ pour 3 L.

Claquage :

Le claquage intervient après 40 min à 0,2 L.min⁻¹ pour une concentration de 148 mg.m⁻³. La capacité du support est donc de 1,148 mg de CN⁻.

Applicabilité de la méthode pour le suivi de la VLEP-8h :

Le protocole a été validé sur une gamme de concentration supérieures à 2*VLEP-8h et pour seulement 3 L d'air prélevé.

Le domaine de mesure accessible a été déterminé en considérant une mesure sur 8h à un débit dans la gamme recommandée et en tenant compte de la limite de quantification (3,3 µg) et de la borne supérieure du domaine d'applicabilité (300 µg).

Ainsi, pour un volume d'air prélevé de 90 L correspondant à un prélèvement de 8h à 0,19 L.min⁻¹, le domaine accessible couvre 0,04 à 3,3 mg.m⁻³, soit 0,04 à 3,3 * VLEP-8h :

- LQ = 0,04 mg.m⁻³
- Domaine validé = 0,07 à 0,5 mg.m⁻³.
- Borne supérieure du domaine d'applicabilité = 3,3 mg.m⁻³.

Applicabilité de la méthode pour le suivi de la VLCT-15min :

Pour un prélèvement de 3 L correspondant à un prélèvement de 15 min à 0,2 L.min⁻¹, la méthode couvre le domaine de 1,1 à 100 mg.m⁻³ soit 0,22 à 20 fois la VLCT-15min recommandée.

La méthode ne permet donc pas d'atteindre le dixième de la VLCT-15min.

Pour atteindre le dixième de la VLCT-15min, il faudrait soit réduire le volume de désorption à 4,5 mL au lieu de 10 mL recommandé, soit prélever 6,6 L d'air en 15 min c'est-à-dire effectuer un prélèvement à 0,44 L.min⁻¹. Aucune donnée disponible ne permet de valider ces modifications.

Taux de récupération / Conservation des échantillons :

Les taux de récupération ont été déterminés à partir de 22 échantillons d'HCN collectés à 0,2 L.min⁻¹ pendant 15 min entre 2 et 15 mg.m⁻³ (pour V = 3 L). Le taux de recouvrement est proche de 100% (sans davantage de précision).

Des échantillons ont été dopés avec du KCN afin d'évaluer la conservation des prélèvements. Les échantillons sont stables pendant au moins 2 semaines à 25 °C. L'analyse de 22 tubes dopés entre 10 et 50 µg de CN⁻ (solutions de KCN) indique que le taux de recouvrement est proche de 100% (sans davantage de précision).

Efficacité de désorption :

Il est mentionné que l'efficacité de désorption est faible si la quantité en CN⁻ est inférieure à 10 µg. De plus l'efficacité de désorption doit systématiquement être évaluée.

Linéarité du détecteur :

La gamme d'étalonnage proposée va de 0.5 à 2.5 µg CN⁻.

Spécificité de la méthode :

La méthode permet d'analyser les cyanures (CN⁻).

Interférences

Il est mentionné qu'une concentration élevée en H₂S provoque une interférence négative.

Incertitudes :

L'évaluation effectuée sur 22 échantillons d'HCN collectés à 0,2 L.min⁻¹ pendant 15 min entre 2 et 15 mg.m⁻³ (pour V = 3 L) conduit aux résultats suivants :

- Fidélité globale (« overall precision ») = 7,6%.
- Biais : non significatif

- Exactitude (accuracy) = $\pm 15\%$
- L'analyse des 22 tubes dopés entre 10 et 50 μg de CN (solutions de KCN) indique une fidélité analytique (« pooled precision ») de 4,1%.

Cette méthode fournit de nombreuses données de validation, notamment des données de conservation, des éléments sur les interférences et la capacité de rétention, et des données d'incertitude (claquage déterminé à 148 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, bien au-delà de 2 fois la VLEP-8h).

La méthode a été validée pour un prélèvement de 3 L. Toutefois, compte tenu des données disponibles relatives au claquage (volume de claquage déterminé après 40 min de prélèvement à 0,2 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ à 148 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, bien au-delà de 2 fois la VLEP-8h) il devrait être possible de mesurer 0,1 à 2*VLEP-8h avec un prélèvement de 90 L (soit 8h à 0,19 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$). La limite de quantification obtenue avec un prélèvement de 90 L est inférieure à 0,1 VLEP-8h. Des données d'incertitude sont disponibles dans un domaine de concentration proche de la VLEP-8h recommandée, bien que non calculées selon l'EN 482. Sur la base de ces critères, cette méthode est classée en catégorie 1B au regard de la VLEP 8h.

La méthode n'est pas validée pour le domaine de concentration 0,1 à 2 VLCT-15min par rapport à un prélèvement de 15 min. La limite de quantification est en effet comprise entre 0,1 et 0,5 *VLCT-15min. La méthode permet donc uniquement le suivi des expositions court terme. Des données pour le calcul de l'incertitude sont disponibles dans un domaine de concentration proche de la VLCT-15min recommandée. Des adaptations de mise en œuvre pourraient être envisagées pour abaisser les limites de quantification (modification du volume de désorption ou du débit de prélèvement), mais n'ont pas fait l'objet de validation.

Sur la base de ces critères, cette méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15 min mais en catégorie 1B le suivi des expositions court terme.

6.3.2.1.2 Méthode 4 : Actif / Prélèvement sur tube de chaux sodée / analyse par chromatographie ionique

La méthode 4 est décrite par un seul protocole (NIOSH 6017). Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement du HCN par pompage sur le même support de prélèvement que la méthode 2 à savoir un tube de chaux sodée (600-200 mg) contenant un filtre en fibre de quartz de 5 mm. Ce support, après prélèvement, est mis en solution soit dans 10 mL d'eau, agité puis laissé au repos pendant 60 min avant analyse par chromatographie ionique avec détection ampérométrique (avec une électrode $\text{Ag}^{\circ}/\text{AgCl}$). Le protocole précise qu'il est possible d'analyser les cyanures particuliers en analysant séparément les filtres en fibre de quartz (procédure décrite) mais ne présente pas de données de validation à ce sujet.

Le protocole NIOSH 6017 rapporte les données de validation mentionnées dans le protocole NIOSH 6010 (décrit ici par la méthode 2 avec le même prélèvement mais un dosage par spectrophotométrie UV-vis) concernant la validation du support de prélèvement. Il est mentionné que la désorption, la limite de quantification et la gamme de linéarité déterminées avec ce protocole (chromatographie ionique) sont proches de celles obtenues avec le protocole NIOSH 6010 (Cf. méthode 2).

Les données de validation rapportées dans ce protocole, à savoir le domaine de validation, les limites de détection/quantification, le taux de récupération, les données de conservation, les données relatives au claquage sont celles mentionnées dans le protocole NIOSH 6010 (Cf. méthode 2) et ne sont donc pas rappelées dans cette partie.

Concernant les interférences, le protocole NIOSH 6017 mentionne qu'une concentration élevée en H₂S provoque une interférence négative; ainsi que tous les composés qui ont un temps de rétention identique à CN.

Concernant les incertitudes : l'évaluation de cette méthode porte uniquement sur l'analyse étant donné que le support (tube de chaux sodée) a été évalué dans le protocole antérieur NIOSH 6010.

L'analyse des 22 tubes dopés entre 10 et 50 µg de CN (solutions de KCN) indique une fidélité analytique (« pooled precision ») de 4,1%.

Cette méthode fournit des données de validation sur le dispositif de prélèvement, notamment des données de conservation, des éléments sur les interférences et la capacité de rétention (claquage déterminé à 148 mg.m⁻³, bien au-delà de 2 fois la VLEP-8h).

La méthode a été validée pour un prélèvement de 3 L. Toutefois, compte tenu des données disponibles relatives au claquage (volume de claquage déterminé après 40 min de prélèvement à 0,2 L.min⁻¹ à 148 mg.m⁻³, bien au-delà de 2 fois la VLEP-8h) il devrait être possible de mesurer 0,1 à 2*VLEP-8h avec un prélèvement de 90 L (soit 8h à 0,19 L.min⁻¹). La limite de quantification obtenue avec un prélèvement de 90 L est inférieure à 0,1 VLEP-8h. La seule donnée d'incertitude est une donnée de fidélité analytique.

Compte tenu des meilleures performances liées à la technique analytique mise en œuvre dans cette méthode par rapport à la méthode par spectrophotométrie, et malgré l'absence de données d'incertitude sur l'ensemble de la méthode (prélèvement + analyse) le groupe de travail considère que la méthode est classée en catégorie 1B au regard de la VLEP-8h.

La méthode n'est pas validée pour le domaine de concentration 0,1 à 2 VLCT-15min par rapport à un prélèvement de 15 min. La limite de quantification est en effet comprise entre 0,1 et 0,5 *VLCT-15min. La méthode permet donc uniquement le suivi des expositions court terme. Des adaptations de mise en œuvre pourraient être envisagées pour abaisser les limites de quantification (modification du volume de désorption ou du débit de prélèvement), mais n'ont pas fait l'objet de validation.

Sur la base de ces critères, cette méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15 min mais en catégorie 1B le suivi des expositions court terme.

6.3.2.2 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

La méthode 5 (prélèvement actif par barbotage puis analyse par potentiométrie) a été classée en catégorie 2.

Cette méthode est décrite par 4 protocoles (MDHS HSE 56/2, OSHA ID120, NIOSH 7904 et BIA 6725). Elle consiste à effectuer un prélèvement actif par barbotage avec ou sans préfiltre; le filtre pouvant être analysé en vue de déterminer les CN- particulaires (OSHA ID120 et NIOSH 7904) avec pour :

- HSE MDHS 56/3 : préfiltre diamètre 25 mm dans un préleveur IOM (GFA ou ester de cellulose) + barboteur de 10 mL 0,1 M KOH, dilution dans 25 mL de 0,1 M KOH
- BIA 6725 : B70 avec une solution de 0.1 M NaOH (volume non précisé),
- OSHA ID120 : préfiltre en ester de cellulose de diamètre 37 mm + barboteur de 10 mL avec 0,1 N NaOH ; extraction du filtre dans 25 mL de 0,1 N NaOH - dilution solution barbotage jusqu'à 25 mL avec 0,1 N NaOH

- NIOSH 7904 : filtre PVC + barboteur 15 mL de 0,1 N KOH ; extraction du filtre dans 25 mL de 0,1 N KOH - dilution solution barbotage jusqu'à 25 mL avec 0,1 N KOH

L'analyse est réalisée par potentiométrie (électrode spécifique) après une désorption des supports ou dilution de la solution du barboteur dans des solutions de 0,1 N de KOH ou de NaOH à un volume final de désorption de 25 mL

Prélèvement :

Les débits, durées et volumes recommandés sont variables selon les protocoles à savoir :

- HSE MDHS 56/3 : 0,2 à 1 L.min⁻¹, 15 à 180 min et V = 10 à 40 L,
- BIA 6725 : 1,16 L.min⁻¹, 120 min et V = 140 L,
- OSHA ID120 : max 1 L.min⁻¹, 60 à 120 min et V = 90 L avec un volume maximal de 120 L,
- NIOSH 7904 : 0,5 à 1 L.min⁻¹, de 10 min à 6h et V=10 L à 0.5 mg.m⁻³ -180 L à 11 mg.m⁻³ (avec une méthode validée sur 12 L).

Le protocole du HSE précise qu'après 40 litres d'air prélevé, le CO₂ dissous commence à impacter significativement l'efficacité d'échantillonnage d'HCN (par compétition). Cette mention n'est pas reprise dans les autres protocoles ce qui pose question notamment pour les protocoles du BIA et OSHA où les volumes recommandés sont bien supérieurs à cette valeur ; notamment à volume de solution et concentration dans le barboteur équivalent (OSHA). De ce fait, et également par manque d'informations, le protocole du BIA (nécessitant probablement un barboteur de grande capacité non compatible avec des prélèvements individuels) ne fera pas partie de l'évaluation détaillée qui suit. Les protocoles du NIOSH et de l'OSHA sont donc discutables de ce point de vue, notamment au regard du domaine de validation. Enfin, il est à noter que les durées de prélèvement recommandées des protocoles du BIA et de l'OSHA ne sont pas compatibles avec des prélèvements de courte durée (15 min).

Conservation des échantillons :

- HSE MDHS 56/2 : des échantillons dopés entre 10 et 200 µg CN sont stables (moins de 10% de perte) pendant plus d'une semaine à des températures comprises entre 5 et 25°C.
- NIOSH 7904: l'évaluation sur 18 échantillons après collecte de l'HCN généré en atmosphère (concentrations allant de 5 à 21 mg.m⁻³ ; V= 12 L) montrent des résultats similaires après 1 et 8 jours. Le protocole recommande d'analyser les filtres de prélèvement dans les 5 jours car les sels peuvent se décomposer en HCN du fait de l'humidité ambiante.

Domaine de validation :

La méthode est applicable pour des concentrations allant de :

- HSE MDHS 56/3 : domaine validé de 10 à 200 µg soit de 1 à 20 mg CN.m⁻³ pour V = 10 L. Le protocole mentionne une gamme de travail 0,6 et 70 mg HCN.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé (soit de 6 à 700 µg HCN)
- OSHA : 0,27 à 27 mg CN.m⁻³ pour V=90 L ? (s'agissant du volume utilisé pour la validation, l'information n'est pas claire à savoir que le volume recommandé est de 90 L avec un maximum de 120 L ; il est également recommandé un débit de 1 L.min⁻¹ pendant 60 min minimum soit 60 L minimum). Pour discuter de l'éventuelle adaptation de ce protocole nous avons ici considéré que le volume de validation est de 90 L (cf. (*) dans tableau suivant).
- NIOSH : 5 à 21 mg CN.m⁻³ pour HCN et V=10 L (il s'agit du domaine de validation et non du domaine d'applicabilité de la méthode) ; 2.6 à 10 mg CN.m⁻³ de KCN et V=10L.

Limites de détection / limites de quantification :

Le protocole MDHS 56/3 ne mentionne pas de limites de détection ou quantification. Le niveau bas du domaine de validation est donc considéré comme la limite de quantification du protocole.

En revanche, la limite de détection est explicitée dans les deux autres protocoles :

- NIOSH 7904 : la limite de détection est de 2,5 µg CN⁻ soit une limite de quantification de 0,048 mg.m⁻³ pour HCN et 0,046 mg.m⁻³ pour CN à V=180 L (correspondant à 6h maximum) soit 0,046 fois la VLEP-8h et de 0,55 mg CN.m⁻³ à V=15L, soit 0,11 fois la VLCT-15min recommandée.
- OSHA id 120 : la limite de détection est de 0,25 ppm CN en solution pour 120 L d'air prélevé (2h max) soit 0,28 mg.m⁻³ HCN et 0,27 mg CN.m⁻³. Le volume minimum recommandé par l'OSHA étant 60 L, il n'est *a priori* pas envisageable de discuter de l'évaluation de ce protocole au regard de la VLCT-15min. En effet une comparaison à la VLCT-15min nécessite de réaliser un prélèvement de 15 litres. Néanmoins à toute fin utile la limite de quantification de ce protocole transposée à un volume de 15 L est de 2,24 mg HCN.m⁻³ et 2,16 mg CN.m⁻³, soit 0,4 fois la VLCT-15min.

Ainsi, de par les limites de quantification obtenues, seul le protocole du NIOSH pourrait être adapté en vue de l'évaluation de la VLEP-8h proposée.

Claquage :

Le protocole du NIOSH précise qu'il faut veiller à ce qu'il y ait toujours au moins 10 mL dans le barboteur sans davantage de détails.

De plus, il a été fait auparavant mention dans ce rapport des problèmes éventuels liés à des prélèvements supérieurs à 40 L (à débit et volume du barboteur équivalent) ce qui est le cas des volumes recommandés pour le protocole du NIOSH et de l'OSHA.

À titre d'illustration, un barboteur contenant 10 mL de soude 0,1 N contient 1 mmole de soude.

Un prélèvement de 40 L air contenant 300 ppm de CO₂ implique un prélèvement de 0,5 mmol de CO₂, qui vont donc consommer la moitié de la soude disponible pour piéger les cyanures. De la même manière un prélèvement de 100 L d'air conduira à prélever 1,2 mmol de CO₂ qui réagira avec la totalité de la soude présente dans le barboteur.

Applicabilité de la méthode pour le suivi de la VLEP-8h :

Le tableau suivant explicite les domaines de validation des 3 protocoles (+ validation des cyanures particuliers pour le NIOSH (KCN)) au regard de la VLEP-8h, au volume maximal de chaque protocole et à un volume équivalent à 40 litres pour lequel une mention dans le protocole HSE MDHS 56/3 précise qu'au-delà, l'efficacité de piégeage du HCN n'est pas garanti. Les protocoles étant équivalents d'un point de vue du dispositif de prélèvement et des débits associés, le groupe de travail a considéré que cette extrapolation était réaliste.

Tableau 45 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 5 au regard de la VLEP-8h recommandée (1 mg.m⁻³) et éventuelles adaptations (cyanures)

	Concentration (mg CN.m ⁻³)	Vol de validation (L)	quantité piégée (µg)	Volume Maximum de la méthode Vmax (L)	Concentration a vol max de la méthode (mg CN.m ⁻³)	Soit N VLEP-8h à Vmax	Concentration à V=40 L (mg CN.m ⁻³)	Soit N VLEP-8h à V= 40 L
HSE MDHS 56/3	1 - 20	10	10-200	40	0,25-5	0,25-5	0,25-5	0,25-5
OSHA	0.27 - 27	90(*)	24.3-2430	120	0.2-20.25	0.17-17.4	0.61-60.7	0.61-60.7
NIOSH / HCN	5-21	12	60-252	180	0.33-1.4	0.33-1.4	1.5-6.3	1.5-6.3
NIOSH / KCN	2.6-10	12	31.2-120	180	0.17-0.67	0.17-0.67	0.78-3	0.78-3

Cette analyse (Tableau 45) permet de conclure que quelle que soit la configuration, aucun protocole n'atteint le seuil de 0,1 fois la VLEP-8h recommandée.

Applicabilité de la méthode pour le suivi de la VLCT-1:

Le tableau suivant explicite les domaines de validation des 3 protocoles (+ validation des cyanures particuliers pour le NIOSH (KCN)) au regard de la VLCT-15min et d'un volume de 15 L correspondant à un prélèvement de 15 min au débit recommandé de 1 L.min⁻¹.

Les données du protocole OSHA ne sont pas décrites dans le tableau, car le protocole recommande un volume d'air minimal de 60 L.

Tableau 46 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 5 au regard de la VLCT-15min recommandée (5 mg.m⁻³) et éventuelles adaptations (cyanures)

	Concentration (mg CN.m ⁻³)	Soit N VLCT-15min à V min	Volume de validation (L)	quantité piégée (µg)	Concentration pour V=15 L (mg CN.m ⁻³)	Soit N VLCT-15min à V= 15 L
HSE MDHS 56/3	1-20	0.2-4	10	10-200	0.67-13.3	0.13-2.67
NIOSH / HCN	5-21	1-4.2	12	60-1260	4-84	0.80-16.80
NIOSH / KCN	2.6-10	0.52-2	12	31.2-312	2.08-20.8	0.42-4.16

Quelle que soit la configuration, aucun protocole ne permet d'atteindre le seuil de 0,1 fois la VLCT-15min recommandée, il est cependant possible d'atteindre 0,5 fois la VLCT-15min avec le protocole MDHS 56/3 pour le HCN et du NIOSH pour les cyanures particuliers.

Taux de récupération :

Les taux de récupération mentionnés par les différents protocoles sont les suivants :

- OSHA id 120 : 57 échantillons d'ester de cellulose ont été dopés avec des sels de CN dans une gamme allant de 200 à 400 µg de CN Le taux de récupération moyen était de 0,997.
- NIOSH 7904: l'évaluation a porté sur différents niveaux :
 - sur HCN généré en atmosphère de 5 à 21 mg.m⁻³ (V=12L) ; 18 échantillons à 0.2 L.min⁻¹ pendant 60 min : taux de recouvrement de 96,7%,
 - par pesée de KCN (dopage impossible car instabilité de l'espèce en présence de CO₂ en solution) 6 échantillons entre 1,8 et 2,5 mg de KCN : taux de recouvrement de 97 %
 - KCN généré en atmosphère contrôlée 18 échantillons (V=90 L) avec solution à 162 g.L⁻¹ et collectés sur des filtres : efficacité de collecte de 100 %
 - évaluation de l'instabilité des sels de CN (formation de HCN) à 5 et 10 mg.m⁻³ avec des barboteurs en "backup" : mise en évidence d'une perte de 16,5%.

Linéarité du détecteur :

Les protocoles ne mentionnent pas si la linéarité a été vérifiée, mais précisent les gammes d'étalonnage suivantes :

- MDHS 56/3 : 10⁻⁵ à 10⁻³ M de CN,
- NIOSH 7904 : 50 à 2000 µg CN,
- OSHA id 120 : de 0,1 à 100 ppm CN.

Spécificité de la méthode :

La méthode permet d'analyser les cyanures (CN⁻).

Interférences

Les protocoles MDHS et NIOSH décrivent les interférences avec des ions et des métaux de transition (Cl⁻, I⁻, Br⁻, S²⁻, Cd, Zn, Ag, Ni, Fe et Hg) et les effets de l'humidité. Il est, par ailleurs, mentionné qu'une concentration élevée en sulfures (ou des conditions fortement réductrices) endommage sévèrement l'électrode. Le protocole MDHS décrit une procédure de neutralisation avant analyse.

De plus, les CN libres collectés sur le filtre peuvent être convertis en HCN si présence d'humidité dans de l'air (avec 16% de conversion).

Le CO₂ présent dans l'air peut également réagir avec l'hydroxyde de sodium ou de potassium, et diminuer la capacité de piégeage des cyanures.

Incertitudes :

Le protocole OSHA id 120 ne mentionne aucune donnée d'incertitudes.

Les données d'incertitudes précisées dans les autres protocoles sont les suivantes :

- HSE MDHS 56/3 : la précision analytique est de $\pm 6.6\%$ à 10 $\mu\text{g CN}$; $\pm 5.4\%$ pour 100 $\mu\text{g CN}$ et $\pm 4.3\%$ pour 200 $\mu\text{g CN}$ (soit une concentration, pour $V=10\text{ l}$, de 1 à 20 mg.m^{-3}) ; le biais $\pm 5\%$ (entre 10 et 200 $\mu\text{g de CN}$),
- NIOSH 7904 : biais -7.6% ; fidélité globale (Overall precision) = 0,062 (HCN) et 0,103 (KCN) ; exactitude (accuracy) = 20,0 %.

Cette méthode présente des données à la fois pour la mesure du HCN et des sels de cyanures.

Concernant la mesure du HCN :

La méthode implique un prélèvement par barbotage avec des solutions alcalines ce qui, en terme de sécurité, pose un réel souci. De plus les échantillons concentrés ou les solutions fortement réductrices endommagent l'électrode. Les interférences nombreuses sont identifiées mais non gérées. La capacité de rétention de HCN est également sujette à caution (un volume maximal de prélèvement de 40 L afin d'éviter les phénomènes de compétition avec le CO₂ dissous est suggéré par le protocole du HSE mais n'est pas mentionné par les autres protocoles). Néanmoins, cette méthode fournit des données de conservation, des taux de récupération bien documentés (notamment pour le protocole du NIOSH).

Pour le contrôle de la VLEP-8h recommandée, la méthode n'est pas validée pour le domaine de concentration 0,1 à 2 VLEP-8h par rapport à un prélèvement de 40 L d'après les données du HSE, ni pour des volumes de prélèvements plus importants (NIOSH). La limite de quantification est néanmoins inférieure à 0,1 VLEP-8h (NIOSH) mais pour des volumes bien supérieurs à 40 L. Des données pour le calcul de l'incertitude sont disponibles dans un domaine de concentration proche de la VLEP-8h recommandée. Compte tenu du phénomène de compétition avec le CO₂ dissous, la méthode est considérée comme indicative et classée en catégorie 2 pour le contrôle de la VLEP-8h.

Pour le contrôle de la VLCT-15min recommandée, la méthode n'est pas validée pour le domaine de concentration 0,1 à 2 VLCT-15min par rapport à un prélèvement de 15 min. Les limites de quantification obtenues sont supérieures à 0,1 VLCT-15min mais inférieures à 0,5 VLCT-15min. La méthode est donc partiellement validée uniquement pour le suivi des

expositions court terme. Des données pour le calcul de l'incertitude sont disponibles dans un domaine de concentration proche de la VLCT-15min recommandée. Sur la base de ces critères, cette méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15 min mais en catégorie 1B pour le suivi des expositions court terme. En effet le phénomène de compétition avec CO₂ est moins prononcé au regard du volume d'air prélevé.

Concernant la mesure des sels de cyanures :

Le protocole 7904 du NIOSH a validé le prélèvement sur filtre placé en amont du barboteur. Les données de validation et limites de quantification mentionnées, montrent qu'il est possible d'atteindre 0,046 fois la VLEP-8h et 0,11 fois la VLCT-15min recommandée. Les autres critères de classification sont remplis. Cependant la fraction conventionnelle collectée par ce dispositif (filtre+barboteur+débit 0,5 L.min¹) n'est pas connue. Cette méthode est donc classée en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15 min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

6.3.2.3 Explication de la classification des méthodes en catégorie 3

Les méthodes 1, 3 et 6 ont été classées en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min et le suivi des expositions court-terme.

Méthode 1 décrite par le protocole OSHA 1015 : prélèvement Passif sur tube de chaux sodée et analyse par chromatographie ionique :

En dépit d'une méthode très bien détaillée (notamment d'un point de vue des données de validation), le domaine de validation proposé n'est pas adapté ni adaptable au domaine de 0,1 à 2 fois la VLCT-15min ou de 0,1 à 2 X la VLEP-8h proposées. En effet, le volume de désorption du support (600 mg de chaux sodée) est de 3,5 mL et ne peut donc pas être diminué de manière suffisamment significative pour atteindre 0,1 fois les valeurs limites recommandées.

Méthode 3 (Prélèvement actif sur filtre imprégné / analyse par chromatographie ionique) et **méthode 6** (Prélèvement actif par filtre imprégné / analyse par potentiométrie) décrites respectivement par les protocoles MétroPol M 178 et M 179 :

Ces deux méthodes ne présentent pas de données d'incertitudes, mais uniquement des écart-types analytiques. De plus les données de captage ont été établies en cassette ouverte alors que le prélèvement doit être effectué cassette fermée pour la fraction inhalable et les concentrations testées ne sont pas précisées. Il est à noter que, sur le principe, ces méthodes sont intéressantes car, même si la préparation de l'échantillon par distillation acide s'avère fastidieuse, cette procédure élimine de manière efficace les interférents potentiels. De plus ces méthodes, du fait qu'elles préconisent l'utilisation de filtres imprégnés de NaOH, permettent le prélèvement conjoint de HCN et des cyanures particuliers (KCN et NaCN).

6.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Les méthodes de mesure du cyanure d'hydrogène dans l'air intérieur ont fait l'objet d'un recensement et d'une évaluation par l'Anses en 2011 dans le cadre de l'élaboration de VGAI (Anses 2011). L'avis de l'agence précise qu'« Aucune VGAI n'ayant été proposée par l'Anses, les recommandations en métrologie portent sur les différentes méthodes existantes en fonction des gammes de concentration visées (inférieures ou supérieures à 1 ppm) et des contextes (mesure

instantanée pour une gestion immédiate ou mesure différée). De ce recensement, il ressort que les méthodes usuellement utilisées pour la mesure instantanée du HCN ne sont pas suffisamment précises pour mesurer une concentration inférieure ou égale à 1 ppm. »

6.4 Conclusions et recommandations

Six méthodes de mesurage des cyanures (et donc du HCN) dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées.

Les méthodes ont été recensées et distinguées selon leur mode de prélèvement (actif/passif), le support de prélèvement et la technique d'analyse associée :

- Méthode n°1 : Passif / Prélèvement sur tube de chaux sodée / analyse par chromatographie ionique
- Méthode n°2 : Actif / Prélèvement sur tube de chaux sodée / analyse par spectrophotométrie
- Méthode n°3 : Actif / Prélèvement sur filtre imprégné / analyse par chromatographie ionique
- Méthode n°4 : Actif / Prélèvement sur tube de chaux sodée / analyse par chromatographie ionique
- Méthode n°5 : Actif / Prélèvement par barboteur / analyse par potentiométrie
- Méthode n°6 : Actif / Prélèvement par filtre imprégné / analyse par potentiométrie

Pour les sels de cyanure :

Une seule méthode présente des données de validation pour le mesurage des sels de cyanures (donc pour KCN et NaCN). Il s'agit de la **méthode 5** pour laquelle ces données sont présentes dans deux des 4 protocoles recensés, à savoir dans les protocoles OSHA-ID 120 et NIOSH 7904.

La fraction conventionnelle collectée par le dispositif de prélèvement (filtre+barboteur+débit 0,5 L.min⁻¹) n'est pas connue. Cette méthode est donc classée en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15 min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

Deux autres protocoles – NIOSH 6010 et NIOSH 6017- correspondant aux méthodes 2 et 4 précisent qu'il est possible d'analyser les cyanures particulaires en analysant les filtres en fibre de quartz contenus dans le support de prélèvement en amont de la chaux sodée. La procédure est décrite mais n'a fait l'objet d'aucune validation.

Pour l'acide cyanhydrique :

Les méthodes n°2 et 4 ont été classées en catégorie 1B pour le suivi de la VLEP-8h compte tenu des données de validation disponibles. Ces méthodes ne permettent pas d'atteindre le dixième de la VLCT-15min. Des adaptations de mise en œuvre pourraient être envisagées pour abaisser les limites de quantification (modification du volume de désorption ou du débit de prélèvement), mais n'ont pas fait l'objet de validation. Ces méthodes sont donc classées en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15 min mais en catégorie 1B le suivi des expositions court terme.

En raison du phénomène de compétition avec le CO₂ dissous, la méthode 5 est considérée comme indicative et classée en catégorie 2 pour le contrôle de la VLEP-8h mais en catégorie 1B pour le suivi des expositions court-terme. La méthode ne permettant pas d'atteindre le dixième de la VLCT-15min elle est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de cette valeur. Il est par ailleurs à noter que cette méthode implique un prélèvement par barbotage avec des solutions alcalines ce qui, en terme de sécurité, pose un réel souci.

Les méthodes n°1, 3 et 6 sont classées en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min et le suivi des expositions court-terme notamment du fait de l'absence de données de validation (méthodes 1 et 3) : la méthode 1 également du fait d'un domaine de validation non adapté pour les deux valeurs limites considérées.

En conclusion, concernant HCN, le groupe de travail recommande la méthode n°2 ou 4 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et pour le suivi des expositions court terme. Il est néanmoins probable que l'analyse par chromatographie ionique (méthode 4) soit plus sensible et moins interférée que l'analyse par spectrophotométrie UV-VIS (méthode 2).

Le groupe de travail recommande de développer et valider une méthode permettant de prélever et analyser les cyanures particulaires.

Le tableau suivant synthétise les méthodes recommandées pour la mesure de HCN.

Tableau 47 : Méthodes recommandées pour la mesure de HCN dans l'air des lieux de travail

Méthodes			Catégories		
N°	Description	Protocole	VLEP-8h	VLCT-15 min contrôle technique réglementaire	Suivi des expositions court terme
2	Prélèvement sur un support chaux sodée Désorption eau Analyse par spectrophotométrie	NIOSH 6010	1B	3	1B
4	Prélèvement sur un support chaux sodée Désorption eau Analyse par chromatographie ionique	NIOSH 6017	1B	3	1B

6.5 Bibliographie

Date du recensement des protocoles : 2 février 2017

Références des protocoles

HSE : MDHS 56/2 Hydrogen cyanide in air. Laboratory method using an ion-selective electrode. Jul 1987 Apr 1990 (56/2) <http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs56-3.pdf>, accédé le 03/11/15)

BIA 6725 Cyanwasserstoff (HCN) und Cyanide (CN) (<http://www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/did/00672500/sq/09/inhalt.html>, accédé le 03/11/2015)

INRS Fiche MétroPol M 178 prélèvement en mode Actif sur cassette avec filtres imprégnés et l'analyse par chromatographie ionique avec suppression détection conductimétrique de la (des) substance(s) : Acide cyanhydrique. (http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_178 accédé le 17/05/2017)

INRS Fiche MétroPol M 178 prélèvement en mode Actif sur cassette avec filtres imprégnés et l'analyse par potentiométrie de la (des) substance(s) : Acide cyanhydrique. (http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_1787 accédé le 17/05/2017)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94, HYDROGEN CYANIDE: METHOD 6010, Issue 2 (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6010.pdf> , accédé le 03/11/2015)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition HYDROGEN CYANIDE: METHOD 6017, Issue 1, dated 15 March 2003 (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6017.pdf>, accédé le 03/11/2015)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94, CYANIDES, aerosol and gas: METHOD 7904, Issue 2 (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7904.pdf>, accédé le 03/11/2015)

OSHA Sampling and analytical methods – Method n°ID120 : Cyanide – December 1989 (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/validated/id120/id120.html>, accédé le 03/04/2015)

OSHA Sampling and analytical methods – Method n°1015 : Hydrogen Cyanide – November 2010 (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/validated/1015/1015.pdf> accédé le 03/11/2015)

Autres références

Anses (2011) - « Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur - L'acide cyanhydrique », Avis de l'Anses Rapport d'expertise collective, Juillet 2011 (<https://www.anses.fr/fr/system/files/AIR2010sa0198Ra.pdf> (accédé le 17/05/2017)

INRS Fiche toxicologique FT4 - Cyanure d'hydrogène et solutions aqueuses – édition 2011 (http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_4, accédé le 17/05/2017)

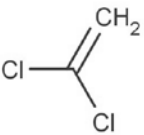
INRS Fiche toxicologique FT111 - Cyanure de sodium Cyanure de potassium– édition 2006 (http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_111, accédé le 17/05/2017)

7 Chlorure de vinylidène

7.1 Informations générales

7.1.1 Identification de la substance

Tableau 48 : Identification du chlorure de vinylidène

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	1,1-dichloroéthène	ECHA
Synonymes :	chlorure de vinylidène, 1,1-dichloroéthylène, dichloro-1,1-éthylène, dichloro-1,1-éthène, 1,1-DCE En anglais : vinylidene chloride, 1-Dichloroethene, 1,1-dichloroethylene, asym-dichloroethylene, VDC, vinylidene dichloride	(http://echa.europa.eu/information-on-chemicals , consulté le 27/08/15) HSDB (http://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm)
N° CAS :	75-35-4	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	200-864-0	consulté le 27/08/15)
Formule brute :	C ₂ H ₂ Cl ₂	
Formule développée :		
Famille chimique	hydrocarbure aliphatique insaturé halogéné	

7.1.2 Propriétés physico-chimiques

Le chlorure de vinylidène se trouve sous forme liquide à température ambiante. Il est très soluble dans l'eau et très volatil.

Tableau 49 : Propriétés physico-chimiques du chlorure de vinylidène


Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide incolore	HSDB http://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm consulté le 27/08/15)
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) :	96,94	
Point d'ébullition (°C) :	32	
Point de fusion (°C) :	-122,5	
Densité vapeur (air=1)	3,25	
Densité relative (eau=1) :	1,2129	
Tension de vapeur (kPa) :	80	
Solubilité (g.L ⁻¹) :	2,42	
Principales impuretés	En fonction des différentes préparations de 1,1-dichloroéthène : Acétylène, 4-méthoxyphénol, peroxyde d'hydrogène trans-1,2-dichloroéthylène; chlorure de vinyle; 1,1,1-trichloroéthane; cis-1,2-dichloroéthylène Dichloroacétylène	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa :	1 ppm = 4,03 mg.m ⁻³ 1 mg.m ⁻³ = 0,248 ppm	

7.1.3 Réglementation

Classification et étiquetage : Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP :

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (CLP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance peut endommager la fertilité, causer des lésions oculaires graves, provoquer une réaction allergique cutanée et provoquer une irritation respiratoire (Cf. Tableau 50).

Tableau 50 : Classification du chlorure de vinylidène

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes	Notes
CLP00	Flam. Liq. 1 - Liquides inflammables, catégorie 1 Acute Tox. 4 * - Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 4 Carc. 2 - Cancérogénicité, catégorie 2	H224 : liquide et vapeurs extrêmement inflammables H332 : nocif par inhalation H351 - Susceptible de provoquer le cancer	Danger		Note D

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

Cette substance fait l'objet de plusieurs dossiers d'enregistrement pour un tonnage compris entre 10 000 et 100 000 tonnes par an.

(source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.000.786>, consulté le 25/05/2017)

Le chlorure de vinylidène est soumis à restriction au sens du règlement (CE) n°1907/2006, elle est inscrite à l'annexe XVII du règlement REACH.

7.1.4 Utilisations professionnelles

Production / distribution / importation

Le chlorure de vinylidène est produit par réaction du 1,1,2-trichloroéthane avec de l'hydroxyde de sodium ou de calcium. Après purification par lavage, séchage et distillation fractionnée, un agent stabilisateur (habituellement du p-méthoxyphénol) est ajouté pour éviter la polymérisation.

Le chlorure de vinylidène peut également être obtenu par décomposition thermique de méthyl chloroforme à des températures supérieures à 350°C, ou à des températures inférieures à 180°C mais en présence de cuivre (INERIS, 2005).

Usages / secteurs d'activité

Le chlorure de vinylidène est utilisé pour produire du 1,1,1-trichloroéthane et pour former des fibres synthétiques et des copolymères. Les copolymères du chlorure de vinyle sont utilisés pour la production de films plastiques (Saran) destinés à l'emballage des produits alimentaires, pour le revêtement des métaux, des cuves de stockage, pour le renforcement des résines polyesters, dans la fabrication d'encre de matériaux composites, d'adhésifs. Copolymérisé avec des esters acryliques ou avec de l'acrylonitrile, il est utilisé pour l'enduction de papier et comme retardateur d'inflammation dans d'autres types de revêtements (INERIS, 2005).

Les secteurs d'utilisation sont l'industrie chimique et en particulier pour la fabrication de produits plastiques et en caoutchouc.

7.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

7.2.1 VLEP françaises

Le chlorure de vinylidène dispose d'une valeur limite indicative non réglementaire suivante (Circulaire du Ministère chargé du Travail du 13 mai 1987) :

- VLEP-8h = 20 mg.m⁻³ (5 ppm)
- VLCT-15min = non retenue
- Mention peau : non retenue

7.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 8 mg.m⁻³ (2 ppm)
- VLCT-15min = 20 mg.m⁻³ (5 ppm)
- Mention peau : non retenue

7.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

7.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Le Tableau 51 présente les méthodes et les protocoles de mesure associés de la concentration de la substance dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur recensés.

Le Tableau 52 présente le principe détaillé des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

Tableau 51 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du chlorure de vinylidène dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur

Méthode		Protocole	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	NF ISO 16200-1	/
		HSE MDHS 96	
		NIOSH 1015	
		OSHA 19	
		BIA 6978	
		INRS-MétoPol 29	
2	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	ISO 16200-2	/
		HSE MDHS 88	
3	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-2	
		HSE MDHS 80	
4	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-1	
		HSE MDHS 72	NF EN ISO 16000-6 Mars 2012
			EPA TO 1 (1984)
			EPA TO 17 (1999)
5	Prélèvement par canister Préconcentration Analyse GC/MS	/	EPA TO 14 A (1999)
			EPA TO 15 (1999)

Tableau 52 : Principe détaillé des méthodes de mesurage du chlorure de vinylidène dans l'air des lieux de travail

Méthodes					Référence protocoles
N°	Type de prélèvement	support	Désorption	Analyse	
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant	Charbon actif	Désorption solvant	Analyse par GC/FID	OSHA 19 NIOSH 1015 BIA 6978 INRS-MétoPol 29
2	Prélèvement passif sur support adsorbant	Charbon actif	Désorption solvant	Analyse par GC/FID	ISO 16200-2 HSE MDHS 88
3	Prélèvement passif sur support adsorbant	/	Désorption thermique	Analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-2 HSE MDHS 80
4	Prélèvement actif sur tube adsorbant	/	Désorption thermique	Analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-1 HSE MDHS 72

La substance relevant du programme de travail VLEP seules les méthodes air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 7.3.2.

Les principales caractéristiques des méthodes de mesures dans l'air intérieur sont synthétisées dans la partie 7.3.3.

7.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164.

Exigences : Compte tenu des VLEP proposées, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- 0,1 à 2*VLEP-8h = 0,8 – 16 mg.m⁻³ pour le suivi de la VLEP-8h
- 0,1 à 2*VLCT-15min = 2 – 40 mg.m⁻³ pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min
- 0,5 à 2*VLCT-15min = 10 – 40 mg.m⁻³ pour le suivi des expositions court terme.

Remarques générales:

- La majorité des méthodes recensées sont générales à la mesure des COV. Peu de données sont spécifiques au chlorure de vinylidène.
- Ceci implique que toute substance ayant un temps de rétention voisin est une interférence potentielle.

Le tableau suivant présente le classement des méthodes recensées et évaluées pour l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 53 : Classement des méthodes de mesure du chlorure de vinylidène dans l'air des lieux de travail

Méthodes		référence protocoles	Évaluation		
N°	Descriptif		pour contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
			VLEP-8h	VLCT-15 min	
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA 19 NIOSH 1015 BIA 6978 INRS-MétoPol 29	1B	1B	1A
2	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	ISO 16200-2 HSE MDHS 88	3		
3	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-2 HSE MDHS 80	3		
4	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-1 HSE MDHS 72	3		

Les figures suivantes (Figure 13 et Figure 14) représentent le domaine de validité et limite de quantification de la méthode 1 au regard des VLEP-8h et VLCT-15 min établies dans la directive européenne 2017/164. Seules les données des protocoles NIOSH 1015, OSHA 19, BIA 6978 ont été représentées car les autres protocoles ne fournissent pas de données spécifiques au chlorure de vinylidène. C'est aussi le cas pour les méthodes 2 à 4.

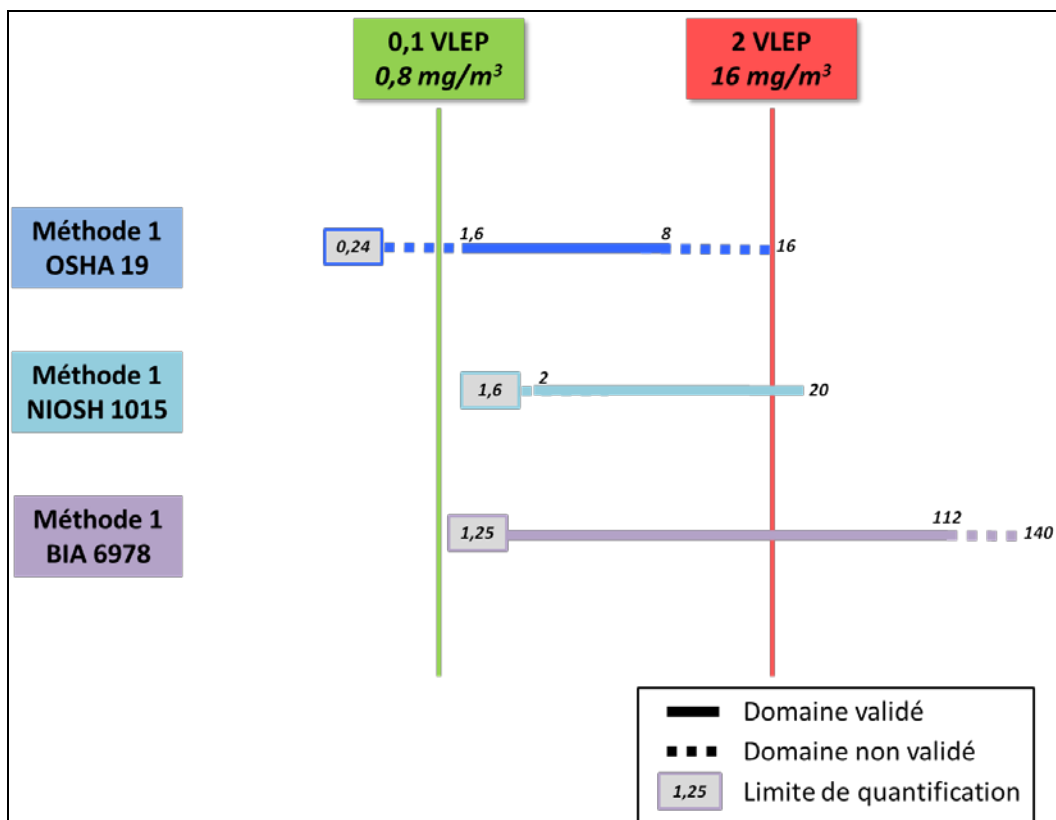


Figure 13 : Chlorure de vinylidène - Domaine de validité et limite de quantification de la méthode 1 comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h établie dans la directive européenne 2017/164

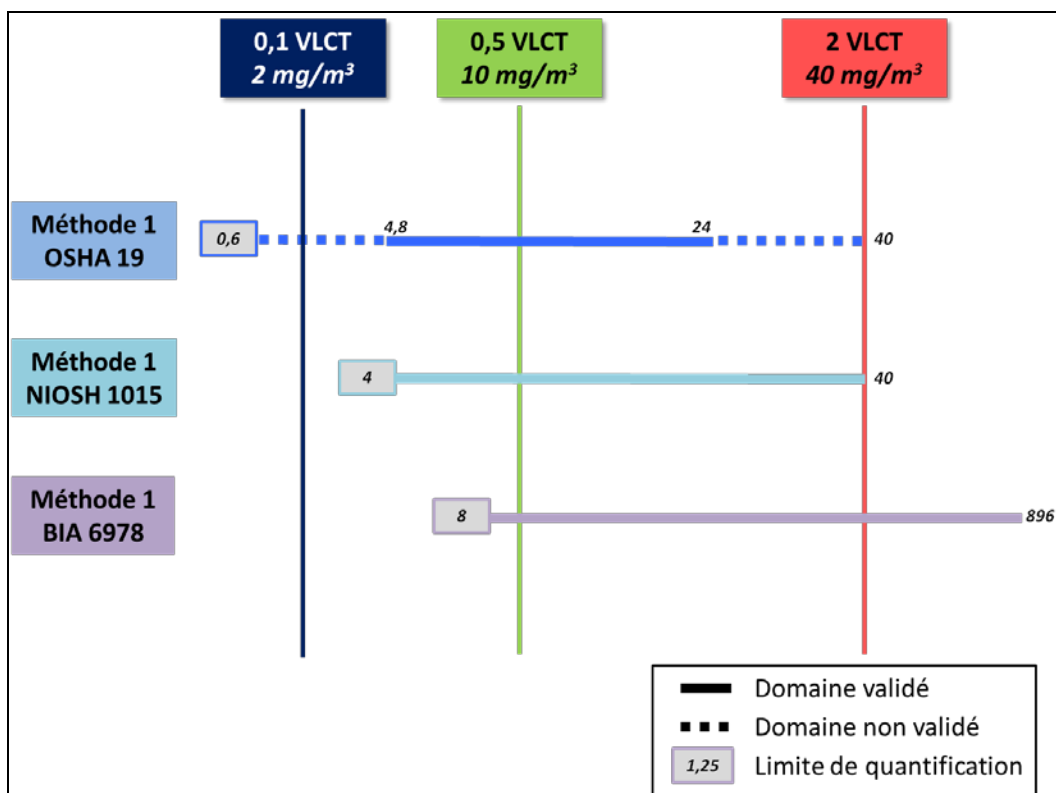


Figure 14 : Chlorure de vinylidène - Domaine de validité et limite de quantification de la méthode 1 comparés au domaine 0,1 à 2 fois et 0,5 à 2 fois la VLCT-15 min établie dans la directive européenne 2017/164

7.3.2.1 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1A ou 1B

Aucune méthode n'a été classée en catégorie 1A.

Une méthode a été classée en catégorie 1B. La méthode n°1 repose sur un prélèvement par pompage sur un support adsorbant, une désorption au solvant et une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID) ou à un spectromètre de masse (GC/MS).

Méthode n° 1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant charbon actif, désorption par solvant CS₂ et analyse GC/FID

Cette méthode regroupe les protocoles MDHS 96 du HSE (2000), repris dans la norme NF ISO 16200-1 (2001), NIOSH 1015 (1994), OSHA 19 (1980) et BIA 6978 (1994). Le protocole INRS MétroPol 29 (2009), décrivant la mesure des dérivés halogénés des hydrocarbures aliphatiques, est également apparenté à cette méthode. Mais ce dernier ne traite pas spécifiquement du 1,1-dichloroéthène. Le protocole MDHS 96 est générique à l'ensemble des composés organiques volatils. Pour des données spécifiques au 1,1-dichloroéthène, il renvoie au protocole plus ancien MDHS 28 qui n'est plus disponible car remplacé par le MDHS 96. De la même façon, la norme NF ISO 16200-1 renvoie à l'ancien protocole MDHS 28 ou au protocole NIOSH 1015.

Cette méthode consiste à prélever l'air par pompage au travers d'un tube de charbon actif standard (TCAN, type NIOSH 100/50 mg) ou non standard (TCA, type Dräger B 300/700 mg, protocole BIA 6978). Le 1,1-dichloroéthène adsorbé est désorbé par extraction au solvant CS₂. L'extrait peut ensuite être analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID) ou à un spectromètre de masse (GC/MS).

Le débit de prélèvement doit être compris entre 0,01 et 0,2 L.min⁻¹ pour un volume de prélèvement de 2,5 à 7 L (TCAN) ou entre 0,07 et 0,3 L.min⁻¹ pour un volume de prélèvement maximum de 32 L (TCA). Pour pouvoir se comparer à la VLEP-8h, un faible débit est préférable et inversement pour pouvoir se comparer à la VLCT-15min.

La désorption utilise 1 mL de CS₂ (TCAN) ou 10 mL de CS₂ (TCA).

Spécificité de la méthode :

La méthode permet de mesurer le 1,1-dichloroéthène parmi d'autres composés organiques volatils. Il convient de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre le 1,1-dichloroéthène et le solvant d'extraction CS₂.

Sélectivité / interférences :

Tout composé organique volatil ayant un temps de rétention voisin du 1,1-dichloroéthène peut devenir une interférence. Le choix d'une colonne et de conditions chromatographiques adaptées permet de s'en affranchir.

Influence des conditions environnementales : Influence de l'humidité sur la capacité de piégeage.

Le volume de claquage à 87 % d'humidité relative est 10 fois plus faible que celui déterminé à 10 % (NIOSH). Une forte concentration de 1,1-dichloroéthène peut également affecter la capacité de piégeage.

Conservation des échantillons :

7 jours à 25 °C ou 21 jours à 5 °C (NIOSH). Le taux de récupération est supérieur à 90 % sur 15 jours à température ambiante ou réfrigérée (OSHA). Pour le BIA, la durée maximale de conservation des échantillons est de 14 jours sans précisions de température.

Efficacité de désorption :

Entre 91 % et 99 % pour des quantités sur tube variables entre 0,6 et 24 µg (correspondant à 0,2 – 8 mg.m⁻³ pour 3 L, déterminés par dopage liquide, OSHA). L'efficacité de désorption est de 80 % pour 7 µg sur tube (10 mg.m⁻³ en humidité relative élevée, NIOSH). Elle est de 90 % ± 5 % sur tube TCA sans autres précisions (BIA).

Linéarité du détecteur :

La linéarité est vérifiée entre 4,8 et 24 µg de 1,1-dichloroéthène sur tube (OSHA).

Capacité de piégeage/volume de claquage :

- Capacité de piégeage de 41 µg (déterminée à 4 mg.m⁻³ et 80 % d'humidité relative à 0,2 L.min⁻¹) et volume de claquage de 9,1 L dans les mêmes conditions (OSHA). Le claquage intervient après 45 minutes dans ces conditions.
- Volume de claquage de 7,3 L et capacité de piégeage de 73 µg à 10 mg.m⁻³, humidité relative élevée et un débit de 0,2 L.min⁻¹ (NIOSH). Le claquage apparaît après 36 minutes dans ces conditions.
- 32 L max sur 8 heures et de 40 L sur 2 h sans précisions (BIA).

Compte tenu du volume de claquage sur un tube TCAN, il apparaît nécessaire de préconiser un débit très faible pour pouvoir se comparer à une VLEP-8 h. En prenant un volume de sécurité de 6 L, un débit de prélèvement de 12,5 mL.min⁻¹ est envisageable. En adoptant un volume recommandé minimum de 2,5 L, un débit de prélèvement 5,2 mL.min⁻¹ serait nécessaire. De l'avis général des experts du GT Métrologie, ce débit très faible reste toutefois difficile à maîtriser en pratique. Le GT estime en effet qu'en dessous de 10 mL.min⁻¹, le prélèvement est plus délicat et les moyens de vérification du débit ne conviennent pas. Dans ces conditions, seuls deux prélèvements successifs de 4 heures permettent de couvrir le domaine de concentration de 0,1 à 2 VLEP-8h.

Limite de détection : 0,6 µg (LD méthode soit 0,2 mg.m⁻³ pour 3 L, OSHA).

7 µg (LD méthode soit 1 mg.m⁻³ pour 7 L, NIOSH).

Limite de quantification : 0,6 µg (LQ méthode soit 0,2 mg.m⁻³ pour 3 L, OSHA) : limite associée à un taux de récupération >75 % et une précision meilleure que ± 25 %.

10 µg (soit 1,4 mg.m⁻³ pour 7 L, NIOSH)

40 µg soit 1 mg.m⁻³ pour 40 L (TCA, BIA).

Domaines de validation : 1,6 – 8 mg.m⁻³ (4,8 – 24 µg sur tube), OSHA

2 – 20 mg.m⁻³ (10 – 100 µg sur tube), NIOSH

1 – 112 mg.m⁻³ (40 – 4480 µg sur tube), BIA

Incertitudes : Coefficient de variation global de 4,2 % (5,4 % à 1 mg.m⁻³ et 4 % à 17,5 mg.m⁻³, BIA)

Précision globale de ± 15,3 % (échantillonnage, conservation, rendement),
Précision analytique donnée par un coefficient de variation global de 3,2 % (5,4 % à 1,6 mg.m⁻³ et 0,7 % à 8 mg.m⁻³, OSHA).

Incertitude ± 18,6 % (7,6 – 10 mg.m⁻³, 10% à 95% HR), coefficient de variation analytique de 4,8 % (12 à 85 µg par tube) NIOSH.

Domaine de mesure accessible :

- OSHA : 0,6 – 41 μg (LQ à capacité de piégeage)
 - 0,1 – 6,8 mg.m^{-3} @ 6 L et 12,5 mL.min^{-1} sur 8 heures (ne couvre pas 2 VLEP-8h)
 - 0,25 – 16,7 mg.m^{-3} @ 2,4 L et 10 mL.min^{-1} sur 4 heures (couvre 0,1 et 2 VLEP-8h en deux prélèvements successifs)
 - 0,6 – 40 mg.m^{-3} @ 1 L et 4 L.h^{-1} sur 15 min (couvre 0,1 et 2 VLCT-15min)
- NIOSH : 10 – 100 μg
 - 1,6 – 16 mg.m^{-3} @ 6,25 L et 13 mL.min^{-1} sur 8 h (ne couvre pas 0,1 VLEP-8h)
 - 4 – 40 mg.m^{-3} @ 2,5 L et 0,17 L.min^{-1} sur 15 min (couvre 0,5 et 2 VLCT-15min)
- BIA : 40 – 4480 μg
 - 1,25 – 140 mg.m^{-3} @ 32 L et 4 L.h^{-1} sur 8 heures (ne couvre pas 0,1 VLEP-8h)
 - 8 – 896 mg.m^{-3} @ 5 L et 20 L.h^{-1} sur 15 min (couvre 0,5 et 2 VLCT-15min)

Classement de la méthode au regard de la VLEP-8h

Dans une première approche, cette méthode serait classée en catégorie 3 en raison d'un domaine de validation inadapté pour se comparer à la VLEP-8h. Afin d'adapter ce domaine, les experts du GT Métrologie s'accordent pour préconiser la réalisation de deux prélèvements successifs de 4 heures à un débit plus faible que celui recommandé. Le débit minimal de 10 mL.min^{-1} est proposé. Le GT estime en effet qu'en dessous de 10 mL.min^{-1} , le prélèvement est plus délicat et les moyens de vérification du débit ne conviennent pas. D'après la méthode d'évaluation, cette méthode serait considérée comme adaptable relevant de la catégorie 2. Les experts du GT Métrologie proposent un classement en catégorie 1B sur la base des données de capacité de piégeage qui a été établie dans les conditions les plus défavorables (débit de 200 mL.min^{-1}).

La méthode est donc considérée comme partiellement adaptée et classée en catégorie 1B pour une comparaison à la VLEP-8h dans les conditions du protocole OSHA.

Classement de la méthode au regard de la VLCT – 15 min

Les recommandations des 3 protocoles permettent de couvrir le domaine de mesure de 0,5 à 2 fois la VLCT-15min. Dans les conditions du protocole OSHA et en diminuant raisonnablement le débit de prélèvement recommandé à 4 L.h^{-1} (soit 66,7 mL.min^{-1}), la méthode permet de couvrir le domaine de mesure de 0,1 à 2 VLCT-15min.

La méthode est donc considérée comme adaptée et classée en catégorie 1A pour le suivi des expositions court-terme et en catégorie 1B pour le contrôle technique de la VLCT-15min dans les conditions du protocole OSHA.

7.3.2.2 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

Aucune méthode n'a été classée en catégorie 2.

7.3.2.3 Explication de la classification des méthodes en catégorie 3

Trois méthodes ont été classées en catégorie 3 :

- Méthode n°2 : Prélèvement passif sur support adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID ;
- Méthode n°3 : Prélèvement passif sur support adsorbant, désorption thermique, analyse par GC/FID ;
- Méthode n°4 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse par GC/FID.

7.3.2.3.1 Méthode n° 2 : Prélèvement passif sur tube ou badge charbon actif, désorption par solvant CS₂ et analyse GC/FID

Cette méthode est décrite dans le protocole MDHS 88 du HSE (1997) et reprise dans la norme NF EN ISO 16200-2 (2003). Cette méthode est appropriée pour la mesure de la plupart des composés organiques volatils dans l'air dans une gamme de concentration allant de 1 à 1000 mg.m⁻³ pour une durée d'exposition variable de 30 minutes à 8 heures selon la capacité de piégeage de l'adsorbant utilisé.

Le débit d'échantillonnage du chlorure de vinylidène est renseigné par les fabricants suivant le support utilisé :

- Tube Dräger ORSA-5 (charbon actif) : 6,89 mL.min⁻¹ (niveau de validation C)
- Badge 3M 3500/20 (charbon actif) : 35,1 mL.min⁻¹ (niveau de validation C)
- Badge SKC 575-001 (charbon actif) : 12,3 mL.min⁻¹ (validation partielle B)
- Badge AT 541 (charbon actif) : 7,61 mL.min⁻¹ (validation partielle B)

Les documents décrivant cette méthode renvoient au site du fabricant pour obtenir des informations plus précises. Quelques informations spécifiques au chlorure de vinylidène sont ainsi disséminées dans différentes notes techniques disponibles sur le site des fabricants. Ces notes ne sont toutefois pas toujours disponibles. Ainsi, un rendement de désorption est donné par certains fabricants : 95,2 % (SKC-575-001) et 100% (3M 3500/20), tout comme une capacité de piégeage de 4 mg (3M 3500/20). Néanmoins, l'absence de données sur la rétrodiffusion, la limite de quantification permettant de bien définir le domaine de mesure et sur l'incertitude, conduisent le groupe à classer cette méthode en catégorie 3.

La méthode est classée en catégorie 3 en raison de l'absence de données de validation spécifiques au chlorure de vinylidène (limite de quantification, rétrodiffusion et données d'incertitudes).

7.3.2.3.2 Méthode n° 3 : Prélèvement passif sur support adsorbant Spherocarb, désorption thermique et analyse GC/FID

Cette méthode est décrite dans le protocole MDHS 80 du HSE (1995) et reprise dans la norme NF EN ISO 16017-2 (2003). Cette méthode est appropriée pour la mesure de la plupart des composés organiques volatils dans l'air dans une gamme de concentration allant de 1 à 1000 mg.m⁻³ pour une durée d'exposition variable de 30 minutes à 8 heures selon la capacité de piégeage de l'adsorbant utilisé (MDHS 80). La norme NF EN ISO 16017-2 spécifie quant à elle une gamme de concentration allant de 0,002 à 100 mg.m⁻³ pour une durée d'exposition de 8 heures.

Un débit d'échantillonnage de 0,63 mL.min⁻¹ est donnée pour le chlorure de vinylidène sur tube Perkin Elmer rempli d'un adsorbant Spherocarb sur une durée d'exposition entre 4 et 8 heures (donnée validée partiellement selon l'EN 482, niveau B). Le respect d'une plage de validation conforme à 0,1 x VLEP-8h (0,8 mg.m⁻³) – 2 x VLEP-8h (16 mg.m⁻³) conduirait à pouvoir analyser une quantité de chlorure de vinyle comprise entre 0,2 et 4,8 µg sur tube qui semble envisageable.

Néanmoins, l'absence de données spécifiques au chlorure de vinylidène telles que : gamme de concentration validée, limite de quantification, rétrodiffusion, rendement de désorption, conservation de l'échantillon et données d'incertitudes, conduisent le groupe à classer la méthode en catégorie 3.

La méthode est classée en catégorie 3 en raison de l'absence de données de validation spécifiques au chlorure de vinylidène (gamme de concentration validée, limite de quantification, rétrodiffusion, rendement de désorption, conservation de l'échantillon et données d'incertitudes).

7.3.2.3.3 Méthode n° 4 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, extraction par désorption thermique et analyse GC/FID

Cette méthode est décrite dans le protocole MDHS 72 du HSE (1993) et reprise dans la norme NF EN ISO 16017-1 (2001). Cette méthode est appropriée pour la mesure de la plupart des composés organiques volatils dans l'air dans une gamme de concentration allant de 0,2 à 100 mg.m⁻³ pour un échantillon de 2,5 litres d'air selon la capacité de piégeage de l'adsorbant utilisé. Quelques spécifications pour la mesure des hydrocarbures chlorés y sont détaillées, mais aucune donnée spécifique au chlorure de vinylidène n'est présentée.

La méthode est classée en catégorie 3 en raison de l'absence de données de validation spécifiques au chlorure de vinylidène.

7.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Deux méthodes, les méthodes n°3 et n°4, sont communes à la mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur qui sont décrites notamment dans les normes NF ISO 16017 (Parties 1 et 2). La méthode n°4 reposant sur un prélèvement actif est par ailleurs documentée pour la mesure dans l'air intérieur ou l'air extérieur par 3 protocoles (NF ISO 16000-6, EPA TO 1 et TO 17). Aucune donnée spécifique pour le 1,1-dichloroéthylène n'est fournie dans ces protocoles.

La méthode n°5, déclinée dans le protocole EPA TO 15, est proposée pour la mesure de la plupart des composés organiques volatils dans l'air comportant de 2 à 10 atomes de carbone dans une gamme de concentration adaptée aux concentrations rencontrées dans l'air ambiant (typiquement moins de 25 ppbv et pour une majorité d'espèces moins de 10 ppbv). Des indications en termes de paramètres analytiques sont données ainsi que des éléments de performances analytiques (limite de détection, précision, biais) mais aucune information spécifique au 1,1-dichloroéthylène n'est aussi disponible.

7.4 Conclusions et recommandations

Concernant la mesure du chlorure de vinylidène dans l'air des lieux de travail, quatre méthodes ont été recensées:

- Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID
- Méthode n°2 : Prélèvement passif sur support adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID
- Méthode n°3 : Prélèvement passif sur support adsorbant, désorption thermique, analyse par GC/FID,

- Méthode n°4 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse par GC/FID

La méthode n°1, décrite dans 6 protocoles, a été classée par le groupe en **catégorie 1B** pour la comparaison à la VLEP-8h à partir des données du protocole OSHA 19 : la méthode est basée sur un prélèvement actif sur tube charbon actif de type NIOSH 100/50 désorption au disulfure de carbone, analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme. Le volume de claquage très petit impose de réaliser deux prélèvements successifs de 4 heures et de diminuer le débit à 10 mL.min⁻¹ pour se comparer à la VLEP-8h.

En adaptant les débits, la même méthode permet de se comparer à la VLCT-15min dans la gamme 0,1 à 2 VLCT-15min. La méthode fait appel à des techniques et des matériels courants dans les laboratoires concernés. La méthode est classée en catégorie 1A pour le suivi des expositions court-terme et en catégorie 1B pour le contrôle technique de la VLCT-15min dans les conditions du protocole OSHA.

Le groupe a classé en **catégorie 3** les méthodes n°2, n°3, n°4 correspondant à :

- des moniteurs portables pour la mesure directe ainsi que les tubes à réactif colorimétrique du fait de l'absence de sélectivité de ces matériels,
- des méthodes passives reposant sur le principe de la diffusion du fait de l'absence de données de validation spécifiques au 1,1-dichloroéthène,
- des méthodes faisant appel à un prélèvement actif sur charbon actif suivi d'une désorption thermique du fait de l'absence de données de validation spécifiques au 1,1-dichloroéthène.

Le groupe de travail recommande donc pour le suivi des VLEP-8h et VLCT-15min (contrôle technique ou suivi des expositions courtes terme) la mise en œuvre de la méthode n°1.

Tableau 54 : Méthode recommandée pour la mesure du chlorure de vinylidène dans l'air des lieux de travail

N°	Méthodes	Protocoles	VLEP-8h	VLCT-15min	
				Contrôle technique réglementaire	Suivi expo court-terme
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA 19	1B	1B	1A

7.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes de mesure : avril 2015

Anses (2016) Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur. Rapport du groupe de travail « Métrologie ». Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

BIA 6978 : BIA 6978 Stand Lfg.13 - IX/1994 – 1,1-Dichlorethen (<http://www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/did/00697800/sg/09/inhalt.html>, accédé le 03/04/2015)

EPA (1984) TO 1 Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air using Tenax® adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-1.pdf>, accédé le 03/04/2015)

EPA (1999) TO 14A : Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography. (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-14ar.pdf>, accédé le 03/04/2015)

EPA (1999) TO 15 : Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS). (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-15r.pdf>, accédé le 03/04/2015)

EPA (1999) TO 17 : Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-17r.pdf>, accédé le 03/04/2015)

HSE MDHS 72 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 72 - Volatile organic compounds in air. Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography – March 1993

(<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs72.pdf> accédé le 15/04/2015)

HSE MDHS 80 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 80 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using diffusive solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography – August 1995

(<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs80.pdf>, accédé le 03/04/2015)

HSE MDHS 88 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 88 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using diffusive samplers, solvent desorption and gas chromatography – December 1997

(<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs88.pdf>, accédé le 03/04/2015)

HSE MDHS 96 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 96 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography – March 2000

(<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf>, accédé le 03/04/2015)

INERIS (2005) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. 1,1 DICHLOROETHYLENE. INERIS-DRC-01-25590-01-DR 022.doc (version n°2 – 1^{er} mai 2005)

INRS MétroPol 29 : Dérivés Halogénés des Hydrocarbures aliphatiques. Fiche 029/V02.01 (31/01/2009) (<http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html>), absence de données spécifiques au chlorure de vinylidène.

INRS (2012) Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. Aide-mémoire technique. ED 984 07/2012

NF EN 482 +A1 Novembre 2015 : Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques

NF EN ISO 16017-1 : NF EN ISO 16017-1 Mars 2001 - Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire - Partie 1 : échantillonnage par pompage

NF EN ISO 16017-2 : NF EN ISO 16017-2 Octobre 2003 - Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire - Partie 2 : échantillonnage par diffusion.

NF ISO 16200-1 : NF ISO 16200-1 Décembre 2001 - Qualité de l'air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse - Partie 1 : méthode d'échantillonnage par pompage

NF ISO 16200-2 : ISO 16200-2 Juin 2000 - Qualité de l'air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse - Partie 2 : méthode d'échantillonnage par diffusion

NF X 43-267 : NF X 43-267 (mai 2014) Air des lieux de travail – Prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques – Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant

NIOSH 1015 : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94, Method 1015, issue 2 : Vinylidene chloride (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1015.pdf>, accédé le 03/04/2015)

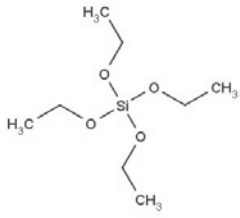
OSHA 19 : OSHA Sampling and analytical methods – Method n°19 : Vinylidene Chloride (1,1-Dichloroethene), April 1980, (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org019/org019.html>, accédé le 03/04/2015)

8 Orthosilicate de tétraéthyle

8.1 Informations générales

8.1.1 Identification de la substance

Tableau 55 : Identification de l'orthosilicate de tétraéthyle

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	orthosilicate de tétraéthyle	ECHA (http://echa.europa.eu/information-on-chemicals , consulté le 06/04/16) HSDB (http://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm consulté le 27/08/15)
Synonymes :	silicate d'éthyle Ethyl silicate, SILICIC ACID (H4SiO4), TETRAETHYL ESTER; Tetraethoxysilane; Tetraethyl Orthosilicate; tetraethyl orthosilicate, TEOS; TETRAETHYL SILICATE Tetraethylsilikat	
N° CAS :	78-10-4	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	201-083-8	
Formule brute :	(C ₂ H ₅ O) ₄ Si.	
Formule développée :		
Famille chimique	Silicates	

8.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 56 : Propriétés physico-chimiques de l'orthosilicate de tétraéthyle

Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide incolore	HSDB (http://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm consulté le 06/04/16)
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) :	208,30	
Point d'ébullition (°C) :	168,8	
Point de fusion (°C) :	-82,5	
Densité vapeur (air=1)	7,22	
Densité relative (eau=1) :	0,933	
Tension de vapeur (Pa) :	133,3 (à 25°C)	
Solubilité (g.L ⁻¹) :	Décomposition lente par l'eau	
Point d'éclair (°C)	37 Coupelle fermée	
Limite inférieure/supérieure d'explosivité (LIE/LSE) (%)	1,3 et 23	
Principales impuretés	/	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa :	1 ppm = 8,66 mg.m ⁻³ 1 mg.m ⁻³ = 0,12ppm	

8.1.3 Réglementation

Classification et étiquetage : Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP :



Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (CLP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance est un liquide ou vapeur inflammable, peut causer des irritations oculaires graves, est dangereuse par inhalation et provoquer une irritation respiratoire (Cf. Tableau 57).

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

Cette substance fait l'objet de plusieurs dossiers d'enregistrement pour un tonnage total compris entre 1 000 et 10 000 tonnes par an.

(<http://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/14920>, consulté le 06/04/2016).

Tableau 57 : Classification et étiquetage de l'orthosilicate de tétraéthyle

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00	<p>Flam. Liq. 3 - Liquides inflammables, catégorie 3</p> <p>Eye Irrit. 2 - Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 2</p> <p>STOT SE 3 - Toxicité spécifique pour certains organes cibles – Exposition unique, catégorie 3 : Irritation des voies respiratoires</p> <p>Acute Tox. 4 - Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 4</p>	<p>H226 - Liquide et vapeurs inflammables</p> <p>H319 - Provoque une sévère irritation des yeux</p> <p>H335 Peut irriter les voies respiratoires</p> <p>H332 - Nocif par inhalation*</p>	Attention	 

(<http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/124396>, consulté le 06/04/2016.)

8.1.4 Utilisations professionnelles

Production / Distribution / Importation

La production de l'orthosilicate de tétraéthyle repose sur la réaction de l'éthanol et le tétrachlorure de silicium (Base de données HSDB : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~cHKKJc:1>, consulté le 06/04/2016).

Usages / Secteurs d'activités

L'orthosilicate de tétraéthyle substance est utilisé en tant qu'intermédiaire de synthèse dans l'industrie chimique pour produire des colles et mastics, produits de revêtement, enduits, produits de traitement de surface, produits anti-gel, polymères et produits chimiques de laboratoire.

Il s'agit plus particulièrement des secteurs des produits de construction, produits chimiques, plastiques et équipements électrique, électronique, automobiles ou machinerie.

8.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

8.2.1 VLEP françaises

L'orthosilicate de tétraéthyle dispose d'une valeur limite indicative non réglementaire (circulaire du Ministère chargé du travail du 13 mai 1987) :

- VLEP-8h = 85 mg.m⁻³
- VLCT-15min = non établie
- Valeur plafond = non établie
- Mention peau : non retenue

8.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 44 mg.m⁻³
- VLCT-15min = non établie

8.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

8.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Le Tableau 58 présente les méthodes et les protocoles de mesure associés de la concentration de la substance dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur recensés.

Le Tableau 59 présente le principe détaillé des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

Tableau 58 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'orthosilicate de tétraéthyle dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocole	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1	Prélèvement sur un support contenant un adsorbant solide désorption solvant Analyse par chromatographie gazeuse	NIOSH S264	/
		MétoPol 208	

Tableau 59 : Principe détaillé des méthodes de mesurage de l'orthosilicate de tétraéthyle dans l'air des lieux de travail

Méthodes					référence protocoles
N°	Type de prélèvement	support	Désorption	Analyse	
1	Prélèvement actif support contenant un adsorbant solide	tube XAD2 (100/50 mg)	désorption solvant (CS ₂)	Analyse par chromatographie gazeuse – détection à ionisation de flamme (GC – FID)	NIOSH S264
		tube XAD2 (130/60 mg)			MétroPol M208

L'orthosilicate de tétraéthyle relevant du programme de travail VLEP seules les méthodes air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 8.3.2.

Aucune méthode de mesure de la substance dans l'air intérieur n'a été recensée.

8.3.2 Evaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164.

Exigences : Compte tenu de la VLEP proposée, les méthodes doivent être validées sur l' intervalle de concentration suivant :

- 0,1 à 2*VLEP-8h = 4,4 - 88 mg.m⁻³ pour le suivi de la VLEP-8h

Le tableau suivant présente le classement de la méthode recensée et évaluée pour l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 60 : Classement des méthodes de mesure de l'orthosilicate de tétraéthyle dans l'air des lieux de travail

Méthodes		référence protocoles	Evaluation
N°	Descriptif		pour contrôle technique réglementaire
			VLEP-8h
1	Prélèvement sur un support contenant un adsorbant solide désorption solvant Analyse par chromatographie gazeuse	NIOSH S264 MétroPol M208	1B

La figure suivante représente le domaine de validité et limite de quantification de la méthode 1 au regard de la VLEP-8h fixée dans la directive européenne.

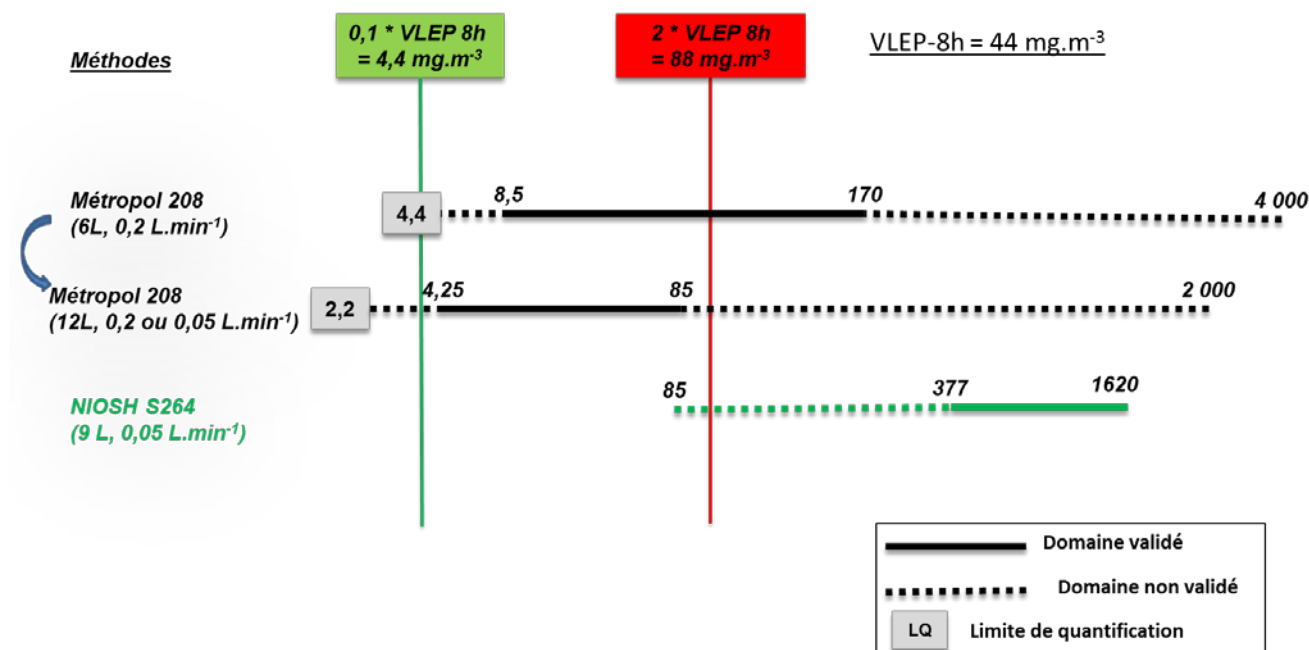


Figure 15 : Orthosilicate de tétraéthyle - Domaine de validité et limites de quantification de la méthode comparée au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

8.3.2.1 Evaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1A ou 1B

La méthode recensée a été classée en catégorie 1B. Elle repose sur un prélèvement en mode actif au travers d'un tube en verre de diamètre intérieur de 4 mm et contenant 2 plages adsorbantes de résine XAD2. Le support après prélèvement est désorbé par extraction au solvant (CS₂) et analysé par chromatographie en phase gazeuse et détection par ionisation de flamme. Les paramètres analytiques des 2 protocoles indiquent l'utilisation d'une colonne apolaire chauffée à 100 °C. Quelques différences existent au niveau de la température de l'injecteur (220 °C pour le protocole INRS contre 225 °C pour le protocole NIOSH) et du détecteur (200 °C pour le protocole INRS contre 250 °C pour le protocole NIOSH). La nature du support de prélèvement est identique dans les deux protocoles mais diffère sur la quantité de résine dans chacune des deux sections : 130/60 mg (INRS M208) et 100/50 mg (NIOSH S264). Le débit recommandé est également variable en fonction du dispositif de prélèvement recommandé par le protocole : 50 à 200 mL.min⁻¹ (1 à 4h de prélèvement) et donc de même pour les volumes recommandés : 12L (INRS M208), 9L (NIOSH S264).

Les données de validation du protocole INRS M208 ont été obtenues par dopage en prenant en compte un prélèvement de 6 L d'air à 200 mL.min⁻¹.

Domaine de validation :

Les domaines de validation des deux protocoles sont respectivement :

- 8,5 à 170 mg.m⁻³ pour 6 L d'air (déterminé par dopage de 51 à 1020 µg déposés sur le tube) (INRS M208). En prenant en compte le volume de 12 L recommandé dans le protocole (correspondant à un prélèvement de 1h à 200 mL.min⁻¹ ou 4h à 50 mL.min⁻¹), le domaine de validation est de 4,25 à 85 mg.m⁻³ et ne couvre pas tout à fait 2*VLEP-8h.
- 377 à 1620 mg.m⁻³ pour 9 L d'air, soit 3,4 – 14,6 mg sur tube. Le protocole précise que le domaine accessible est probable de 85 à 1700 mg.m⁻³ pour 9 L d'air et que la méthode permet de mesurer des quantités nettement inférieures sous réserve d'une efficacité de désorption adéquate (NIOSH S264). La gamme validée est nettement supérieure à la gamme 0,1 à 2 * VLEP-8h.

Limite de quantification :

La limite de détection analytique est de 8 ng pour un volume injecté de 1 µL, ce qui correspond, dans les conditions du protocole, à une limite de détection de 8 µg sur le tube (élué avec 1 mL) soit 1,3 mg.m⁻³ pour 6 L d'air prélevé.

La limite de quantification estimée à partir de la limite de détection (LQ=3,3 x LD) est de 26,4 µg sur le support, soit 4,4 mg.m⁻³ pour 6 L d'air prélevé (INRS M208), ce qui correspond à 0,1*VLEP-8h. En considérant le volume d'air recommandé de 12L la limite de quantification est de 2,2 mg.m⁻³ et donc inférieure à 0,1 * VLEP-8h.

Capacité de piégeage / volume de claquage :

La capacité de piégeage du tube de XAD2 mis en œuvre dans le protocole NIOSH a été déterminée en atmosphère contrôlée (Concentration en orthosilicate de tétraéthyle de 1640 mg.m⁻³, débit de prélèvement de 800 mL.min⁻¹). Dans ces conditions le claquage se produit à 18min, soit une capacité de 24 mg et un volume de claquage de 14,6 L.

Le protocole INRS MétroPol M208 ne mentionne pas d'étude sur la capacité de piégeage ou le volume de claquage. Toutefois, la nature du tube étant identique à celle du tube mis en œuvre dans le protocole NIOSH et la quantité de résine XAD2 étant légèrement supérieure à celle du tube utilisé dans le protocole NIOSH, il est possible de considérer que la capacité du tube utilisé dans le protocole INRS est *a minima* identique à celle du tube utilisé dans le protocole NIOSH, à savoir 24 mg.

Cette capacité permet de prélever 12 L d'air à une concentration en orthosilicate de tétraéthyle de 2000 mg.m⁻³, concentration nettement supérieure à 2*VLEP-8h.

Domaine de mesure accessible :

En considérant les données relatives au claquage disponibles dans le protocole NIOSH et transposable au protocole INRS M208 (même support), et en prenant le volume d'air de 12 L recommandé par le protocole INRS M208, le domaine accessible couvre 0,1 à 2*VLEP-8h.

- INRS M208 : 51 µg – 24 mg sur le support
 - 4,25 à 2000 mg.m⁻³ @ 12 L et 50 mL.min⁻¹ sur 4 h (couvre 0,1 et 2 VLEP-8h en deux prélèvements successifs)

Conservation des échantillons :

Après stockage 8 jours à 20°C, le taux de récupération a été évalué à 87,1 et 88,2% en moyenne sur les 2 niveaux testés (51 et 1020 µg soit 8,5 et 170 mg.m⁻³ pour 6 L prélevés) pour un CV = 0,4 à 0,7%. Le protocole MétroPol souligne ce problème de conservation de l'échantillon (taux de récupération inférieur à l'exigence de 90%). mais il considère qu'un rendement de 87,6% après conservation 8 jours à température ambiante (20°C) est acceptable pour cette méthode.

Le protocole NIOSH ne mentionne pas de données relatives à la conservation des échantillons.

Efficacité de désorption :

Le taux de récupération, déterminé par dopage liquide (51 et 1020 µg ce qui correspond à 8,5 et 170 mg.m⁻³ pour 6L d'air prélevé) est de 97,9 et 101,0 % (valeurs moyennes de K_D et CV = 1,4%) (INRS M208).

L'efficacité de piégeage apportée par le protocole NIOSH est de 98% (pour 9L d'air collecté à une concentration de 1700 mg.m⁻³). Le protocole mentionne également que l'efficacité de collecte peut dépendre du débit de prélèvement.

Linéarité du détecteur :

La linéarité du détecteur est vérifiée sur la gamme de 8,5 à 170 mg.m⁻³ dans le protocole INRS M208.

Interférences de la méthode :

Il est indiqué dans le protocole NIOSH qu'il n'y pas d'interférences liées à la vapeur d'eau, mais que la capacité de piégeage varie avec la concentration en analyte et en présence d'autres substances, sans précision particulière.

Conditions environnementales :

Le protocole NIOSH mentionne que le volume de claquage ne sera pas affecté par une humidité relative élevée. Compte tenu de la similitude du support ces observations sont applicables au protocole INRS M208.

Incertitude :

Le protocole INRS M208 ne mentionne pas de données d'incertitudes. Les seules données disponibles sont celles mentionnées par le protocole NIOSH qui indique un coefficient de variation global de 5,6 % établi dans le domaine 377 à 1620 mg.m⁻³ pour 9 L d'air prélevé.

La méthode est partiellement validée sur la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h. La réalisation de deux prélèvements successifs de 4 heures est préconisée pour couvrir le domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h. Les données de conservation sont proches de l'exigence de 90% avec un taux de récupération de 88% pour un essai à 8 jours à 20°C (INRS MétroPol M208). Ces données ont été jugées suffisantes par le groupe de travail, la conservation pouvant être optimisée sur une durée de 4 à 8 jours dans des conditions réfrigérées.

Des données d'incertitude sont disponibles (coefficients de variation), mais l'incertitude élargie n'a pas été déterminée. Ces données ont été déterminées sur une gamme de concentration nettement plus élevée que la gamme à considérer.

Cette méthode est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h recommandée.

8.3.2.2 Evaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

Aucune méthode n'a été classée en catégorie 2.

8.3.2.3 Explicitation de la classification des méthodes en catégorie 3

Aucune méthode n'a été classée en catégorie 3.

8.3.3 **Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur**

Aucune méthode de mesure de la substance dans l'air intérieur n'a été recensée.

8.4 Conclusions et recommandations

Concernant la mesure de l'orthosilicate de tétraéthyle dans l'air des lieux de travail, une seule méthode de mesure a été recensée et évaluée.

Cette méthode, documentée par deux protocoles complémentaires pour l'ensemble des données de validation, consiste à effectuer un prélèvement actif sur un tube XAD2. Le support après prélèvement est désorbé par extraction au solvant (CS₂) et analysé par chromatographie en phase gazeuse et détection par ionisation de flamme. Elle a été classée en catégorie 1B et est recommandée pour le suivi de la VLEP-8h. Elle nécessite de réaliser deux prélèvements successifs de 4h.

Le taux de récupération après conservation des échantillons sur 8 jours à température ambiante est légèrement inférieur à l'exigence de 90%. Toutefois, la conservation pourrait être optimisée sur une durée de 4 à 8 jours dans des conditions réfrigérées.

Le groupe recommande donc la méthode suivante :

Tableau 61 : Méthode recommandée pour la mesure de l'orthosilicate de tétraéthyle dans l'air des lieux de travail

	Méthode	Protocole	Catégorie
			contrôle technique réglementaire
			VLEP-8h
N° 1	Prélèvement sur un support contenant un adsorbant solide désorption solvant Analyse par chromatographie gazeuse	NIOSH S264 MétroPol 208	1B

8.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes de mesure : mai 2016

Anses (2016) Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur. Rapport du groupe de travail « Métrologie ». Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

NF EN 482 +A1 Novembre 2015 : Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques

INRS MétroPol 208 INRS MétroPol Silicate d'éthyle M-208, novembre 2015 (http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_208-1/FicheMetropol-METROPOL_208.pdf, accédé le 23/05/2016)

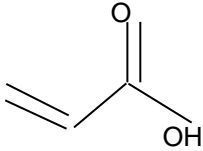
NIOSH S264 NIOSH Analytical Method, Ethyl Silicate, S264, (Set S), 27/02/76 (<http://www.cdc.gov/niosh/pdfs/s264.pdf>)

9 Acide acrylique

9.1 Informations générales

9.1.1 Identification de la substance

Tableau 62 : Identification de l'acide acrylique

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	Acide acrylique-	ECHA (https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.001.071 , consulté le 29/05/2017)
Synonymes :	Acide 2-propénoïque-Acide prop-2-énoïque	
N° CAS :	79-10-7	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	201-177-9	
Formule brute :	C ₃ H ₄ O ₂	
Formule développée :		
Famille chimique	Acides carboxyliques	

9.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 63 : Propriétés physico-chimiques de l'acide acrylique

Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide incolore	1
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) :	72,1	1
Point d'ébullition (°C) :	141	2
Point de fusion (°C) :	14	2
Densité du liquide	1,06 g/mL (20°C)	2
Tension de vapeur (hPa) :	3,8 (20°C)	2
Solubilité dans l'eau:	miscible en toutes proportions	2
Facteur de conversion	1 ppm = 2,9 mg.m ⁻³ (T=25°C – P=1013 hPa)	1
Principales impuretés	Eau; acide propionique ; acide acétique ; dimères de l'acide acrylique (<0,3%)	2
Point éclair	48-55 °C	2
Température d'auto inflammation	395°C	2
1- Fiche toxicologique INRS FT 233 – édition 2005 (http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_233 , consulté en janvier 2016)		
2- EU RAR Acrylic Acid – 2002 (https://echa.europa.eu/documents/10162/05ecf0b5-6529-44e1-870f-5644a8f9cb19 , consulté en janvier 2016)		

9.1.3 Réglementation

Classification et étiquetage : Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP :





Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (CLP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance est un liquide inflammable, nocive en cas d'ingestion, nocive par voie cutanée, provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves et est très toxique pour les organismes aquatiques (Cf. Tableau 64).

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

L'acide acrylique est enregistré dans REACH et n'est soumis à aucune restriction.

Cette substance est produite ou importée dans l'Union Européenne à raison de 1 000 000 à 10 000 000 tonnes par an. [source : ECHA : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.001.071> consulté le 29/05/17]

Tableau 64 : Classification et étiquetage de l'acide acrylique

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes	Limites de concentration spécifiques, facteur M
CLP00	Flam liq.3 - Liquides inflammables catégorie 3 Acute tox. 4 - Toxicité aiguë par voie orale catégorie 4 Acute tox. 4 - Toxicité aiguë par voie cutanée, catégorie 4 Acute Tox. 4 - - Toxicité aiguë par inhalation, catégorie 4 Skin Corr. 1A - Corrosion/irritation cutanée, catégorie 1A Aquatic Acute 1 - Danger pour le milieu aquatique – danger aigu, catégorie 1	H226 – liquide et vapeurs inflammables H302 – nocif en cas d'ingestion H 312 – nocif par contact cutané H332 – nocif par inhalation H314 – provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves H400– Très toxique pour les organismes aquatiques	Danger	   	STOT SE 3 - Toxicité spécifique pour certains organes cibles – Exposition unique, catégorie 3 : irritation des voies respiratoires; H335- Peut irriter les voies respiratoires, C ≥ 1 %

[source : ECHA : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.001.071> consulté le 29/05/17]

9.1.4 Utilisations professionnelles

L'acide acrylique est un composé intermédiaire dans la fabrication industrielle des polymères et copolymères acryliques où il est d'abord transformé en ester acrylique (intermédiaire).

Il est utilisé comme composant dans la fabrication des peintures, colles, encres, verres organiques, produits dentaires et orthopédique (source : fiche toxicologique INRS FT 233, édition 2005).

La production annuelle EU est de 810000 tonnes environ et la consommation de 830000 tonnes (SCOEL, 2012)

9.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

9.2.1 VLEP françaises

L'acide acrylique dispose de valeurs limites indicatives non réglementaires (circulaire du Ministère chargé du travail du 21 août 1996) :

- VLEP-8 = 6 mg.m⁻³
- VLCT-15min = 30 mg.m⁻³

9.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 29 mg.m⁻³
- VLCT-15min = non retenue
- VLCT -1 min = 59 mg.m⁻³

9.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

9.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Le Tableau 65 présente les méthodes de mesure de la concentration en acide acrylique dans l'air des lieux de travail les protocoles associés recensés.

Le Tableau 66 présente le principe détaillé de ces méthodes.

Tableau 65 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'acide acrylique dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocole
N°	Descriptif	Air des lieux de travail
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant – désorption solvant – analyse par chromatographie ionique (avec colonne de suppression ou en exclusion d'ions)	NF- X 43 267
		INRS – MétroPol M-291
		INRS –MétroPol M-297
2	Prélèvement actif sur filtre imprégné – désorption solvant – analyse par chromatographie ionique avec colonne de suppression	INRS –MétroPol M-327
3	Prélèvement actif sur tube adsorbant – désorption solvant – analyse par HPLC/UV	OSHA 28
		OSHA PV2005
4	Prélèvement actif sur tube adsorbant – désorption solvant – analyse par électrophorèse capillaire	INRS –MétroPol M-303

Tableau 66 : Principe détaillé des méthodes de mesurage de l'acide acrylique dans l'air des lieux de travail

Méthodes					Protocoles
N°	Type de prélèvement	Support	Désorption	Analyse	
1	actif	Tube de florisil	milieu H ₂ O+ H ₂ SO ₄ ou Na ₂ CO ₃ +NaHCO ₃ ou éluant	chromatographie ionique (avec colonne de suppression ou en exclusion d'ions)	NF X 43267 INRS MétroPol M-291 (2016) INRS MétroPol M-297 (2016)
2		Filtre en fibres de quartz imprégné de NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃ +NaHCO ₃	chromatographie ionique avec colonne de suppression	INRS MétroPol M-327 (2016)
3		Tube de XAD8	Méthanol / eau	chromatographie en phase liquide (détecteur UV).	OSHA 28 (1981)
		anasorb 708	Méthanol		OSHA PV2005 (1996)
4		Tube de florisil	Eau	Électrophorèse capillaire	INRS MétroPol M-303 (2016)

La substance relevant du programme de travail VLEP, seules les méthodes air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 9.3.2.

Aucune méthode de mesure de l'acide acrylique dans l'air intérieur n'a été recensée.

Remarque préalable sur les méthodes de mesure pour le suivi de la VLCT-1min européenne :

Compte tenu de la durée de référence de la VLCT établie par la directive européenne 2017/164, à savoir 1 min, les méthodes de mesures les plus appropriées pour contrôler le respect de ce type de VLEP sont des méthodes de mesures en continu.

Aucune méthode de mesure en continu de l'acide acrylique n'a été recensée au niveau des organismes de référence.

Afin de compléter l'identification de méthode de mesure, une recherche des méthodes de mesure de l'acide acrylique dans la littérature a été réalisée. Différentes requêtes ont été testées sur SCOPUS le 7 février 2017 (Cf. Tableau 67). Ces requêtes n'ont pas permis d'identifier de méthodes de mesure en continu de l'acide acrylique.

En effet, après un premier tri sur titre et abstracts, seulement 14 articles abordaient la mesure de l'acide acrylique ou nécessitaient la lecture de l'article pour préciser l'objet de l'étude, et parmi ces 14 articles, aucun ne mettaient en œuvre une méthode de mesure en continu de l'acide acrylique (Cf. annexe 2.8).

Tableau 67 : Requêtes pour identifier une méthode de mesure en continu de l'acide acrylique

Requête	Résultats
(TITLE-ABS-KEY ("acrylic acid") AND TITLE-ABS-KEY (air) AND TITLE-ABS-KEY (sampling))	36
(TITLE-ABS-KEY ("acrylic acid") AND TITLE-ABS-KEY (air) AND TITLE-ABS-KEY (sampl*))	155
(TITLE-ABS-KEY ("acrylic acid") AND TITLE-ABS-KEY (air) AND TITLE-ABS-KEY (sampl*) AND TITLE-ABS-KEY (occupational OR workplace))	18
(TITLE-ABS-KEY ("acrylic acid") AND TITLE-ABS-KEY (air) AND TITLE-ABS-KEY (detect*))	79
(TITLE-ABS-KEY ("acrylic acid") AND TITLE-ABS-KEY (air) AND TITLE-ABS-KEY (detect*) AND TITLE-ABS-KEY (occupational OR workplace))	15
après suppression doublon	213
à voir	14

Aucun détecteur d'acide acrylique n'a été identifié auprès des fabricants (Draeger, MSA, ...) par une recherche via le moteur de recherche Google®.

Ainsi aucune méthode de mesure en continu de l'acide acrylique n'a été recensée.

9.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

Compte tenu du fait que 1) la VLEP-8 française actuelle non réglementaire est inférieure à la VLEP-8h établie par la directive européenne 2017/164, 2) il existe une VLCT-15min non réglementaire en France alors que la directive européenne n'en fixe pas mais établit une VLCT-1min, le ministère chargé du travail a été sollicité pour statuer sur le choix des VLEP à retenir pour pouvoir effectuer l'évaluation des méthodes de mesure.

L'évaluation des méthodes de mesure a alors été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164 et VLEP françaises actuelles.

Exigences : Compte tenu des VLEP retenues pour l'évaluation, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- 0,1 à 2*VLEP-8h Fr = 0,6 à 12 mg.m⁻³ pour le suivi de la VLEP-8h française
- 0,1 à 2*VLEP-8h Eu = 2,9 à 58 mg.m⁻³ pour le suivi de la VLEP-8h européenne
- 0,1 à 2* VLCT-15min = 3 à 60 mg.m⁻³ pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min française
- 0,5 à 2*VLCT-15min = 15 à 60 mg.m⁻³ pour le suivi des expositions court terme
- 0,1 à 2*VLCT-1min = 5,9 à 118 mg.m⁻³ pour le contrôle de la VLCT-1min

Le tableau suivant présente le classement des méthodes recensées et évaluées pour l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 68 : Classement des méthodes de mesure de l'acide acrylique dans l'air des lieux de travail

Méthodes		Protocoles	Évaluation				
			Contrôle technique réglementaire			Suivi des expo. court terme	Suivi VLCT-1 min Eu
N°	Descriptif		VLEP-8h Fr	VLEP-8h Eu	VLCT-15 min		
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant – désorption solvant – analyse par chromatographie ionique (avec colonne de suppression ou en exclusion d'ions)	NF X 43267 INRS MétroPol M-291 (2016) INRS MétroPol M-297 (2016)	3 (*)			3	
2	Prélèvement actif sur filtre imprégné – désorption solvant – analyse par chromatographie ionique avec colonne de suppression	INRS MétroPol M-327 (2016)	3(*)				
3	Prélèvement actif sur tube adsorbant – désorption solvant – analyse par HPLC/UV	Adsorbant : résine XAD-8	OSHA 28 (1981)				1B
		Adsorbant : Anasorb 708	OSHA PV2005 (1996)				3(*)
4	Prélèvement actif sur tube adsorbant – désorption solvant – analyse par électrophorèse capillaire	INRS MétroPol M-303 (2016)	3 (*)				

(*) classement en catégorie 3 en raison de l'absence de données de validation

Les figures ci-dessous présentent le domaine de mesure accessible avec la méthode n°3, ainsi que les limites de quantification au regard des VLEP-8h recommandées en France et européenne et de la VLCT -15 min française.

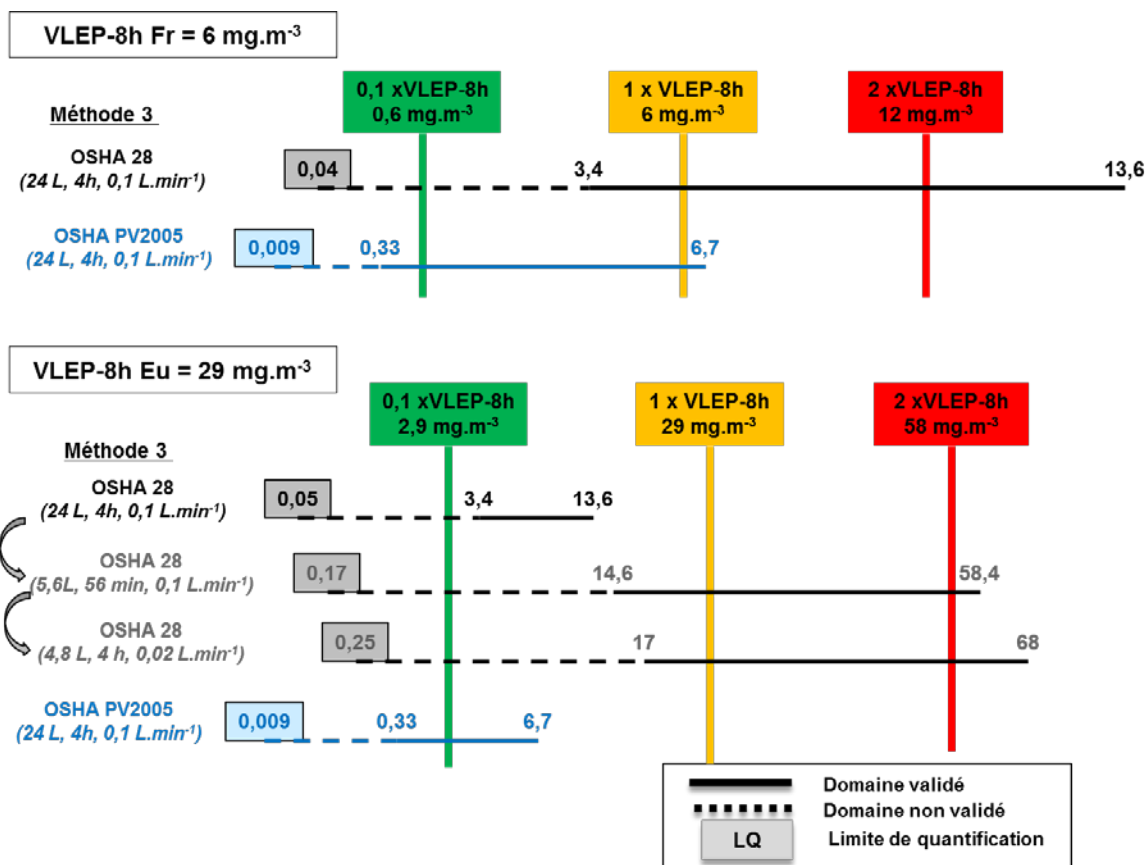


Figure 16 : Acide acrylique - Domaine de mesure accessible et limite de quantification de la méthode 3 au regard des VLEP-8h française (VLEP-8h Fr) et établie par la directive européenne n°2017/164 (VLEP-8h Eu)

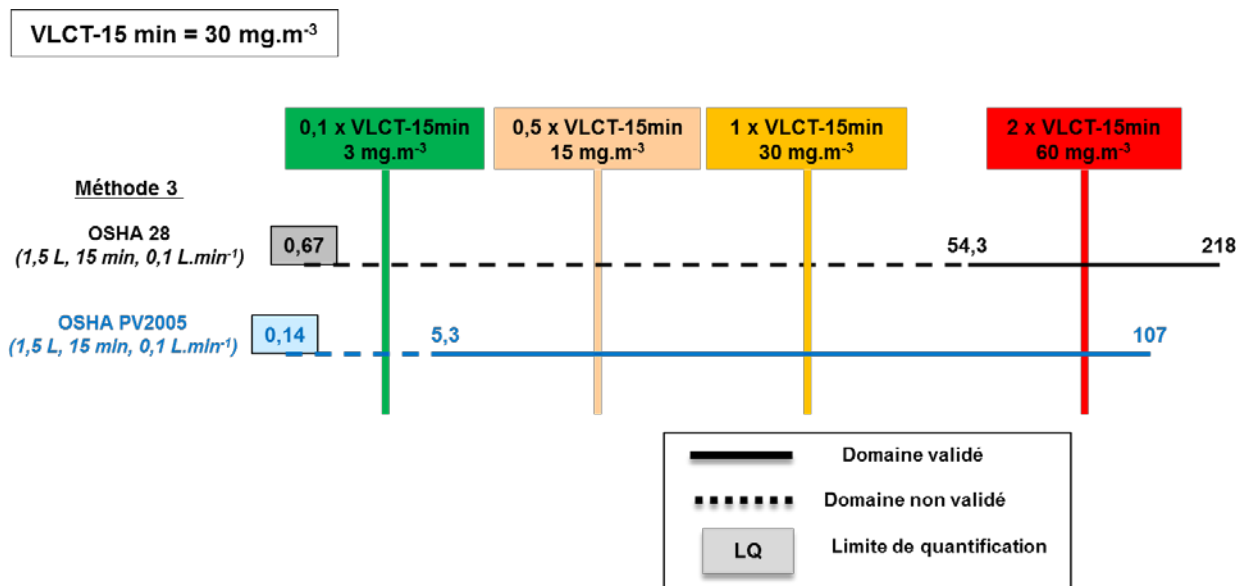


Figure 17 : Acide acrylique - Domaine de mesure accessible et limite de quantification de la méthode 3 au regard de la VLCT-15min française.

9.3.2.1 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1A ou 1B

Seule la méthode n°3 (prélèvement actif sur résine Amberlite XAD8 ou Anasorb 708 – désorption solvant – analyse par HPLC/UV) a été classée en catégorie 1B pour le contrôle technique des VLEP-8h française et européenne et de la VLCT-15min française ainsi que pour le suivi des expositions court-terme.

Caractéristiques du tube de prélèvement

La méthode consiste à prélever l'acide acrylique sur deux supports en série d'adsorbant de type résine amberlite XAD8 ou d'Anasorb 708, puis désorber avec un mélange méthanol-eau ou uniquement avec méthanol et enfin réaliser l'analyse par chromatographie en phase liquide avec détection UV/visible. Parmi les deux protocoles correspondant à cette méthode, les tubes adsorbants sont constitués de 100 mg de résine amberlite XAD8 (OSHA 28) ou d'Anasorb 708 (OSHA PV 2005).

Conditions de prélèvement

Chacun des protocoles recommande un débit de prélèvement de 0,1 L.min⁻¹ avec un volume de prélèvement de 24 L.

Domaine de validation :

La validation de la méthode permet de couvrir les domaines de concentrations suivants.

Tableau 6 : Domaine de validation des protocoles de la méthode 3 (acide acrylique)

Protocole	Volume recommandé	Domaine de concentration validé (mg.m ⁻³)	Fraction de la VLEP-8h française	Fraction de la VLEP-8h européenne
OSHA 28	24 L	3,4 - 13,6	0,57 - 2,3	0,11 - 0,47
OSHA PV 2005	24 L	0,33 - 6,7	0,055 - 1,1	0,011 - 0,23

Limite de détection

Les limites de détection sont égales à :

- 1 µg/support, soit 0,042 mg.m⁻³ (V=24 L) pour le protocole OSHA 28.
- 0,064 µg/support, soit 0,003 mg.m⁻³ (V=24 L) pour le protocole OSHA PV2005

Limite de quantification

Pour le protocole OSHA 28, la limite de quantification est mentionnée comme étant identique à la limite de détection, soit 0,042 mg.m⁻³ (V=24 L).

Pour le protocole OSHA PV 2005, la limite de quantification est égale à 0,21 µg/support, soit 0,009 mg.m⁻³ (V=24 L).

Efficacité de désorption

L'efficacité de désorption a été déterminée par dopage du tube adsorbant avec une solution d'acide acrylique. Les efficacités de désorption sont données dans le tableau suivant.

Tableau 6 : Efficacité de désorption des protocoles de la méthode 3 (acide acrylique)

Protocole	Quantité (µg)	Concentration (V=24 L) (mg.m ⁻³)	n	Efficacité de désorption (%)	Taux de variabilité (%)
OSHA 28	81,8	3,4	6	102	-
	163,5	6,8			
	327	13,6	4		
OSHA PV 2005	8	0,33	6	98,7	0,63%
	40	1,7			
	80	3,4			
	160	6,7			

Taux de récupération et conservation des échantillons

Le taux de récupération a été déterminé :

- dans le protocole OSHA 28 à un seul niveau de charge de 164 µg (N=36) par dopage du tube de XAD8 avec une solution dans le méthanol, balayage du tube par un volume d'air de 6 L d'air (RH=80%) soit une concentration de 27 mg.m⁻³. puis conservation à température ambiante et au froid jusqu'à 17 jours. Le taux de récupération, déterminé à des durées différentes de conservation (tous les 3 jours entre 0 et 17 jours) s'est révélé compris entre 83,8 et 99,4% pour une conservation à température ambiante et entre 91,5 et 98,1% pour une conservation au froid.
- dans le protocole OSHA PV2005. à un seul niveau de charge de 80 µg (N=12) par dopage du tube d'Anasorb 708 avec une solution dans le méthanol, balayage du tube par un volume d'air de 24 L (T= 22°C, RH=80%) soit une concentration de 3,3 mg.m⁻³. puis conservation à température ambiante et au froid jusqu'à 14 jours. Le taux de récupération déterminé à des durées de 7 et 14 jours a atteint en moyenne 99,7 % (milieu sec) ou 98,8% (milieu humide) pour une conservation à température ambiante et 99,5% (milieu sec) ou 99,1% (milieu humide) pour conservation au froid à -4°C.

Capacité de piégeage/ volume de claquage et conditions environnementales

Selon le protocole OSHA 28, pour une charge sur le support de XAD 8 de 327µg et balayage d'air humide (RH=80%) allant jusqu'à 48 L (soit pendant 8h à un débit de 0,1 L.min⁻¹) le taux de récupération atteint 102,6%. Avec de l'air sec, pour une charge de 654 µg sur le support et pour un volume de balayage atteignant 42 L, le taux de récupération est égal à 97%. Dans tous les cas étudiés, la présence d'acide acrylique n'a pas été mise en évidence sur le second tube mis en série.

Selon le protocole OSHA PV2005, pour une charge sur le support d'anasorb 708 de 160 µg d'acide acrylique et balayage d'air humide (RH=81%, T=21°C) de 24 L, le taux de récupération moyen atteint 98,9% sur la plage frontale du support, sans claquage sur le second support.

Ces résultats montrent que la capacité de piégeage, sur tube XAD8, serait égale à 327 µg d'acide acrylique/support, pour un volume prélevé d'air humide (RH=80%) de 48 L (soit 8h de prélèvement au débit de 0,1 L.min⁻¹). Cette capacité de piégeage pourrait atteindre 654 µg/support pour un volume prélevé d'air sec de 42L (soit 7h de prélèvement au débit de 0,1 L.min⁻¹)

La capacité de piégeage sur tube d'anasorb 708 n'est pas mentionnée de façon explicite dans le protocole.

Linéarité du détecteur

Le protocole OSHA 28 présente une courbe d'étalonnage linéaire, laquelle est établie à partir de 3 points respectivement à 20, 40 et 80 µg.mL⁻¹ préparés en milieu méthanol/eau. De plus, le protocole mentionne que, en pratique on prépare des solutions d'étalonnage d'acide acrylique comprises dans le domaine de 0,1 à 100 µg.mL⁻¹

Le protocole OSHA PV2005 présente une courbe d'étalonnage linéaire entre 0,2 et 2 µg.

Spécificité de la méthode

La spécificité analytique de la méthode dépend des conditions chromatographiques choisies (débit de l'éluant, colonne de séparation, longueur d'onde d'absorption...) lesquelles sont décrites dans chaque protocole OSHA.

Interférences

Selon le protocole OSHA 28, l'interférence analytique de certains composés, dont la structure est voisine de l'acide acrylique, a été évaluée.

Ainsi, l'acétaldéhyde, l'acrylamide, l'acide acétique, l'acroléine, l'acrylonitrile et l'acide méthacrylique, ne présentent pas d'interférences, car leur temps de rétention est très différent de celui de l'acide acrylique. En revanche, l'acide propanoïque, n'est que partiellement séparé de l'acide acrylique dans les conditions analytiques décrites, mais la séparation pourrait être efficace si l'élution se fait avec de l'eau acidifiée à l'acide phosphorique à 0,1%.

Des essais réalisés par dopage du support de XAD8 avec les composés précédents à l'exception de l'acide propanoïque et l'acide acétique, suivi d'un balayage d'air humide (RH=80%) pendant 1h au débit de 0,1 L.min⁻¹, ont montré que l'acétaldéhyde, l'acroléine et l'acrylonitrile ne sont pas adsorbés sur le support et l'acide méthacrylique et l'acrylamide sont adsorbés mais ne présentent aucune interférence au niveau analytique.

Le protocole OSHA PV2005 précise que la possibilité de co-adsorption d'autres composés sur le tube d'anasorb 708 n'est pas connue, mais que de manière générale la présence d'autres composés dans l'air diminue la capacité de piégeage de l'acide acrylique.

Domaine de mesure accessible

Le domaine de mesure accessible dépend de la limite de quantification de la méthode, de la capacité de piégeage et du volume d'air prélevé. Ainsi ont été pris en compte :

- Pour comparaison à la VLEP-8h (française ou européenne), un volume de 24 L soit 4h de prélèvement au débit de 0,1 L.min⁻¹.
- Pour comparaison à la VLCT-15 min recommandée en France, un volume de 1,5 L d'air, soit 15 min de prélèvement au débit de 0,1 L.min⁻¹.

Les domaines de mesure accessibles sont indiqués dans les tableaux suivants.

Tableau 69 : Domaine de mesure accessible de la méthode 3 pour une comparaison aux valeurs de VLEP-8H (française et européenne) (acide acrylique)

Protocole	Adsorbant	LQ ($\mu\text{g}/\text{support}$)	Charge maximale étudiée ($\mu\text{g}/\text{support}$)	Volume d'air (L)	Domaine accessible ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Fraction de la VLEP- 8h accessible	
						France	Europe
OSHA 28	XAD 8	1	327(*)	24	0,042 - 13,6	0,007- 2,3	0,0014 - 0,47
OSHA PV 2005	Anasorb 708	0,21	160(**)		0,009 - 6,7	0,0015- 1,11	0,0003 - 0,23

Tableau 70 : Domaine de mesure accessible de la méthode 3 pour une comparaison à la VLCT-15min française (acide acrylique)

Protocole	Adsorbant	LQ ($\mu\text{g}/\text{support}$)	Charge maximale étudiée ($\mu\text{g}/\text{support}$)	Volume d'air (L)	Domaine accessible ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Fraction de la VLCT-15 min française accessible
OSHA 28	XAD 8	1	327	1,5	0,67 - 218	0,02 - 7,3
OSHA PV 2005	Anasorb 708	0,21	160		0,14 - 107	0,005 - 3,6

Ainsi, la méthode permet de mesurer 0,1 à 2* VLCT-15 min française. La méthode permet également, avec le support en XAD-8, de couvrir le domaine 0,1 à 2* VLEP-8h française, mais ne permet pas, dans les conditions recommandées par le protocole OSHA 28 (24L à 0,1 L.min⁻¹), d'atteindre 2*VLEP-8h européenne.

Pour mesurer 2*VLEP-8h EU au débit de prélèvement recommandé (0,1 L.min⁻¹), sans dépasser la capacité de piégeage de 327 μg , la durée de prélèvement ne pourrait excéder 56 min. En réduisant le débit de prélèvement à une valeur de 20 mL.min⁻¹, il devrait être possible d'effectuer un prélèvement de 4h à 2*VLEP-8h EU sans dépasser la capacité de piégeage.

Incertitudes

Les données d'incertitudes se limitent pour le protocole OSHA 28 :

- A une estimation de la répétabilité analytique par injection de solutions d'acide acrylique de concentrations 20, 40 et 80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ dans la colonne chromatographique, ce qui correspond à des concentrations équivalentes (Volume final =5 mL et Vair=24 L) à 4,2 , 8,3 et 16,7 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. La répétabilité est égale 0,8% , 1,15% et 0,4% respectivement pour chacune des concentrations étudiées.
- A une estimation de la fidélité élargie (« precision overall procedure ») correspondant à la fidélité moyenne dans l'intervalle de confiance de 95% obtenue lors des tests de stockage à température ambiante (dopage du tube et balayage pendant 1h (V= 6 L), concentration équivalente = 6 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) et incluant une erreur liée à l'échantillonnage de $\pm 5\%$. Cette fidélité élargie est de $\pm 14\%$.

Aucune estimation de l'incertitude n'est donnée dans le protocole OSHA PV2005.

Ainsi, au regard des VLEP indicatives françaises, la méthode permettrait, avec un adsorbant XAD8, de couvrir le domaine compris de 0,1-2 VLEP-8h (0,6 -12 mg.m⁻³) pour un prélèvement de 8h et 0,1-2 VLCT-15min (3 – 60 mg.m⁻³) pour un prélèvement de 15 min. L'incertitude globale pourrait permettre de respecter les exigences de la norme EN 482. En revanche, l'utilisation de l'adsorbant Anasorb 708 recommandé par le protocole OSHA PV 2005 ne peut pas être recommandée en raison de l'absence de données d'incertitudes et d'information sur la capacité du support.

Dans ces conditions, la méthode est classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h française et de la VLCT-15 min française, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

Par contre, la méthode ne permet pas, dans les conditions préconisées par le protocole OSHA 28, d'atteindre 2 * la VLEP-8h établie dans la Directive européenne n°2017/164, à moins d'effectuer un prélèvement de 56 min. Toutefois, en abaissant le débit de prélèvement à 20 mL.min⁻¹, la méthode devrait permettre de prélever 4h à 2*VLEP-8h sans dépasser la capacité du support. Ainsi la méthode est également classée en catégorie 1B pour le suivi de la VLEP-8h européenne.

9.3.2.2 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

Aucune méthode de mesure de l'acide acrylique recensée n'a été classée en catégorie 2.

9.3.2.3 Explicitation de la classification des méthodes en catégorie 3

Trois méthodes ont été classées en catégorie 3 :

- **La méthode 1** qui consiste à effectuer un prélèvement par pompage sur un tube adsorbant de florisil, puis à analyser l'acide acrylique par chromatographie ionique sur une colonne à exclusion d'ions après désorption dans un mélange H₂O/H₂SO₄ ou avec une membrane de suppression après désorption dans une solution aqueuse NaHCO₃/Na₂CO₃ et dans chaque cas, un détecteur conductimétrique.

Cette méthode est décrite par 3 protocoles (INRS MétroPol M-291 et M-297, NF X 43-267) dont les données de validation sont partielles ou absentes, et ne permettent pas d'évaluer la méthode :

- Le protocole INRS MétroPol M-291 présente des données de validation partielles, mais ne mentionne ni la limite de quantification, ni la capacité de piégeage du support, ni l'incertitude de mesure.
 - Les protocoles INRS MétroPol M-297 et NF X 43-267 ne présentent aucune donnée de validation.
- **La méthode 2** qui consiste à effectuer un prélèvement par pompage sur un filtre imprégné d'un mélange NaHCO₃/Na₂CO₃ puis, après désorption du filtre dans le milieu d'imprégnation, à analyser l'acide acrylique par chromatographie ionique avec une membrane de suppression et un détecteur conductimétrique. Cette méthode est décrite dans un protocole (INRS MétroPol M-327) qui présente des données de validation partielles sans mention de la limite de quantification, de la capacité de piégeage du filtre et de l'incertitude de mesure.

- **La méthode 4** qui consiste à effectuer un prélèvement par pompage sur un tube adsorbant de florisil, puis à analyser l'acide acrylique par électrophorèse capillaire, après désorption dans l'eau. Cette méthode, indiquée dans le protocole INRS M-303, ne fournit aucune donnée de validation

9.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Aucune méthode de mesure de l'acide acrylique dans l'air intérieur n'a été recensée.

9.4 Conclusions et recommandations

Quatre méthodes de mesure de l'acide acrylique dans l'air des lieux de travail ont été recensées.

Ces méthodes reposent sur un mode de prélèvement actif sur quatre types de supports et une technique d'analyse propre :

- Méthode 1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant (Florisil) – désorption solvant – analyse par chromatographie ionique (avec colonne de suppression ou en exclusion d'ions)
- Méthode 2 : Prélèvement actif sur filtre imprégné – désorption solvant – analyse par chromatographie ionique avec colonne de suppression
- Méthode 3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant (type ambertlite XAD8 ou Anasorb 708) – désorption solvant – analyse par HPLC/UV
- Méthode 4 : Prélèvement actif sur tube adsorbant (Florisil) – désorption solvant – analyse par électrophorèse capillaire

Aucune de ces méthodes ne convient pour le contrôle de la VLCT-1min établie dans la directive européenne 2017/164 car ces méthodes ne pourraient pas être mises en œuvre pour des prélèvements sur une période aussi courte que 1 min. Le contrôle de cette valeur nécessite une mesure en continu de la concentration en acide acrylique, à l'aide d'un détecteur ou analyseur à lecture directe. Aussi ces 4 méthodes sont-elles classées en catégorie 3 pour le contrôle de cette VLCT-1min.

Aucun détecteur ou analyseur en continu n'a été identifié.

Parmi ces 4 méthodes, 3 ont été classées en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h française, VLEP-8h européenne, VLCT-15min française et suivi des expositions court terme :

- La méthode 1, par suite de données de validation manquantes (limite de quantification, capacité de piégeage sur support, données d'incertitude) pour la chromatographie ionique avec exclusion ou absentes pour la chromatographie ionique avec colonne de suppression.
- La méthode 2, par suite de données de validation manquantes (limite de quantification, capacité de piégeage, incertitudes).
- La méthode 4, par suite de l'absence de données de validation.

Seule la méthode 3 est partiellement validée et a été classée en catégorie 1B, au regard des données disponibles dans le protocole OSHA 28, pour les contrôles réglementaires des VLEP-8h française et européenne, du suivi de la VLCT -15min et des contrôles réglementaires de la VLCT-15min recommandées en France, avec un prélèvement sur un adsorbant de type amberlite XAD8.

En revanche, les données de validation de cette méthode avec un prélèvement sur un adsorbant Anasorb 708 (telle que décrite dans le protocole OSHA PV2005) sont très partielles : les incertitudes de mesures et la capacité de piégeage du support ne sont notamment pas précisées. De ce fait, la méthode mettant en œuvre un prélèvement sur support Anasorb 708 ne peut pas être recommandée.

En conclusion, le groupe recommande la méthode 3 avec un prélèvement sur un adsorbant de type amberlite XAD8 pour les seuls contrôles techniques réglementaires des VLEP-8h française et européenne, et de la VLCT-15min française, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

Aucune méthode de mesure n'est actuellement recommandée pour le contrôle de la VLCT-1min établie dans la directive européenne 2017/164.

Tableau 71 : Méthode recommandée pour la mesure de l'acide acrylique dans l'air des lieux de travail

Méthode	Protocole	Catégorie		
		pour contrôle technique réglementaire		pour le suivi des expositions court terme sur 15 min (France)
		VLEP-8h française et européenne	VLCT-15min française	
Méthode 3 : Prélèvement actif sur résine amberlite XAD 8 Dosage par chromatographie en phase liquide (détecteur UV/visible)	OSHA 28	1B		

9.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes : février 2017

Publications

SCOEL - Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for acrylic acid – SCOEL/SUM/128 – June 2012 (<http://ec.europa.eu/social/BlobServlet?docId=7878&langId=en> ,, accede en juin 2016)

INRS Fiche toxicologique FT 233 - Acide acrylique édition 2005 (http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_233, accédé en juin 2016)

Protocoles :

AFNOR NF- X 43 267 : juin 2014 - - Air des lieux de travail - Prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques - Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant

INRS – MétroPol M-291 : Acide acrylique M 291/V01 – juillet 2016 (http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_291, accédé le 17/02/2017)

INRS –MétroPol M-297 : MétroPol M-291 : Acide acrylique M 297/V01 – juillet 2016 (http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_297, accédé le 17/02/2017)

INRS –MétroPol M-303 : MétroPol M-303 : Acide acrylique M 303/V01 – juillet 2016 (http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_303, accédé le 17/02/2017)

INRS –MétroPol M-327 : MétroPol M-327 : Acide acrylique M 327/V01 – juillet 2016 (http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_327, accédé le 17/02/2017)

OSHA Sampling and analytical methods – Method n°28: Acrylic Acid - May 2000 (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org028/org028.html>, accede le 16 mars 2015)

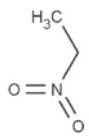
OSHA Sampling and analytical methods – Method n°PV2005 : Acrylic Acid/ Methacrylic Acid – July 1996 (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2005/2005.html>, accede le 16 mars 2015)

10 Nitroéthane

10.1 Informations générales

10.1.1 Identification de la substance

Tableau 72 : Identification du nitroéthane

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	nitroéthane	CNESST www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no-produit=1842 (consulté le 26/02/2016)
Synonymes :	Ethane nitro	
N° CAS :	79-24-3	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	201-188-9	
Formule brute :	C ₂ H ₅ NO ₂	
Formule développée :		

10.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 73 : Propriétés physico-chimiques du nitroéthane


Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide huileux, incolore d'odeur fruitée	CNESST www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=1842 (consulté le 26/02/2016)
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) :	75.07	
Point d'ébullition (°C) :	115	
Point de fusion (°C) :	-50	
Densité vapeur (air=1)	2.59	
Densité relative (eau=1) :	1,0448 g/mL à 20 °C	
Tension de vapeur (Pa) :	15,6 mm de Hg (2,0798232 kPa) à 20 °C	
Solubilité (g.L ⁻¹) :	45 g/l à 20 °C	
Seuil olfactif	163 ppm	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa :	1 ppm = 3.07 mg.m ⁻³ 1 mg.m ⁻³ = 0.326 ppm	
Principales impuretés	Nitro-2 pentane	

10.1.3 Réglementation

Classification et étiquetage : Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP :

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (CLP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance est nocive en cas d'ingestion et par inhalation, et est un liquide inflammable (Cf. Tableau 74).

Tableau 74 : Classification et étiquetage du nitroéthane

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00	Flam. Liq. 3 - liquides inflammables catégorie 2 Acute Tox. 4 – toxicité aiguë par voie orale, catégorie 4 Acute Tox. 4 – toxicité aiguë par inhalation, catégorie 4	H226 – Liquide et vapeurs inflammables H302 – Nocif en cas d'ingestion H332 - Nocif par inhalation	Attention	

(Source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/25202>, consulté le 5 juillet 2016)

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

Cette substance fait l'objet d'un dossier d'enregistrement pour un tonnage compris entre 100 – 1,000 tonnes par an.

(Source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/10513>, consulté le 18/03/2016)

10.1.4 Utilisations professionnelles

Production / distribution / importation

Le nitroéthane est obtenu soit par nitration en phase vapeur de l'éthane avec de l'acide nitrique, soit par réaction du propane avec l'acide nitrique sous pression.

La production industrielle du nitroéthane s'effectue par nitration en phase vapeur du propane en présence d'acide nitrique suivie d'une distillation fractionnée.

Usages / secteurs d'activité

Le nitroéthane est utilisé comme additif pour carburants, en tant que solvant pour la cellulose, les esters de vinyle, les alkydes et d'autres résines et des cires et comme précurseur d'explosifs. Il est également utilisé en synthèse chimique (Scoel, 2012)

Il est utilisé dans des adhésifs et mastics, produits anti- glace, produits de revêtement, enduits, pâte à modeler, lubrifiants, graisses, cires et polish (echa : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.001.081>, consulté le 18/03/2016).

10.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

10.2.1 VLEP françaises

La circulaire du Ministère chargé du travail du 13 mai 1987 établit les VLEP indicatives non réglementaires suivantes :

- VLEP-8h = 310 mg.m⁻³ (100 ppm)
- VLCT-15min = non retenue
- Mention peau : non retenue

10.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 62 mg.m⁻³
- VLCT-15min = 312 mg.m⁻³
- mention peau : retenue

10.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

10.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Une seule méthode de mesure de la concentration en nitroéthane dans l'air des lieux de travail, décrite par un seul protocole, a été recensée (Cf. Tableau 75).

Tableau 75 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du nitroéthane dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocole
N°	Descriptif	Air des lieux de travail
1	Prélèvement actif sur tube XAD2 Désorption acétate d'éthyle Analyse par GC/FID	NIOSH 2526 OSHA renvoie vers NIOSH 2526

Aucune méthode de mesure de la concentration en nitroéthane dans l'air intérieur ou l'air ambiant n'a été recensée.

La partie 10.3.2 détaille l'évaluation de la méthode de mesure du nitroéthane dans l'air des lieux de travail.

10.3.2 Évaluation de la méthode de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation de la méthode de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164.

Exigences : Compte tenu des VLEP proposées, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- 0,1 à 2*VLEP-8h = 6,2 – 124 mg.m⁻³ pour le suivi de la VLEP-8h
- 0,1 à 2*VLCT-15min = 3,12 – 624 mg.m⁻³ pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min
- 0,5 à 2*VLCT-15min = 156 à 624 mg.m⁻³ pour le suivi des expositions court terme

Le tableau suivant présente le classement de la méthode recensée et évaluée pour l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 76 : Classement de la méthode de mesure du nitroéthane dans l'air des lieux de travail

méthode		Référence	Évaluation		
N°	Principe	Protocole « Air des lieux de travail »	VLEP-8h	VLCT-15 min	
				Contrôle technique réglementaire	Suivi expo court terme
1	Prélèvement actif sur tubes XAD2 désorption acétate d'éthyle Analyse par GC/FID	NIOSH 2526	1B	3	1B

Les données relatives au domaine de validation et limites de quantification de la méthode au regard de la VLEP-8h et de la VLCT-15min sont présentées dans les figures suivantes.

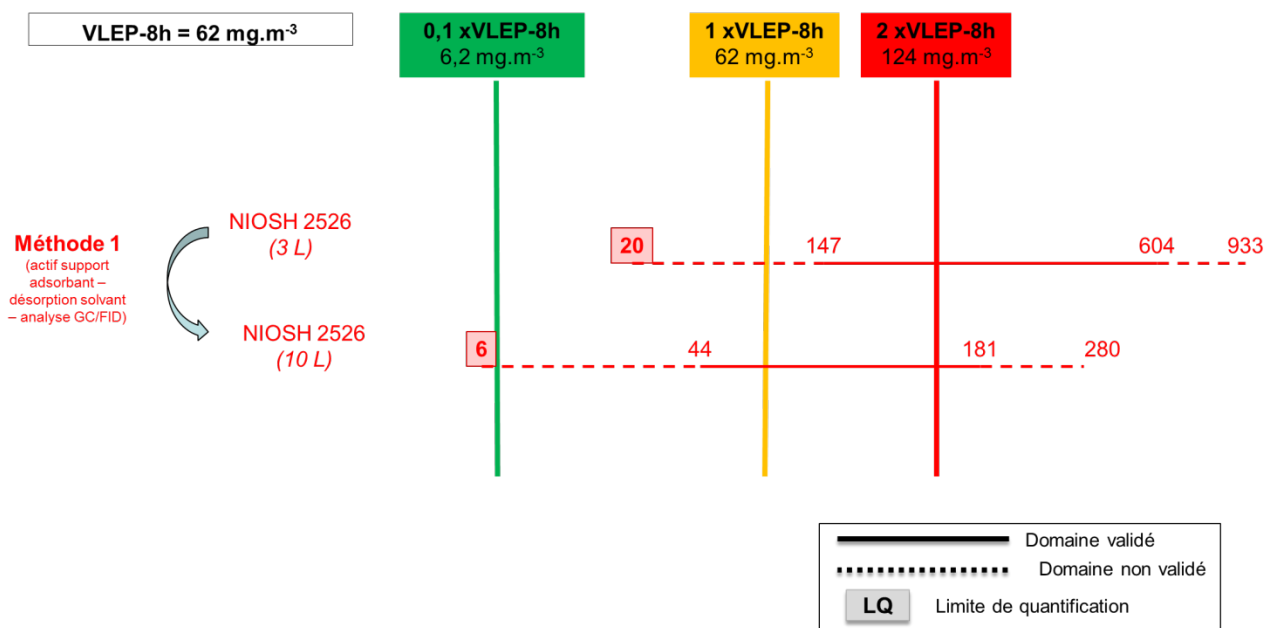


Figure 18 : Nitroéthane - Domaine de validité et limite de quantification de la méthode 1 comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h établie dans la directive 2017/164

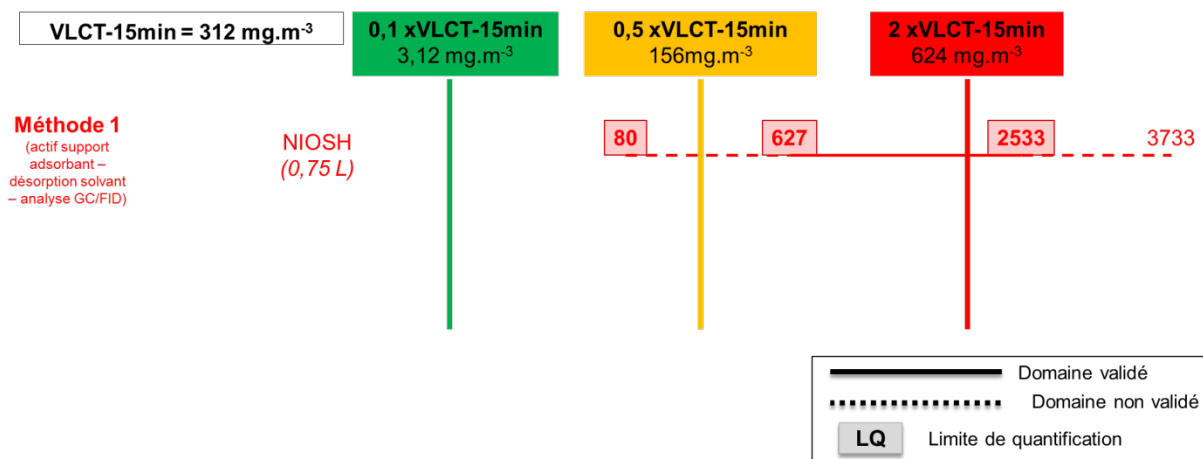


Figure 19 : Nitroéthane - Domaine de validité et limite de quantification de la méthode 1 comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min proposée dans le projet de 4^{ème} directive européenne

Cette méthode est décrite par le protocole NIOSH 2526.

Elle consiste à prélever l'air par pompage sur deux tubes placés en série contenant de l'adsorbant XAD-2 (600 mg pour le premier et 300mg pour le second : type SKC 226-30-02 ou équivalent). Le nitroéthane est extrait au solvant (acétate d'éthyle) puis analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme.

Le protocole NIOSH précise que le débit d'échantillonnage doit être compris entre 0,01 et 0,05 L.min⁻¹, pour un volume compris entre 1,5 L et 3 L. Il est ajouté que le débit ne doit pas dépasser 0,05 L.min⁻¹ du fait de la perte de charge importante générée par les tubes de XAD2. La durée de prélèvement est fonction du débit utilisé soit, pour un volume de 3L maximal, 5 heures si débit à 0,01 L.min⁻¹ ou 1 heure si débit à 0,05 L.min⁻¹. Pour les prélèvements de courtes durées, le protocole mentionne la possibilité d'effectuer des prélèvements plus courts, sous réserve de ne

pas dépasser le débit de 0,05 L.min⁻¹ et 1,5 L minimal d'air prélevé, ce qui correspond à un prélèvement de 30 min, et n'est donc pas compatible avec une mesure pour le suivi des expositions court terme ou le contrôle réglementaire de la VLCT-15min.

Toutefois, la possibilité de prélever un volume de 0,75 L, correspondant à un prélèvement de 15 min à 0,05 L.min⁻¹, a été discutée au regard des données de validation disponibles.

Les tubes en série sont hermétiquement fermés dès la fin du prélèvement

La désorption utilise 2 mL d'acétate d'éthyle pendant 30 minutes pour chaque tube.

Une solution mère de nitroéthane est préparée avec 2,1 g de nitroéthane dans une fiole jaugé de 10mL avec acétate d'éthyle. La calibration doit s'effectuer chaque jour à partir de solutions diluées permettant d'obtenir une gamme de 0,03 à 1 mg.mL⁻¹.

Domaines de validation :

La méthode a été validée sur la gamme 147 à 604 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé.

Le protocole précise que la méthode est applicable sur une gamme de 0,5 à 2 mg par échantillon, ce qui correspond à :

- 166 à 666 mg.m⁻³ pour 3 L d'air (VLEP-8h)
- 667 à 2667 mg.m⁻³ pour 0,75 L d'air (VLCT-15min)

Limite de quantification :

La limite de détection n'a pas été déterminée. La limite de quantification n'est pas renseignée.

Elle peut être estimée à partir du 1^{er} point de gamme d'étalonnage qui est de 0,03 mg.mL⁻¹, soit 0,06 mg sur le support, ce qui correspond à :

- 20 mg.m⁻³ pour 3L d'air prélevé.
- 80 mg.m⁻³ pour 0,75 L d'air prélevé.

Capacité de piégeage/volume de claquage :

Le claquage a été étudié en atmosphère contrôlée à une teneur de 585 mg.m⁻³ de nitroéthane (conditions ambiantes avec air humidifié). Pour un prélèvement de 5 L (100 min à 0,05 L.min⁻¹), la quantité sur seconde zone < 5% du total trouvé sur le tube. La capacité du tube est donc au minimum de 2,8 mg de nitroéthane dans ces conditions.

Cette capacité permet de prélever 10L d'air à une concentration en nitroéthane de 280 mg.m⁻³, concentration nettement supérieure à 2*VLEP-8h et de prélever 0,75L d'air à une concentration en nitroéthane de 3733 mg.m⁻³, concentration nettement supérieure à 2*VLCT-15min.

Domaine de mesure accessible :

Compte tenu du fait que le protocole NIOSH a été validé sur une gamme plus élevée que la gamme d'intérêt, et du fait que la capacité du support permet de prélever un volume d'air plus important à des niveaux de concentration supérieurs à 2*VLEP-8h recommandée, le domaine de mesure accessible pour le suivi de la VLEP-8h recommandée est de 6 à 280 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé. Ce domaine couvre la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h.

Pour le suivi des expositions court terme et le contrôle technique de la VLCT-15min, le domaine accessible serait de 80 à 2667 mg.m⁻³ pour 0,75 L d'air prélevé et couvre 0,5 à 2*VLCT-15min. Toutefois aucune donnée de validation ne permet de valider ces conditions de prélèvement.

Spécificité de la méthode :

La méthode permet de mesurer spécifiquement le nitroéthane

Sélectivité / interférences :

Aucune interférence n'a été identifiée. Il y a lieu d'éviter le contact avec les amines, les acides forts et les bases (risque d'explosion)

Influence des conditions environnementales :

Le volume de claquage a été étudié dans les conditions normales de température et de pression avec un air humidifié. L'humidité relative ne semble pas avoir d'influence sur la capacité de l'échantillonneur.

Conservation des échantillons :

Le protocole NIOSH précise que les échantillons sont stables 7 jours à température ambiante. Il est nécessaire de séparer les deux tubes en série sinon il est observé une migration du nitroéthane vers le 2^{ème} tube pendant le stockage.

Efficacité de désorption :

Une efficacité moyenne de désorption de 88% a été déterminée pour des tests effectués sur une gamme de 0,47 à 1,9 mg par échantillon, ce qui correspond à :

- 156 à 633 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevés
- 47 à 190 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevés
- 627 à 2533 mg.m⁻³ pour 0,75 L d'air prélevé

Linéarité du détecteur:

La linéarité du détecteur n'est pas renseignée, mais le protocole demande une calibration sur une gamme de 0,03 à 1 mg.mL⁻¹ de nitroéthane par échantillon en solution soit une gamme de :

- 20 mg.m⁻³ à 667 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé
- 6 à 167 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé.
- 80 à 1333 mg.m⁻³ pour 0,75 L d'air prélevé

Incertitudes :

Le protocole mentionne une précision globale de $\pm 11,9\%$; et un biais de $-1,13\%$;

Classement de la méthode au regard de la VLEP-8h

La méthode fournit des éléments détaillés de validation à travers le protocole étudié.

La limite de quantification n'est pas mentionnée. Le groupe de travail a pris en considération le 1^{er} point de gamme d'étalonnage qui est de 0,03 mg.mL⁻¹ pour l'estimer. Dans les conditions mentionnées par le protocole, la valeur de 0,1*VLEP-8h n'est pas tout à fait atteinte en partant de la valeur basse de la gamme donnée par le protocole NIOSH 2526 (prélèvement de 3 L : données de validation du protocole 1h de prélèvement avec un débit maximal de 0.05 L.min⁻¹). Toutefois, pour atteindre le dixième de la VLEP-8h, un prélèvement de 10 L peut être réalisé compte tenu de la capacité suffisante du support, soit

un prélèvement de 200 min minimum. La limite haute ne pose pas de problème en lien avec l'absence de claquage aux teneurs testées.

La méthode est classée en catégorie 1B pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h recommandée.

Classement de la méthode au regard de la VLCT – 15 min

La restriction sur le débit d'échantillonnage indiquée dans le protocole NIOSH de 1994 limite l'atteinte des valeurs basses. En considérant un prélèvement de 15min au débit maximal préconisé par le protocole NIOSH (soit un volume d'air de 0,75 L) la valeur de $0,5 \cdot VLCT-15min$ est atteinte, mais pas $0,1 \cdot VLCT-15min$. Il est à noter que ce volume d'air est nettement inférieur au volume d'air minimal de 1,5 L préconisé par le protocole.

La méthode est donc classée en catégorie 1B pour le suivi des expositions court-terme mais considérée comme non adaptée et classée en catégorie 3 pour un contrôle réglementaire de la VLCT-15 min.

Les pompes actuellement disponibles sur le marché pourraient permettre d'atteindre des débits plus importants en compensant la perte de charge induite par les 2 tubes de XAD2.

10.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Aucune méthode de mesure de la concentration en nitroéthane dans l'air intérieur ou l'air ambiant n'a été recensée.

10.4 Conclusions et recommandations

Une seule méthode de mesure de la concentration en nitroéthane a été recensée et évaluée. Cette méthode, décrite dans le protocole NIOSH 2526, consiste à effectuer un prélèvement actif sur tubes de XAD2, puis une désorption à l'acétate d'éthyle suivie d'une analyse par GC/FID.

La méthode fournit des éléments détaillés de validation à travers le protocole étudié.

La limite haute ne pose pas de problème en lien avec l'absence de claquage aux teneurs testées. Pour atteindre le dixième de la VLEP-8h, un prélèvement d'air plus important (10 L) que celui préconisé est nécessaire, ce qui est réalisable compte tenu des données relatives au claquage. La plupart des éléments de validation satisfont aux exigences de la norme NF EN 482. De ce fait, la méthode est classée en catégorie 1B pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h recommandée.

Les paramètres définis dans le protocole NIOSH 2526 ne permettent pas de valider le suivi de la VLCT-15min. La restriction sur le débit d'échantillonnage indiquée dans le protocole NIOSH limite en effet l'atteinte des valeurs basses. La méthode ne permet pas d'atteindre le dixième de la VLCT-15min mais la valeur de $0,5 \cdot VLCT-15min$. La méthode est considérée comme non adaptée et classée en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15 min et en catégorie 1B pour le suivi des expositions court terme. Les pompes actuellement disponibles sur le marché pourraient permettre d'atteindre des débits plus importants en compensant la perte de charge induite par les 2 tubes de XAD2.

Tableau 77 : Méthode recommandée pour la mesure du nitroéthane dans l'air des lieux de travail

N°	méthodes	protocoles	VLEP-8h	VLCT-15min	
				contrôle technique réglementaire	Suivi expo court-terme
1	Prélèvement actif sur tube XAD2 désorption acétate d'éthyle Analyse par GC/FID	NIOSH 2526	1B	3 (non recommandée)	1B

10.5 Bibliographie

Anses (2016) Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur. Rapport du groupe de travail « Métrologie ». Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

HSE MDHS 96 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 88 - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography – March 2000 (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf> accédé le 27/02/2016)

NF EN ISO 16017-1 : NF EN ISO 16017-1 Mars 2001 - Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire - Partie 1 : échantillonnage par pompage

NF EN ISO 16017-2 : NF EN ISO 16017-2 Octobre 2003 - Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire - Partie 2 : échantillonnage par diffusion.

NF ISO 16200-1 : NF ISO 16200-1 Décembre 2001 - Qualité de l'air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse - Partie 1 : méthode d'échantillonnage par pompage

NF ISO 16200-2 : ISO 16200-2 Juin 2000 - Qualité de l'air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse - Partie 2 : méthode d'échantillonnage par diffusion

NF X 43-267 : NF X 43-267 (mai 2014) Air des lieux de travail – Prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques – Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant

NIOSH 2526 : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) Fourth Edition, 8/15/94, NITROETHANE : METHOD 2526, Issue 2, dated 15 August (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2526.pdf>, accédé le 27/02/2016)

SCOEL (2012) : Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Nitroethane – SCOEL/SUM/183 (<http://ec.europa.eu/social/BlobServlet?docId=8945&langId=en>, consulté le 18/03/2016)

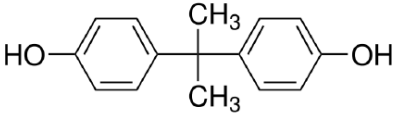
Takeuchi A, Nishimura Y, *et al.* (2010) Determination Method for Nitromethane in Workplace Air. *Journal of Occupational Health* **52**(3), 194-197.

11 Bisphénol A

11.1 Informations générales

11.1.1 Identification de la substance

Tableau 78 : Identification du bisphénol A

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane	<p>Echa https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.001.133#IUPAC_NAMEScon tainer, accédé le 10/01/2017)</p>
Synonymes :	BPA, 4,4'-Isopropylidenediphenol; 4,4'-dihydroxydiphenyl propane	
N° CAS :	80-05-7	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	201-245-8	
Formule brute :	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	
Formule développée :		

11.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 79 : Propriétés physico-chimiques du bisphenol A




Identification de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Cristaux ou flocons blancs d'odeur phénolique douce	<p>Base de données HSDB https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?/.temp/~iTINE7:1, accédé le 10/01/2017)</p>
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) :	228,287	
Point d'ébullition (°C) :	360,5°C	
Point de fusion (°C) :	153	
Densité vapeur (air=1)	-	
Densité relative (eau=1) :	1,195 à 25°C	
Tension de vapeur (kPa) :	4,0.10 ⁻⁸ mm Hg à 25 °C soit 5.3 10 ⁻⁹ kPa à 25°C	
Solubilité (g.L ⁻¹) :	0,3 à 25°C dans l'eau Soluble en solution alcaline aqueuse, alcool, acétone. Légèrement soluble dans le tétrachlorure de carbone.	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa :	NA	
Principales impuretés	NR	

11.1.3 Réglementation

Classification et étiquetage : Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP :

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (ATP09) approuvés par l'Union européenne, cette substance peut endommager la fertilité, causer des lésions oculaires graves, provoquer une réaction allergique cutanée et provoquer une irritation respiratoire. En outre, la classification fournie par les entreprises à l'ECHA dans le cadre des enregistrements REACH identifie cette substance comme étant toxique pour la vie aquatique avec des effets durables et susceptible d'endommager la fertilité ou l'enfant à naître (Cf. Tableau 80).

Tableau 80 : Classification du bisphénol A

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00/ATP09	<p>Eye Dam. 1 - Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 1</p> <p>Skin Sens. 1 - Sensibilisation cutanée, catégorie 1</p> <p>STOT SE 3 - Toxicité spécifique pour certains organes cibles – Exposition unique, catégorie 3 : Irritation des voies respiratoires</p> <p>Repr. 1B - Toxicité pour la reproduction catégorie 1B</p>	<p>H318 : Provoque des lésions oculaires graves.</p> <p>H317 Peut provoquer une allergie cutanée.</p> <p>H335 : Peut irriter les voies respiratoires</p> <p>H 360 F : Peut nuire à la fertilité</p>	Danger	  

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

Cette substance fait l'objet d'un dossier d'enregistrement pour un tonnage compris entre 1 000 000 et 10 000 000 tonnes par an.

(source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.001.133>, consulté le 10/01/2017)

11.1.4 Utilisations professionnelles

Les principaux usages de cette substance sont les suivants :

- Monomère pour la synthèse de polymères (ex : polycarbonates)
- Réactif dans la synthèse de résines (ex résine époxy)
- Réactif dans la synthèse du BPA éthoxylé

- Additif dans les polyamides
- Réactif pour la fabrication des retardateurs de flamme
- Révélateur pour papier thermique ; •
- Antioxydant dans l'industrie automobile
- Agent de traitement pour le resurfaçage du béton ; •
- Utilisation de BPA dans la composition de fluides caloporteurs et lubrifiants
- Précurseur dans la synthèse de monomère de benzoxazines
- Utilisation de BPA dans l'industrie des peintures
- Utilisation de BPA en tant qu'antioxydant dans les PVC
- Co-formulant dans des fongicides (hors UE)
- Utilisation de polymères à base de BPA dans des produits cosmétiques (hors France) et ciments dentaires.

Globalement, la production mondiale de BPA est destinée pour 2/3 à la fabrication de polycarbonates et pour 1/3 à la production de résines époxydes (Anses, 2013).

11.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

11.2.1 VLEP françaises

Le bisphénol A (poussières inhalables) dispose d'une valeur limite réglementaire contraignante (Article R4412-149 du Code du travail, décret n° 2012-746 du 9 mai 2012 fixant des valeurs limites d'exposition professionnelle contraignantes pour certains agents chimiques) :

- VLEP-8h = 10 mg.m⁻³
- VLCT-15min = non retenue

11.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 2 mg.m⁻³ (fraction inhalable)
- VLCT-15min = non établie

11.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

11.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Le tableau suivant présente la méthode et les protocoles de mesure associés de la concentration du bisphénol A dans l'air des lieux de travail recensés.

Tableau 81 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du bisphénol A dans l'air des lieux de travail

Méthodes Air des lieux de travail					référence protocoles
N°	Type de prélèvement	support	Extraction	Analyse	
1	actif	GSP Filtre en fibres de verre	Acétonitrile	HPLC/UV/VIS ou PAD	BGI 505-75-01
		Cassette fermée 37 mm, filtre en fibres de verre			OSHA 1018

Cette méthode consistant à prélever la fraction inhalable de l'aérosol sur un filtre en fibre de verre, puis une extraction à l'acétonitrile et une analyse par HPLC UV/vis ou PAD. Elle est décrite par 2 protocoles, mettant en œuvre un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable différent.

La substance relevant du programme de travail VLEP seules les méthodes air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 11.3.2.

Aucune méthode de mesure du bisphénol A dans l'air intérieur n'a été recensé.

11.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164.

Exigences : Compte tenu de la VLEP-8h proposée, la méthode doit être validée sur l'intervalle de concentration suivant :

- 0,1 à 2*VLEP-8h = 0,2 à 4 mg.m⁻³ pour le suivi de la VLEP-8h

Le tableau suivant présente le classement de la méthode recensée et évaluée pour l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 82 : Classement des méthodes de mesure du bisphénol A dans l'air des lieux de travail

méthodes		référence protocoles	Évaluation
N°	principe		Suivi de la VLEP-8h
1	Prélèvement actif de la fraction inhalable sur filtre en fibres de verre extraction acétonitrile Analyse par HPLC/UV/VIS ou PAD	BGI 505-75-01 OSHA 1018	1B

La figure suivante présente le domaine de validité et les limites de quantification de la méthode comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h.

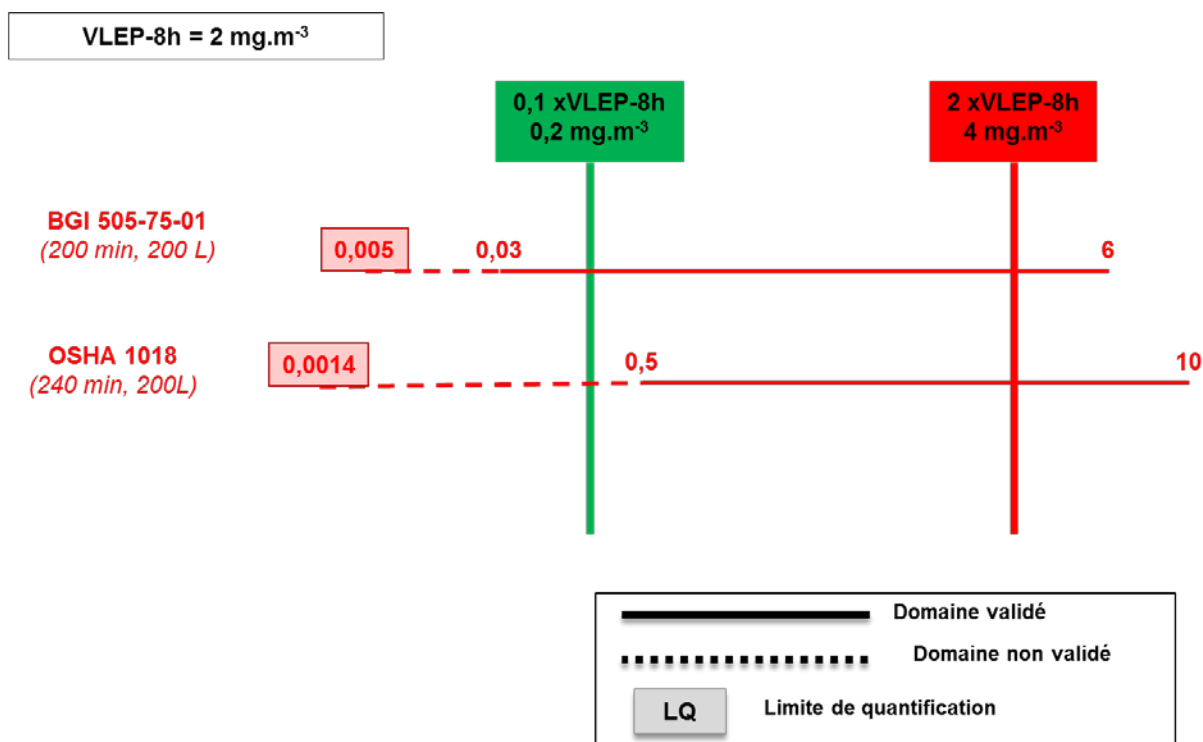


Figure 20 : Bisphénol A - Domaine de validité et limites de quantification de différentes méthodes comparées au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

La méthode consiste à effectuer un prélèvement actif sur filtre en fibre de verre, extraction avec acétonitrile, analyse par chromatographie liquide haute performance et détecteur UV/visible ou PAD (détecteur à barrettes de diodes). Elle est décrite par deux protocoles mettant en œuvre un dispositif de prélèvement différent :

- BGI 505-75-01 : échantillonneur GSP muni d'un cône réducteur de débit à 1L.min⁻¹
- OSHA 1018 : cassette fermée 37mm, au débit de 1 L.min⁻¹

Ces deux échantillonneurs permettent de prélever la fraction inhalable. À noter que pour l'échantillonneur GSP muni d'un cône, le protocole BGI mentionne que les exigences pour le prélèvement de la fraction inhalable sont satisfaites sans données complémentaires.

Le protocole OSHA 1018 précise de récupérer les dépôts sur les parois de la cassette.

La durée de prélèvement recommandée est de 240 min pour le protocole OSHA 1018 et 200 min pour le protocole BGI 505-75-01, ce qui correspond à un volume recommandé de 240 L (OSHA 1018) ou 200 L (BGI 505-75-01). L'extraction du filtre en fibre de verre est réalisée avec 3 mL d'acétonitrile (OSHA 1018 et BGI 505-75-01).

La validation de ces deux protocoles a été réalisée par dopage liquide de bisphénol A.

Domaine de validation/étendue de mesure:

- BGI 505-75-01 : 0,03 à 6 mg.m⁻³ pour 200 L, ce qui correspond à 0,02 à 3*VLEP-8h (BGI 505-75-01).

- OSHA 1018 : 0,5 à 10 mg.m⁻³ pour 240 L, ce qui correspond à 0,25 à 5*VLEP-8h (BGI 505-75-01).

Capacité / volume de claquage:

Aucun des protocoles ne mentionne le volume de claquage. Toutefois, dans le cas de prélèvement de particules, ce paramètre n'est pas critique.

Limite de détection :

- BGI 505-75-01 : la limite de détection estimée à partir de la limite de quantification (LD = LQ/3,3) est de 1,54 µg.m⁻³ pour 200 L d'air prélevé.
- OSHA 1018 : La limite de détection est de 0,103 µg par échantillon, ce qui correspond à 0,43 µg.m⁻³ pour 240 L d'air prélevé

Limite de quantification :

- BGI 505-75-01 : La limite de quantification est de 1.4 ng de bisphénol A par échantillon, ce qui correspond à 5,1 µg.m⁻³ pour 200 L d'air prélevé.
- OSHA 1018 : La limite de quantification est de 0.342 µg de bisphénol A par échantillon, ce qui correspond à 1,43 µg.m⁻³ pour 240 L d'air prélevé.

Ces limites de quantification sont inférieures à 0,1*VLEP-8h.

Domaine de mesure accessible :

Compte tenu des limites de quantification et du domaine de validation:

- La mise en œuvre du protocole BGI 505-75-01 permet de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h pour 200L d'air prélevé, de même que la mise en œuvre du protocole OSHA 1018 pour 240 L d'air prélevé.

Efficacité d'extraction:

L'efficacité d'extraction moyenne déterminée sur une plage de :

- 0,05 à 1,03 mg.m⁻³ pour 200L est de 96% (BGI505-75-01).
- 0,463 à 2391 µg soit 0,002 à environ 10 mg.m⁻³ pour 240 L d'air prélevé est de 98% (OSHA 1018).

Taux de récupération - Essais de conservation et stockage avant analyse:

- Le protocole BGI 505-75-01 ne mentionne pas de taux de récupération après stockage, mais mentionne que les échantillons peuvent être stockés 14 jours à 4°C sans perte de bisphénol A.
- Les échantillons sont stables pendant au moins 7 jours stockés à température ambiante et pendant 17 jours stockés à -14°C (OSHA 1018) : taux de récupération supérieur à 94 %.

Linéarité de réponse du détecteur :

La réponse du détecteur est linéaire sur le domaine étudié.

Conditions environnementales – Interférences :

Le protocole BGI 505-75-01 ne renseigne pas ces paramètres.

Dans le protocole OSHA 1018, une série des tests a été effectuée par dopage liquide (149 µg et environ 2400 µg de bisphénol A), puis passage d'air humide (humidité relative =20,3 ou 80,1%), volume d'air 240 à 300 L. Pour l'ensemble de ces essais, les taux de rétention sont supérieurs à

93,7%. Il n'a pas été montré d'interférence de l'épichlorhydrine à 2,6 ppm sur des échantillons dopés avec 1183 µg de BPA et 1188 µg d'éther diglycidique de bisphénol A.

Sélectivité:

La sélectivité est assurée par l'optimisation des paramètres chromatographiques.

Incertitudes :

Le protocole BGI 505-75-01 ne mentionne pas de données d'incertitudes.

Le protocole OSHA 1018 mentionne une fidélité élargie pour la méthode de $\pm 10,09$ % tenant compte d'une erreur de 5% sur le volume de prélèvement (échantillons stockés 17 jours à -14°C).

La méthode fournit des éléments détaillés de validation à travers les deux protocoles étudiés et permet de mesurer 0,1 à 2*VLEP-8h pour des prélèvements de 4h. Ces éléments sont conformes aux exigences de la norme NF EN 482.

Les données d'incertitudes n'étant pas calculées conformément à la norme NF EN 482, cette méthode est classée en catégorie 1B pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h.

11.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Aucune méthode de mesure du bisphénol A dans l'air intérieur n'a été recensé.

11.4 Conclusions et recommandations

Une méthode de mesure du bisphénol A dans l'air des lieux de travail a été recensée et évaluée :

- Prélèvement actif de la fraction inhalable sur filtre en fibres de verre, extraction acétonitrile, analyse par HPLC/UV/VIS ou PAD

Cette méthode est décrite par les protocoles BGI 505-75-01 et OSHA 1018, qui mettent en œuvre tous les 2 un filtre en fibre de verre, mais deux dispositifs de prélèvement de la fraction inhalable différents :

- cassette 37 mm (OSHA 1018) au débit de $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$;
- préleveur GSP muni d'un cône réducteur de débit à $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ (BGI 505-75-01).

La méthode fournit des éléments détaillés de validation à travers les deux protocoles étudiés et permet de mesurer 0,1 à 2*VLEP-8h pour des prélèvements de 4h. Ces éléments sont conformes aux exigences de la norme NF EN 482.

Les données d'incertitudes n'étant pas calculées conformément à la norme NF EN 482, cette méthode est classée en catégorie 1B pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h.

Tableau 83 : Méthode recommandée pour la mesure du bisphénol A dans l'air des lieux de travail

méthodes		référence protocoles	Évaluation
N°	principe		Suivi de la VLEP-8h
1	Prélèvement actif sur filtre GF extraction solvant Analyse par HPLC/UV/VIS ou PAD	BGI 505-75-01 OSHA 1018	1B

11.5 Bibliographie

Anses (2013) – Évaluation des risques du bisphénol A (BPA) pour la santé humaine Tome 1 - Avis de l'Anses Rapport d'expertise collective - Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort. Rapport.

Anses (2016) – Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur - Méthode d'élaboration de valeurs guides de qualité d'air intérieur - Avis de l'Anses Rapport d'expertise collective - Seconde édition - mise à jour en 2016 - Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort.

BGI 505-75-01 (2009): Method for the determination of bisphenol A The MAK-Collection Part III: Air Monitoring Methods, Vol. 13. DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft

NF EN 481 : Novembre 1993. Atmosphères des lieux de travail - Définition des fractions de taille pour le mesurage des particules en suspension dans l'air.

NF EN 482+A1 Novembre 2015. Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques

OSHA 1018 (2013): Bisphenol A - Diglycidyl Ether of Bisphenol A

12 Diphényléther

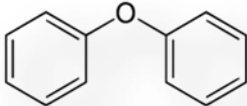
12.1 Informations générales

12.1.1 Identification de la substance

Le diphényléther, diphényl oxide ou phenyl ether en anglais, est également connu sous diverses appellations, phénoxybenzène, éther diphenylique ou oxyde de diphenyle, entres autres.

Le diphényléther est constitué de deux cycles benzéniques rassemblés par une liaison simple à un atome d'oxygène. À température ambiante il se présente sous la forme d'un cristal ou d'un liquide incolore. Il est quasiment insoluble dans l'eau. Le diphényléther possède une odeur rappelant le géranium.

Tableau 84 : Identification du diphényléther

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	Phénoxybenzène	<p>GESTIS http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestiseng:sdbeng, consulté le 16/02/2016)</p> <p>NIST http://webbook.nist.gov/cgi/lookup.cgi?ID=101-84-8, consulté le 16/02/2016)</p>
Synonymes :	Diphényléther, éther diphenylique, Oxyde de diphenyle, Benzène 1,1'-oxybis, Biphenyl oxide, Phenyl ether	
N° CAS :	101-84-8	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	202-981-2	
Formule brute :	C ₁₂ H ₁₀ O	
Formule développée :		

12.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 85 : Propriétés physico-chimiques du diphenyléther

Propriétés de la substance	Valeur	Sources consultées
Masse molaire (g/mol)	170,21	Bases de données TOXNET HSDB (https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~05HD4p:1) et GESTIS (http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestiseng:sd_beng), consultés le 10/02/2016 ; rapport SCOEL/SUM/182 de décembre 2012 ;
Facteur de conversion (1063 hPa, 20 °C)	1 ppm _{vol} = 7,08 mg.m ⁻³ 1 mg.m ⁻³ = 0,141 ppm _{vol}	
Température de fusion (°C)	26,9	
Température d'ébullition (°C)	257-258 sous 1013 hPa	
Pression de vapeur (Pa)	2,8 à 8 à 25°C ; 52 à 50°C	
Log P _{ow} (partition Octanol/Eau)	3,87 - 4,83	
Solubilité dans l'eau	Quasiment insoluble, 21 mg/L à 25°C	
Densité/Eau	1,07	
Densité/Air	5,86	
Seuil olfactif dans l'air (ppm)	0,1	

L'article 2 de la directive 1999/13/CE définit la volatilité pour un composé organique : composé possédant une pression de vapeur égale ou supérieure à 10 Pa à 20°C ou aux températures de ses conditions d'utilisation. Le diphenyléther avec sa faible pression de vapeur, 2,8 à 8 Pa à 25°C selon les auteurs, se situe à la limite de cette définition, très peu volatil à température ambiante et modérément volatil à des températures d'utilisation élevées.

(Source : directive 1999/13/CE article 2, alinéas 17, du conseil du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils, consulté sur eurlex le 16/02/2016 : <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:31999L0013&from=FR>).


12.1.3 Réglementation

La classification fournie par les entreprises à l'ECHA dans le cadre des enregistrements REACH identifie cette substance comme étant très toxique pour la vie aquatique avec des effets néfastes à long terme et pouvant provoquer de sévères irritations oculaires (Cf. Tableau 86).

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

Cette substance fait l'objet d'un dossier d'enregistrement pour un tonnage compris entre 10 000 - 100 000 tonnes par an.

Tableau 86 : Classification du diphényléther

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
Self classification	<p>Eye Irrit. 2A - Lésions oculaires graves/irritations oculaires, catégorie 2</p> <p>Aquatic Acute 1 - dangers pour le milieu aquatique, catégorie 1</p> <p>Aquatic Chronic 3 – Danger pour le milieu aquatique – danger chronique catégorie 3</p>	<p>H319 - Provoque de sévères irritations oculaires.</p> <p>H400 – Très toxique pour les organismes aquatiques</p> <p>H412- Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.</p>	Attention	

(ECHA – <http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/33042> – consulté le 14/03/2016)

12.1.4 Utilisations professionnelles

Le diphényléther est utilisé :

- en mélange eutectique avec le diphényle comme fluide caloporteur en circuit fermé pour les procédés industriels. Les fabricants du mélange diphényléther/diphényle (73,5/26,5) recommandent son utilisation à une température supérieure à 400°C (Dowtherm A, Therminol VP-1),
- comme solvant à haute température ;
- comme solvant de transfert des colorants textiles ;
- comme parfum pour les cosmétiques et lessives ;
- dans la formulation de l'élastomère de base du polymère EPDM ;
- comme substance de base pour diverses synthèses, l'alkylation donne des surfactants, des graisses et lubrifiants pour hautes températures, l'halogénéation produit des insecticides pour le traitement du bois, des agents ignifuges dans les plastiques, textiles, matériaux de construction, appareils électroniques et véhicules. À noter pour ces dérivés des restrictions au niveau de la fabrication, de la mise sur le marché et de l'utilisation dues à la persistance du composé et de sa bioaccumulation (REACH, Annexe XVII).

12.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

12.2.1 VLEP françaises

La circulaire du Ministère chargé du travail du 1^{er} décembre 1983 établit la VLEP indicative non réglementaire suivante :

- VLEP-8h = 7 mg.m⁻³
- VLCT-15min = non établie
- Valeur plafond = non établie
- Mention peau : non retenue

12.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 7 mg.m⁻³ (1 ppm)
- VLCT-15min = 14 mg.m⁻³ (2 ppm)

12.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

12.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Le tableau suivant présente les méthodes et les protocoles de mesure associés de la concentration de la substance dans l'air des lieux de travail recensés. Aucune méthode spécifique à la mesure du diphényléther dans l'air intérieur n'a été recensée.

Tableau 87 : Méthodes recensées pour la mesure du diphényléther dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocole
N°	Descriptif	Air des lieux de travail
1	Prélèvement actif sur tube charbon actif Désorption solvant CS ₂ , analyse par GC/FID	NIOSH 1617 (1994) Diphényléther
2	Prélèvement actif sur tube Amberlite XAD-7 Désorption solvant CS ₂ , analyse par GC/FID	OSHA PV2022 (1988) Diphényléther, Diphényl et mélange
3	Prélèvement actif sur tube gel de silice Désorption solvant benzène, analyse par GC/FID	NIOSH 2013 (1994) Mélange diphényléther et diphényle
4	Prélèvement passif sur badge charbon actif Désorption solvant CS ₂ , analyse par GC/FID Badges Dräger ORSA-5, SKC 575-001, 3M 3500 & 3520	HSE MDHS 88 (1997) Composés organiques volatils dans l'air

Le charbon actif est une matière poreuse carbonée moyennement hydrophile, sa surface active, 1100 à 1500 cm² par gramme de matière, lui confère un fort pouvoir adsorbant. L'amberlite XAD-7 est une résine ester acrylique poreuse plutôt hydrophobe, sa surface active de l'ordre de 450 cm² par gramme lui confère un pouvoir adsorbant restreint. Le gel de silice, support inorganique poreux très hydrophile, possède une surface active de l'ordre de 600 à 800 cm² par gramme de matière. Ces différences de nature, d'affinité envers l'eau et de pouvoir adsorbant ne permettent pas de réunir dans une même méthode les protocoles 1, 2 et 3, NIOSH 1617, OSHA PV2022 et NIOSH 2013, bien que le principe du prélèvement actif et la technique d'analyse soient communs.

12.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164.

Exigences : Compte tenu des VLEP proposées, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- 0,1 à 2*VLEP-8h = 0,7 à 14 mg.m⁻³ pour le suivi de la VLEP-8h,
- 0,1 à 2*VLCT-15min = 1,4 à 28 mg.m⁻³ pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min
- 0,5 à 2*VLCT-15min = 3,5 à 28 mg.m⁻³ pour le suivi des expositions court terme.

Remarque préalable :

La volatilité restreinte à la température ambiante du diphényléther ainsi que ses températures de fusion et d'ébullition élevées, 26°C et 258°C, incitent à penser qu'à des températures proches de 20-30°C l'exposition aux aérosols est prépondérante. Cette constatation est illustrée par la remarque accompagnant la valeur MAK allemande sur la mesure des fractions aérosol et vapeur de la substance.

Le SCOEL, dans son rapport de décembre 2012, s'appuie sur une situation d'exposition avérée aux vapeurs d'un fluide eutectique, diphényle et diphényléther, utilisé comme fluide caloporteur. A la première ligne de ses recommandations, chapitre 4, il souligne que " l'exposition au diphényléther se fait très probablement par l'inhalation de vapeurs ou par contact direct avec la peau...".

Dans ce contexte où le polluant peut être présent en phase mixte, le dispositif de prélèvement doit être adapté à la collecte du composé sous les deux formes. Toutefois, l'ensemble des méthodes recensées ne permet de prélever que la phase gazeuse du polluant. Ces méthodes ont donc été évaluées au regard de leur aptitude à mesurer des concentrations en diphényléther sous forme gazeuse à des fins de comparaison avec les VLEP établies dans la directive européenne 2017/164.

Le tableau suivant présente le classement des méthodes recensées et évaluées pour l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 88 : Classement des méthodes de mesure du diphényléther dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocole	Évaluation		
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	VLEP-8h	VLCT-15 min	
				Contrôle tech.régl.	Suivi de l'exposition
1	Prélèvement actif sur tube charbon actif Désorption solvant CS ₂ Analyse par GC/FID	NIOSH 1617 (1994) Diphényléther		3	
2	Prélèvement actif sur tube Amberlite XAD-7 Désorption solvant CS ₂ Analyse par GC/FID	OSHA PV2022 (1988) Diphényléther, Diphényle et mélange			
3	Prélèvement actif sur tube gel de silice Désorption solvant benzène Analyse par GC/FID	NIOSH 2013 (1994) Mélange diphényléther et diphényle			
4	Prélèvement passif sur badge charbon actif Désorption solvant CS ₂ Analyse par GC/FID Badges Dräger ORSA-5, SKC 575-001, 3M 3500 & 3520	HSE MDHS 88 (1997) Composés organiques volatils dans l'air			

Les figures suivantes (Figure 21 et Figure) représentent le domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure recensées au regard des VLEP-8h et VLCT-15 min établies dans la directive 2017/164.

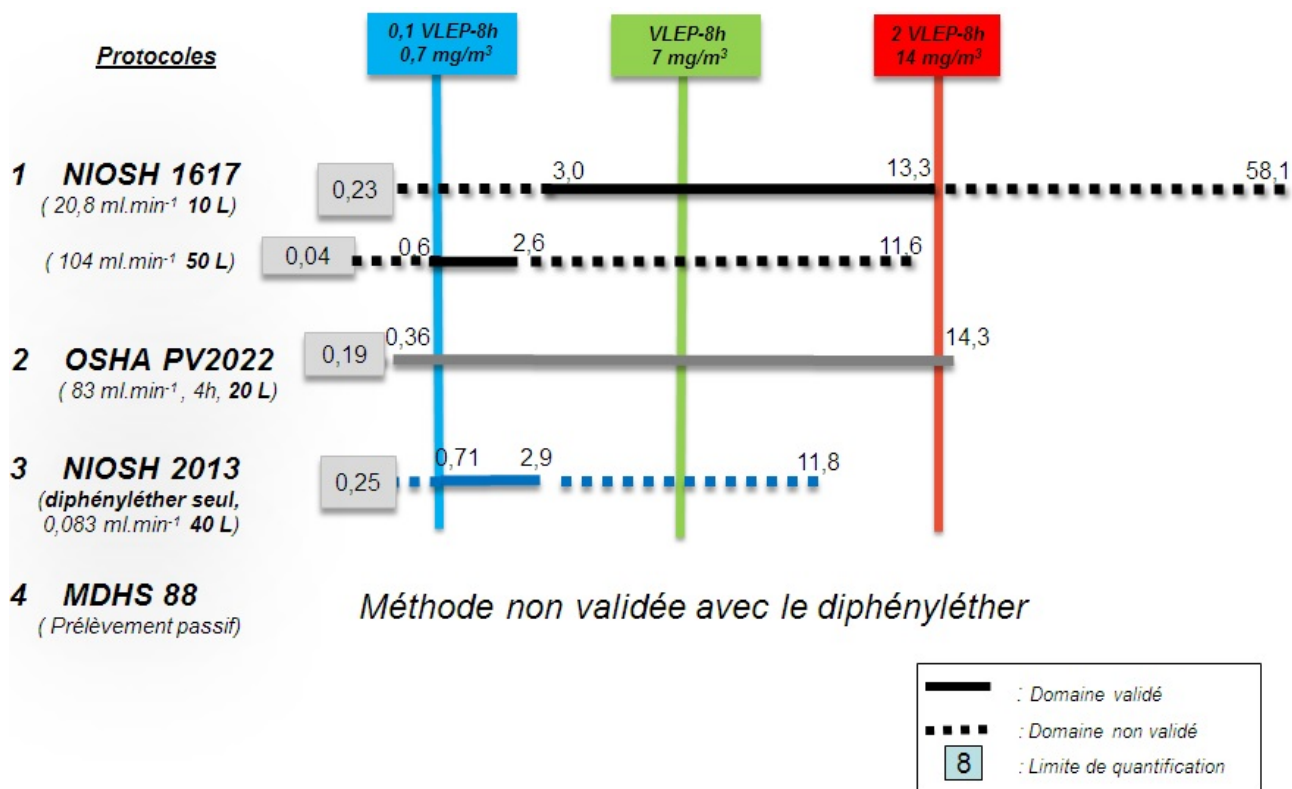


Figure 21 : Diphénylèther - Domaine de validation et limite de quantification des méthodes de mesure comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h établie dans la directive 2017/164

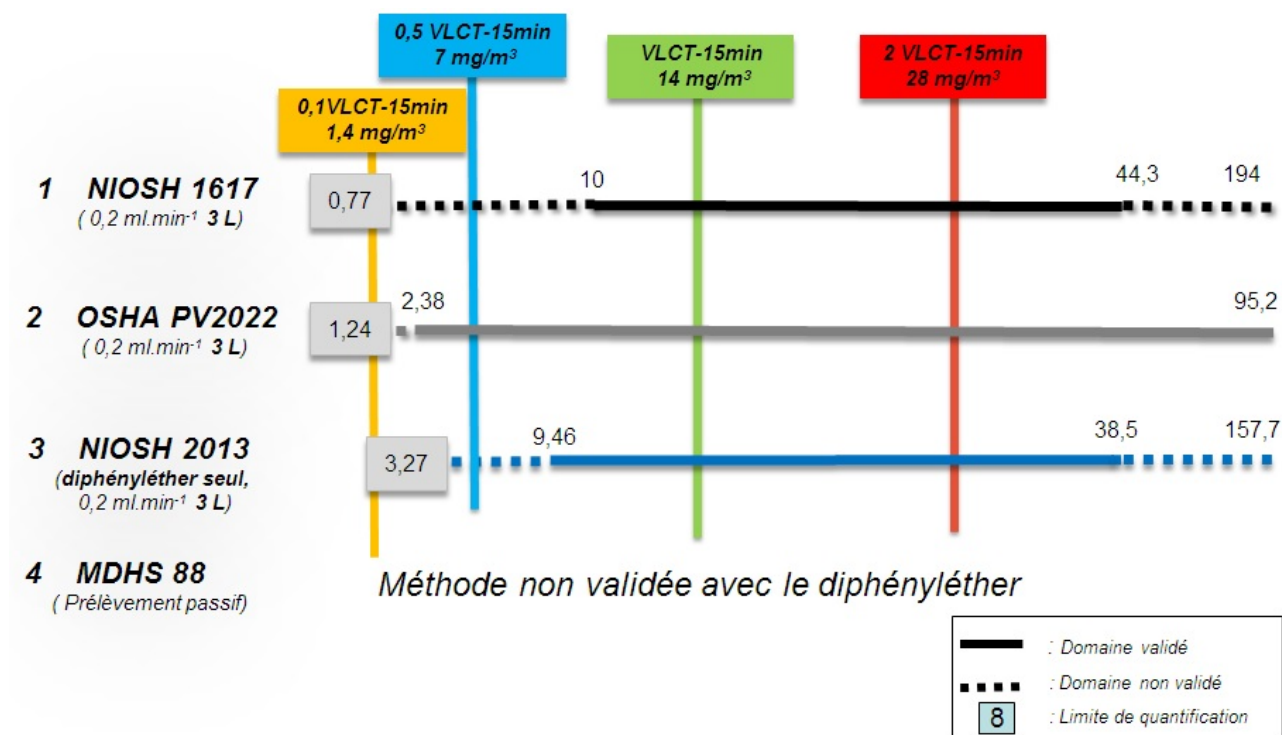


Figure 22 : Diphénylèther - Domaine de validation et limite de quantification des méthodes de mesure comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min établie dans la directive 2017/164

12.3.2.1 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1A ou 1B

Aucune méthode n'est classée en catégorie 1A ou 1B pour le contrôle de la VLEP-8h ou de la VLCT-15 min.

12.3.2.2 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

Aucune méthode n'est classée en catégorie 2 pour le contrôle de la VLEP-8h ou de la VLCT-15 min.

12.3.2.3 Explicitation de la classification des méthodes en catégorie 3

Les 4 méthodes recensées ont été classées en catégorie 3.

12.3.2.3.1 *Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube de charbon actif, extraction par désorption solvant au CS₂ et analyse GC/FID*

Cette méthode s'adresse à la forme gazeuse du polluant et ne permet pas d'évaluer l'éventuelle présence du composé sous la forme d'aérosols. Cette méthode est décrite dans le protocole partiellement validé NIOSH 1617 (1994). Bien que suffisamment sensible elle n'est pas validée sur un domaine adapté au suivi de la VLEP-8h et de la VLCT-15min. L'absence d'une étude sur la conservation des échantillons conduit à classer cette méthode en catégorie 3 conformément aux critères méthodologiques retenus par le groupe de travail pour le classement des méthodes. En outre, la validation ayant été réalisée sous air sec, aucune information n'est donnée sur l'influence des conditions environnementales et plus particulièrement de l'humidité sur la capacité de piégeage du support.

Aucune publication ou rapport complémentaire n'a été trouvé pour renseigner la qualité de la conservation.

La méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle de la VLEP-8h et de la VLCT-15min. Adaptée uniquement à la phase gazeuse, elle n'est pas validée sur un domaine suffisant et ne présente pas de données sur la conservation des échantillons après prélèvement et sur l'influence des conditions environnementales.

12.3.2.3.2 *Méthode n° 2: Prélèvement actif sur support adsorbant Amberlite XAD-7, désorption solvant CS₂ et analyse GC/FID*

Cette méthode est décrite dans le protocole OSHA PV2022 (1988) pour la mesure de l'exposition au diphényléther, au diphényle et au mélange des deux substances. Ce protocole ne prend en compte que la fraction gazeuse de la substance. Son en-tête précise que le protocole est partiellement évalué, au stade de l'essai, donné à titre informatif, et est décrit comme " stopgap method " ce qui peut se traduire par " méthode par défaut dans l'attente d'une méthode validée ".

Si la limite de quantification de la méthode et l'efficacité de désorption ont été étudiés sur un domaine de concentration adapté au suivi de la VLEP-8h et de la VLCT-15 min, la rétention et la conservation n'ont été étudiés qu'à une unique concentration, 7 mg.m⁻³ pour la VLEP-8h équivalente à 47,6 mg.m⁻³ pour la VLCT-15 min. l'absence de données d'incertitudes, hormis le coefficient de variation analytique, conduisent à classer cette méthode en catégorie 3 conformément aux critères méthodologiques retenus par le groupe de travail pour le classement des méthodes.

Aucune publication ou rapport complémentaire n'a été trouvé pour renseigner l'incertitude de la méthode au regard de l'EN 482.

La méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle de la VLEP-8h et de la VLCT-15min. Adaptée qu'à l'évaluation de la phase gazeuse, elle ne présente pas de données sur son incertitude.

12.3.2.3.3 Méthode n° 3: Prélèvement actif sur support adsorbant gel de silice, désorption solvant benzène et analyse GC/FID

Cette méthode est décrite dans le protocole validé NIOSH 2013 (1994) pour la mesure de l'exposition au mélange du diphényléther avec le diphényle. Le dispositif de prélèvement ne permet de prélever que la phase gazeuse, n'a été testé qu'en air sec malgré le caractère fortement hydrophile du gel de silice, toujours associé au diphényle et dans un domaine de validation non adapté au suivi de la VLEP-8h et de la VLCT-15min. L'absence d'une étude sur la conservation des échantillons et l'utilisation du benzène pour la désorption, solvant interdit sauf en vase clos, conduisent également à classer cette méthode en catégorie 3 conformément aux critères méthodologiques retenus par le groupe de travail pour le classement des méthodes.

La méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle de la VLEP-8h et de la VLCT-15min. Outre l'utilisation d'un solvant cancérigène pour la désorption, elle n'est adaptée qu'à l'évaluation de la phase gazeuse, n'est pas validée sur un domaine suffisant et ne présente pas de données sur la conservation des échantillons après prélèvement.

12.3.2.3.4 Méthode n° 4: Prélèvement passif sur support adsorbant charbon actif, désorption solvant CS₂ et analyse GC/FID

Cette méthode, adaptée à la mesure de l'exposition au diphényléther uniquement sous sa forme gazeuse, est décrite dans le protocole MDHS 88 du HSE (1997) pour la mesure par échantillonnage passif sur support charbon actif de la plupart des composés organiques volatils dans l'air, dans une gamme de concentration allant de 1 à 1000 mg.m⁻³ pour une durée d'exposition variable de 30 minutes à 8 heures.

Pour les quatre dispositifs de prélèvement passif, Dräger ORSA-5, 3M 3500 et 3520 ainsi que SKC 575-001, les débits d'échantillonnage indiqués pour le diphényléther sont des données théoriques ou idéales calculées d'après des coefficients de diffusion connues ou estimées et du calcul des constantes géométriques caractéristiques des dispositifs de prélèvement. Les débits d'échantillonnage résultant ne sont pas validés selon l'EN 838 - Exposition sur les lieux de travail - Procédures pour le mesurage des gaz et vapeurs à l'aide de dispositifs de prélèvement par diffusion - Exigences et méthodes d'essai – d'avril 2010 et l'EN 482. Ils sont classés en niveau de validation C, débits d'échantillonnage calculés et non issus de l'expérimentation et conduisent le groupe à classer la méthode en catégorie 3.

À noter que le diphényléther n'apparaît dans aucun des trois mélanges, regroupant 39 composés organiques volatils, utilisés pour valider la méthode.

La méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle de la VLEP-8h et de la VLCT-15min. Le dispositif de prélèvement n'est pas adapté pour la collecte de la fraction aérosol. Pour l'évaluation de la fraction gazeuse, aucun badge ne possède une valeur de débit d'échantillonnage validée par l'expérimentation et la plupart des données de validation sont manquantes.

12.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Aucune méthode spécifique à la mesure du diphényléther dans l'air intérieur n'a été recensée.

12.4 Conclusions et recommandations

Quatre méthodes de mesure du diphényléther dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube de charbon actif, désorption CS₂, analyse par GC/FID
- Méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube d'amberlite XAD2, désorption CS₂, analyse par GC/FID
- Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube de gel de silice, désorption solvant, analyse par GC/FID,
- Méthode n°4 : Prélèvement passif sur badge de charbon actif, désorption CS₂, analyse par GC/FID

Aucunes des méthodes identifiées ne répond aux exigences de la norme NF EN 482 pour être classée en catégorie 1A, 1B ou 2 pour le suivi de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15min.

Le groupe de travail a classé en catégorie 3, les méthodes, mentionnées ci-dessus, qui ne permettent pas d'évaluer l'exposition du diphényléther lorsqu'il est émis, totalement ou partiellement, sous la forme d'un aérosol.

Toutes les méthodes identifiées ne se rapportent qu'à la mesure de la phase gazeuse du polluant et présentent en outre des lacunes dans leurs données de validation, données de conservation, d'incertitudes, débits de diffusion, qui conduisent les experts à les classer en catégorie 3 même au regard de l'évaluation du risque d'exposition qu'aux seules vapeurs du diphényléther.

Le groupe de travail recommande, aux fins de comparaison aux valeurs limites d'exposition établies dans la directive 2017/164, la mise au point et la validation d'une méthode de mesure permettant de prélever conjointement les phases particulaire et vapeur de la substance respectant les exigences de la norme NF EN 13936.

12.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes de mesure : 13/02/2016

Publications :

Anses (2015) Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur. Rapport du groupe de travail « Métrologie ». Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

SCOEL (2012) - Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for diphenyl ether, European Commission, Employment, Social Affairs & Inclusion, SCOEL/SUM/182 December 2012, (<http://ec.europa.eu/social/keyDocuments.jsp?advSearchKey=diphenyl+ether&mode=advancedSubmit&langId=en&policyArea=&type=0&country=0&year=0>, accède le 13/02/2016).

Health effects of selected chemicals, Volume 4-5 Nord 1999:15, Nordic Council of Ministers, Copenhagen 1999, ISBN 92-893-0356-5, Diphenyl ether, Prepared for the Nordic Steering Group for Assessment of Health Effects of Chemicals, Raili Laine, Helsinki, Finland, January 1996, p. 179-190.

Protocoles :

HSE MDHS 88 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 88 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using diffusive samplers, solvent desorption and gas chromatography – December 1997, (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs88.pdf>, accédé le 13/02/2016).

Norme NF EN 13936 (2014). Exposition sur les lieux de travail - - Mesurage de l'agent chimique sous forme de mélange de particules aériennes et de vapeur - Exigences et méthodes d'essai. Mars 2014. X 43 -250

NIOSH 1617 : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94, Method 1617, issue 1 : Phenyl ether (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1617.pdf>, accédé le 13/02/2016).

NIOSH 2013 : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94, Method 2013, issue 1 : Phenyl ether - diphenyl mixture (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2013.pdf>, accédé le 13/02/2016).

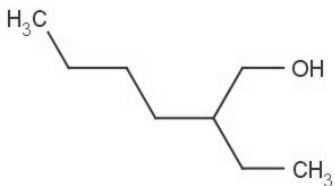
OSHA PV2022 : OSHA Sampling and analytical methods – Method n°2022 : Diphenyl and phenyl ether, May 1988, (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2022/2022.html>, accédé le 13/02/2016).

13 2-Ethylhexan-1-ol

13.1 Informations générales

13.1.1 Identification de la substance

Tableau 89 : Identification du 2-éthylhexan-1-ol

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	2-éthylhexan-1-ol	ECHA (https://echa.europa.eu/brief-profile/-/briefprofile/100.002.941 , consulté le 20/12/2016) CNESST (Canada)
Synonymes :	2-Ethylhexanol, 1-hexanol, 2-éthyl, éthylhexanol, alcool 2-éthylhexylique, isooctanol 2-ethyl- ; 2-ethylhexaan-1-ol ; 2-ethylhexal-1-ol ; 2-Ethylhexan-1-ol ; 2-Ethylhexyl alcohol ; ETHYLHEXANOL-2 ; Octanol	
N° CAS :	104-76-7	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	203-234-3	
Formule brute :	C ₈ H ₁₈ O	
Formule développée :		
Famille chimique	Alcools gras	

13.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 90 : Propriétés physico-chimiques du 2-éthylhexan-1-ol


Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide incolore	HSDB http://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm consulté le 20/12/16)
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) :	130,23	
Point d'ébullition (°C) :	184,34	
Point de fusion (°C) :	-70	
Densité vapeur (air=1)	4,49	
Densité relative (eau=1) :	0,8344	
Tension de vapeur (Pa) :	18,13 à 25 °C	
Solubilité (mg.L ⁻¹) :	880 à 25°C	

13.1.3 Réglementation

Classification et étiquetage : Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP :

La classification fournie par les entreprises à l'ECHA dans le cadre des enregistrements REACH identifie cette substance comme pouvant causer des irritations sérieuses des yeux, et toxique par inhalation, peut causer des irritations cutanées et peut causer des irritations respiratoires (Cf. Tableau 91).

Tableau 91 : Classification du 2-éthylhexan-1-ol

Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Pictogrammes
Skin Irrit. 2 – irritation cutanée, catégorie 2	H 315 : Provoque une irritation cutanée	
Eye Irrit. 2 – irritation oculaire, catégorie 2	H 319 : Provoque une sévère irritation des yeux	
Acute Tox. 4 - Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 4	H 332 : Nocif par inhalation	
STOT SE 3 - Toxicité spécifique pour certains organes cibles — Exposition unique, catégorie 3	H 335 : Peut irriter les voies respiratoire	

<https://echa.europa.eu/brief-profile/-/briefprofile/100.002.941> consulté le 21/12/16

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

Cette substance fait l'objet de plusieurs dossiers d'enregistrement pour un tonnage total compris entre 100 000 et 1 000 000 tonnes par an.

Dans le cadre du plan d'action continu communautaire CoRAP), le 2-Ethylhexanol a fait l'objet d'une évaluation publiée en 2015 (<https://echa.europa.eu/documents/10162/97e52f8f-c6e9-4e28-a2b0-05e938fa11e1>) et dont la conclusion indiquait que cette substance ne nécessitait pas de mesures de suivi réglementaire.

13.1.4 Utilisations professionnelles

Les principaux usages concernent : la synthèse du DEHP (diester de l'acide phtalique et du 2-éthylhexan-1-ol), des esters acryliques, de l'octocrylène (écran solaire). Le 2-éthylhexan-1-ol I est employé comme solvant dans différentes formulations : peintures, nettoyants...Il peut intervenir dans la formulation de produits de protection des plantes (REACH).

13.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

13.2.1 VLEP françaises

Aucune valeur n'a été définie dans la réglementation française.

13.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 5,42 mg.m⁻³
- VLCT-15min = non établie

13.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

13.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Le Tableau 92 présente les méthodes et les protocoles de mesure associés de la concentration de la substance dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur recensés.

Le Tableau 93 présente le principe détaillé des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail.

Tableau 92 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du 2-éthylhexan-1-ol dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur

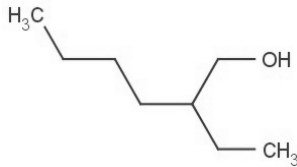
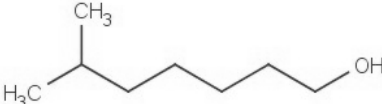
Méthode		Protocole	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1	Prélèvement actif sur tube de charbon actif, Désorption Solvant Analyse CPG/FID	INRS MétroPol M 88 OSHA PV 2033* OSHA non répertoriée	/
2	Prélèvement passif sur badge Désorption Solvant Analyse CPG/FID	MDHS 88	/

Tableau 93 : Principe détaillé des méthodes de mesure du 2-éthylhexan-1-ol dans l'air des lieux de travail

Méthodes					référence protocoles
N°	Type de prélèvement	support	Désorption	Analyse	
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant,	charbon actif	Désorption Solvant	Analyse CPG/FID	INRS MétroPol M 88
					OSHA PV 2033
2	Prélèvement passif sur badge	Dräger ORSA-5, 3M 3500/20 et SKC 575-001	Désorption Solvant	Analyse CPG/FID	MDHS 88

À noter que l'iso-octanol apparaît dans les noms commerciaux du 2-éthylhexan-1-ol selon le site de l'ECHA et figure parmi les synonymes du 2-éthylhexan-1-ol sur d'autres sites. L'iso-octanol correspond à une substance aux fonctionnalités et propriétés physico-chimiques proches du 2-éthylhexan-1-ol (Cf. Tableau 94).

Tableau 94 : Propriétés physico-chimiques des substances proches du 2-éthylhexan-1-ol

	2-éthylhexan-1-ol	Iso-octanol
Formule		
N° CAS	110-65-6	26952-21-6
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	130,23	
Point d'ébullition (°C)	184,34	188
Pression de vapeur (Pa)	18,13	45,8
Source : HSDB https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~Jljpqr:1 le consulté le 20/12/2016)		

La substance relevant du programme de travail VLEP seules les méthodes air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 13.3.2.

Aucune méthode de mesure de la substance dans l'air intérieur n'a été recensée. Les méthodes de mesures de la plupart des composés organiques volatils dans l'air déclinées dans différents protocoles (NF ISO 16017-1 et -2, NF ISO 16000-6, EPA TO1, EPA TO2, EPA TO3, EPA EPA TO14A, EPA TO15, EPA TO17) selon le principe de prélèvement (actif/passif) et/ou de désorption (solvant / thermique) ne mentionnent aucune information spécifique au 2-éthylhexan-1-ol.

13.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164.

Exigences : Compte tenu de la VLEP-8h proposée, les méthodes doivent être validées sur l'intervalle de concentration suivant :

- 0,1 à 2*VLEP-8h = 0,542 – 10,84 mg.m⁻³ pour le suivi de la VLEP-8h

Remarque préalable sur la phase à prélever :

Selon les données disponibles, la pression de vapeur du 2-éthylhexan-1-ol est de 18,13 Pa à 25°C. Afin de satisfaire aux exigences de la EN 482, et selon les recommandations de la norme NF EN 13936, le 2-éthylhexan-1-ol est un agent chimique dont la pression de vapeur est supérieure à 0,001 Pa et inférieure ou égale à 100 Pa à température ambiante, les gouttelettes sont stables pendant une période de temps significative (par exemple, de quelques minutes à plusieurs heures). Il en résulte un mélange de particules en suspension dans l'air et de vapeur qui doit être prélevé en tant que tel.

Les méthodes recensées ne portent que sur la mesure de la phase gazeuse. Elles sont donc classées en catégorie 3 pour la mesure de la phase mixte car les dispositifs de prélèvement ne sont pas adaptés à la mesure de cette phase.

Le tableau suivant présente le classement des méthodes recensées et évaluées pour l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 95 : Classement des méthodes de mesure du 2-éthylhexan-1-ol dans l'air des lieux de travail

Méthodes		référence protocoles	Évaluation
N°	Descriptif		pour contrôle technique réglementaire
			VLEP-8h
1	Prélèvement actif sur tube de charbon actif, Désorption Solvant Analyse CPG/FID	INRS MétroPol M 88	2 pour la phase vapeur 3 pour la phase mixte
		OSHA PV 2033	
2	Prélèvement passif sur badge Désorption Solvant Analyse CPG/FID	MDHS 88	3 pour la phase mixte et vapeur

La figure suivante représente le domaine de validité et limite de quantification de la méthode 1 au regard de la VLEP-8h fixée dans la directive 2017/164.

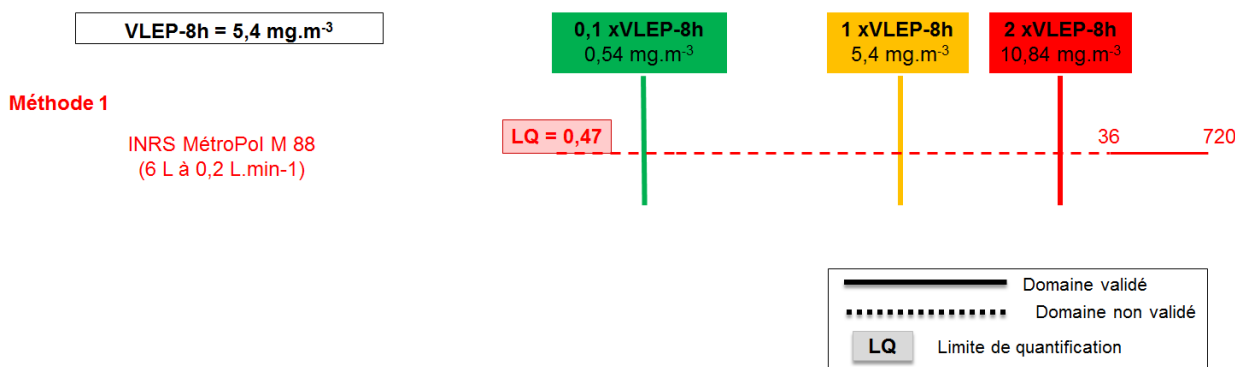


Figure 23 : 2-éthylhexan-1-ol - Domaine de validité et limites de quantification de la méthode 1 comparées au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

13.3.2.1 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1A ou 1B

Aucune méthode n'a été classée en catégorie 1A ou 1B.

13.3.2.2 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

Une méthode a été classée en catégorie 2 pour la mesure de la phase vapeur uniquement mais en catégorie 3 pour la mesure de phase mixte. Elle repose sur un prélèvement actif sur tube de charbon actif, désorption par un solvant analyse en GC/FID.

- Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube de charbon actif, désorption par un solvant analyse en GC/FID.

Cette méthode correspond aux protocoles OSHA PV 2033 et non répertorié, et au protocole MétroPol M 88. Le protocole OSHA PV 2033 fournit des données de validation pour l'iso-octanol aux fonctionnalités et propriétés physico-chimiques proches du 2-éthylhexan-1-ol.

Les données de validations disponibles dans le protocole INRS MétroPol M 88 ont été obtenues pour un prélèvement de 6L d'air soit 30 min dans les conditions de débit préconisées par le protocole, et les données de validation dans le protocole OSHA PV 2033 ont été obtenues pour un prélèvement de 10 L soit 50 min dans les conditions de débit préconisées par le protocole.

Domaine de validation :

La méthode est validée entre :

- 36 mg.m⁻³ et 720 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 6 L, soit entre 6,7 et 133 fois la VLEP-8h (Protocole MétroPol M 88).
- 25 et 249 mg.m⁻³ pour un prélèvement d'air de 10 L, soit entre 4,6 et 46 fois la VLEP-8h.

Ces domaines de validation élevés s'expliquent par le fait qu'il n'existait pas de valeur limite pour le 2-éthylhexan-1-ol au moment où ces protocoles ont été élaborés. Le protocole INRS MétroPol M 88 a été développé en référence à la VLEP-8h de l'iso pentanol (360 mg.m⁻³) et une valeur de 270 mg.m⁻³ pour le protocole OSHA.

Limite de détection :

La limite de détection est de 0,86 µg par échantillon, soit :

- 0,14 mg.m⁻³ pour un prélèvement d'air de 6 L (INRS MétroPol M 88).

Limite de quantification :

La limite de quantification déterminée à partir de la limite de détection (LQ = 3.33*LD) du protocole INRS MétroPol M 88 est de 2,86 µg par échantillon, soit :

- 0,47 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 6 L, ce qui correspond à 0,08 fois la VLEP-8h.

Efficacité de désorption :

Le coefficient de désorption a été déterminé par dopage du tube de charbon actif à des niveaux compris entre 216,8 µg et 4320 µg pour le protocole INRS MétroPol M 88 et entre 250 µg et 2490 µg d'iso-octanol pour le protocole OSHA PV 2033.

Dans ces conditions, le coefficient de désorption est compris entre 90,6 et 94,8%. Le coefficient de désorption déterminé est validé sur un domaine compris entre :

- 36 et 720 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 6 L et une désorption avec 5 mL de solution 50/50 de CH₂Cl₂ et CS₂ (INRS MétroPol M 88) ;
- 25 et 249 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 10 L et une désorption avec 2 mL d'une solution à 1% de diméthylformamide dans le CS₂ (OSHA PV 2033)

Taux de récupération :

Sur 8 jours à température ambiante, le taux de récupération est compris entre 86 et 98,6% (INRS MétroPol M 88). Après conservation pendant 15 jours d'échantillons obtenus après dopage, le taux de récupération est de 102% pour une conservation à température ambiante (OSHA PV 2033).

Capacité de piégeage/volume de claquage :

À partir de tubes dopées avec 2,49 mg, et une humidité ambiante de 85%, aucun claquage n'a été observé pour l'iso-octanol (OSHA PV 2033).

Le protocole INRS MétroPol M 88 ne mentionne pas d'étude sur la capacité de piégeage ou le volume de claquage. La gamme de validation a été démontrée jusque 720 mg.m^{-3} avec un volume de prélèvement de 6L, soit une capacité de $4320 \mu\text{g}$ sur le support.

Linéarité du détecteur :

La linéarité de réponse du détecteur a été vérifiée sur l'intervalle correspondant à 36 à 720 mg.m^{-3} pour un volume d'air prélevé de 6 L (INRS MétroPol M 88).

Spécificité de la méthode :

La méthode n'est pas spécifique en ce qui concerne le prélèvement mais devient spécifique par le choix approprié de conditions chromatographiques permettant la séparation du 2-éthylhexan-1-ol d'autres composés interférents.

Conditions environnementales :

La capacité de piégeage a été testée avec une humidité de 85 % à température ambiante (non précisée) (OSHA PV 2033)

Conservation des échantillons :

Les conditions optimales sont données dans l'étude du taux de récupération.

Une réfrigération à 4°C le plus tôt possible après prélèvement par précaution est mentionnée dans le protocole INRS MétroPol M 88.

Domaine de mesure accessible :

Prenant en compte la limite de quantification de la méthode ($2,86 \mu\text{g}$), la capacité de piégeage du tube de charbon actif et en ajustant le débit de prélèvement par exemple à $0,020 \text{ L.min}^{-1}$ et sur une durée de 8 heures sans dépasser le volume de 10 L, le domaine accessible suivant a pu être recalculé :

- INRS MétroPol M 88: $2,86 \mu\text{g}$ à $4320 \mu\text{g}$ sur le support
 - o $0,29 - 450 \text{ mg.m}^{-3}$ @ $9,6 \text{ L}$ et $0,02 \text{ L.min}^{-1}$ sur 8h (couvre 0,1 et 2 VLEP-8h)

Incertitudes :

Seul le protocole OSHA PV 2033 donne une information sur le coefficient de variation analytique moyen qui est de 1,15%.

Les principaux paramètres à prendre en compte (capacité, désorption, conservation...) dans la norme EN 482 ont été étudiés pour l'iso-octanol, substance aux propriétés physico-chimiques proches de celles du 2-éthylhexan-1-ol. Les domaines de validation étudiés sont très supérieurs à ceux correspondant à la VLEP-8h du 2-éthylhexan-1-ol. Cependant compte tenu des données de validation concernant la limite de détection, la capacité de piégeage et le volume maximal prélevé, et en adaptant le débit de prélèvement, cette méthode devrait être utilisable pour le contrôle réglementaire de la VLEP- 8h lorsque la substance est présente dans l'air des lieux de travail uniquement en phase vapeur. La méthode est classée en catégorie 2 pour le contrôle de la VLEP-8h lorsque la substance est présente uniquement sous forme de vapeur dans l'air des lieux de travail. Elle n'est pas adaptée à la mesure de l'exposition au 2-éthylhexan-1-ol lorsque cette substance est présente dans l'air des lieux de travail sous forme de phase mixte et est classée en catégorie 3 : vapeur + gouttelettes.

13.3.2.3 Explication de la classification des méthodes en catégorie 3

Une méthode a été classée en catégorie 3. Elle repose sur un prélèvement passif sur badge, une désorption solvant et une analyse en GC/FID.

- Méthode n°2 : prélèvement passif sur badge désorption solvant et analyse en GC/FID.

La méthode, décrite par le protocole MDHS 88 est une méthode générale de mesure des COV dans l'air des lieux de travail par prélèvement passif sur badges de différentes configurations avec des supports différents. Les vapeurs piégées sur le support sont désorbées à l'aide d'un solvant et la quantification est effectuée par chromatographie en phase gazeuse avec détection FID.

Pour le 2-éthylhexan-1-ol la méthode fournit des informations sur les vitesses d'échantillonnage calculées pour les badges de type Dräger ORSA-5, 3M 3500/20 et SKC 575-001. Le protocole MDHS 88 précise que ces badges peuvent être utilisés sur des durées de prélèvement comprises entre 30 et 480 minutes pour une plage de mesure variant de 1 à 1000 mg.m⁻³.

Les données de validation fournies dans ce protocole restent très générales et ne permettent pas d'évaluer la qualité de la méthode pour mesurer l'exposition au 2-éthylhexan-1-ol.

De ce fait, la méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle de la VLEP-8h lorsque la substance est présente uniquement sous forme de vapeur dans l'air des lieux de travail. Elle est complètement inadaptée à la mesure d'exposition en présence de phases mixtes et par conséquent également classée en catégorie 3 pour le contrôle de la VLEP-8h lorsque la substance est présente sous forme de phase mixte.

13.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Aucune méthode de mesure du 2-éthylhexan-1-ol dans l'air intérieur n'a été recensée.

13.4 Conclusions et recommandations

Concernant la mesure du 2-éthylhexan-1-ol dans l'air des lieux de travail, deux méthodes ont été recensées:

- Méthode n°1 : Prélèvement actif suivi d'une désorption solvant et analyse par GC FID (INRS MétroPol M 88 et OSHA PV 2033) ;
- Méthode n°2 : Prélèvement passif sur support adsorbant suivi d'une désorption solvant et analyse par GC FID (MDHS 88).

Les limites inférieures des domaines de validation des protocoles de la méthode par prélèvement actif sont supérieures à 0,1 fois la VLEP-8h recommandée pour le 2-éthylhexan-1-ol (5,42 mg.m⁻³). Cependant la limite de détection indiquée dans le protocole INRS MétroPol M 88 montre clairement qu'il est possible de mesurer des concentrations inférieures à ce seuil en adaptant le débit et la durée de prélèvement, sachant que la capacité de piégeage, le coefficient de désorption et les taux de récupération sont conformes aux exigences de la norme NF EN 482. Par contre cette méthode permet de mesurer uniquement la phase vapeur du 2-éthylhexan-1-ol, alors que celui-ci est probablement présent sous forme de phase mixte dans l'air des lieux de travail en raison de sa faible tension de vapeur inférieure à 100 Pa à 20°C.

La méthode est classée en catégorie 2 pour la mesure en phase vapeur, en raison de l'adaptation des conditions de prélèvement nécessaires pour pouvoir mesurer sur une durée de 8h, de l'absence de données d'incertitude élargie - seules les données d'incertitude analytique sont

mentionnées dans le protocole PV 2033 et en catégorie 3 compte tenu de son incapacité à mesurer une exposition à une phase mixte de 2-éthylhexan-1-ol.

La méthode par prélèvement passif suivi d'une désorption solvant et une analyse par GC/FID (MDHS88) est une méthode générale applicable aux COV et qui fournit peu de données spécifiques au 2-éthylhexan-1-ol. Les vitesses d'échantillonnages des badges concernés pour le 2-éthylhexan-1-ol en phase vapeur sont des valeurs calculées. De plus la méthode est complètement inadaptée à la mesure de phase mixte.

Pour ces différents motifs cette méthode est classée en catégorie 3.

Tableau 96 : Méthode recommandée pour la mesure du 2-éthylhexan-1-ol dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocole	Catégorie
			contrôle technique réglementaire
			VLEP-8h
N° 1	Prélèvement actif sur tube charbon actif Désorption CS ₂ Analyse GC/FID	MétroPol M 88 OSHA PV 2033	Catégorie 2 uniquement pour la mesure de la phase vapeur (<i>Catégorie 3 pour la mesure de la phase mixte (méthode non recommandée)</i>)

Il conviendrait donc de développer une méthode permettant de prélever simultanément les gouttelettes et vapeurs de 2-éthylhexan-1-ol (phase mixte) ainsi que le préconise la norme NF EN 13936.

13.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes de mesure : août 2016

INRS (2016) MétroPol 2-Ethylhexanol M 88/V01 avril 2016.
http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_88

OSHA (1992) Sampling and analytical methods : Isooctyl Alcohol – partially validated method #2033. 5 pages

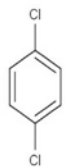
SCOEL (2011) Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for 2-ethylhexanol SCOEL/SUM/158 March 2011. 18 p.

14 1,4-Dichlorobenzène

14.1 Informations générales

14.1.1 Identification de la substance

Tableau 97 : Identification du 1,4-dichlorobenzène

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	1,4-dichlorobenzène	ECHA (https://echa.europa.eu/brief-profile/-/briefprofile/100.002.941 , consulté le 20/12/2016)
Synonymes :	1,4 dichlorobenzene, 1,4-dichloro-benzene ; 1,4-dichlorobenzen ; 1,4-Dichlorobenzene ; 1,4-diclorobenceno ; Benzene, 1,4-dichloro-p-Dichlorbenzol ; p-dichlorobenzene, PDB	
N° CAS :	106-46-7	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	203-400-5	
Formule brute :	C ₆ H ₄ Cl ₂	
Formule développée :		
Famille chimique	Hydrocarbures aromatiques halogénés	

14.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 98 : Propriétés physico-chimiques du 1,4 dichlorobenzène



Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Cristaux blanc ou incolore	HSDB (http://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm consulté le 20/12/16)
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) :	147	
Point d'ébullition (°C) :	174	
Point de fusion (°C) :	53,09	
Densité vapeur (air=1)	5,08	
Densité relative (eau=1) :	0,8344	
Tension de vapeur (Pa) :	231 à 25 °C	
Solubilité (mg.L ⁻¹) :	79 à 25°C	
Facteur de conversion	1 ppm = 6,11 mg.m ⁻³ à 20°C et 1013 hPa	
Principales impuretés	Chlorobenzene, trichlorobenzene ortho- et meta-dichlorobenzene.	

14.1.3 Réglementation

Classification et étiquetage : Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP :

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (CLP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance peut provoquer une sévère irritation des yeux, est susceptible de provoquer le cancer, est très toxique pour les organismes aquatiques, pouvant entraîner des effets à long terme (Cf. Tableau 99).

Tableau 99 : Classification et étiquetage du 1,4-dichlorobenzène

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00	Eye Irrit. 2 - Irritation oculaire, catégorie 2 Carc. 2 – Cancérogénicité, catégorie 2 Aquatic Acute 1 - Dangers pour le milieu aquatique – danger aigu, catégorie 1 Aquatic Chronic 1 - Dangers pour le milieu aquatique – danger chronique, catégorie 1	H319 : Provoque une sévère irritation des yeux H351 : Susceptible de provoquer le cancer H400 : Très toxique pour les organismes aquatiques H410 : Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme	Attention	 

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

Cette substance fait l'objet de plusieurs dossiers d'enregistrement pour un tonnage total compris entre 10 000 et 100 000 tonnes par an.

(Source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.003.092> , consulté le 06 avril 2017)

Elle fait également l'objet d'une restriction (annexe VII Reach) : le 1,4-dichlorobenzène ne doit pas être mis sur le marché ou utilisé, en tant que substance ou en tant que constituant de mélanges à une concentration égale ou supérieure à 1% en poids, comme assainisseur de l'air ou désodorisant de toilettes, de maisons, de bureaux ou d'autres espaces publics intérieurs.

Dans le cadre de la réglementation européenne préexistante concernant l'évaluation et le contrôle des risques présentés par les substances existantes, régie par le règlement n° 793/93, le 1,4-dichlorobenzène a fait l'objet d'une évaluation des risques.

14.1.4 Utilisations professionnelles

Production

Les chlorobenzènes sont typiquement produits par chloration directe suivant une méthode continue utilisant du benzène liquide combiné à du chlore gazeux en présence d'un catalyseur.

Cette réaction produit un mélange d'isomères de chlorobenzène qui varie en fonction des degrés de chloration. Un rendement maximum de dichlorobenzène de 98% est possible dans un traitement dans lequel 2 molécules de chlore sont utilisées pour une molécule de benzène en présence de chlorure ferrique et monochlorure de soufre (IARC 1999). Les 1,2- et 1,4- dichlorobenzène sont les principaux isomères formés ; les ratios dépendent du type de la catalyse. Les isomères du dichlorobenzène sont typiquement séparés par cristallisation et distillation (INERIS, 2006).

Usages / secteurs d'activité

Le 1,4-dichlorobenzène est utilisé en tant qu'intermédiaire de synthèse pour produire d'autres substances.

Les secteurs d'utilisation renseignés par le site de l'ECHA sont la chimie, les produits minéraux (ciments,...) et les produits plastiques.

Le rapport INERIS renseigne que les chlorobenzènes sont principalement utilisés comme solvants dans les procédés ou dans la synthèse de pesticides, des plastiques, des colorants, des produits pharmaceutiques et d'autres composés organiques. Ils sont employés en tant que fumigènes insecticides contre des mites, dans les traitements de métaux, comme décapants pour les tuyauteries (INERIS, 2006). Leur usage comme désodorisants d'air ambiant ou industrie est soumis à restriction (annexe VII Reach).

14.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

14.2.1 VLEP françaises

Le 1,4-dichlorobenzène dispose d'une valeur limite indicative réglementaire (arrêté du Ministère chargé du travail du 30 juin 2004) :

- VLEP-8h = 4,5 mg.m⁻³
- VLCT-15min = 306 mg.m⁻³
- Mention peau : non retenue

14.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 12 mg.m⁻³
- VLCT-15 min = 60 mg.m⁻³

14.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

14.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Le

Tableau 100 présente les méthodes et les protocoles de mesure associés de la concentration de la substance dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur recensés.

Le Tableau 101 présente le principe détaillé des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail.

Tableau 100 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du 1,4-dichlorobenzène dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

Méthode		Protocole	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC – ECD/FID ou autre	DFG method 1 (1982), Métropo_14 (2015), NIOSH 1003 (2003), OSHA ORG-07 (2000), NF ISO 16200-1, NF X 43-267, MDHS 96	/
2	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	ISO 16000-2, HSE MDHS 88 (1997)	/
3	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	DFG method 1 (2010), NIOSH 2549 (1996), NF ISO 16017-1	/
4	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	NF ISO 16017-2 HSE MDHS 80 (1997)	/

Tableau 101 : Principe détaillé des méthodes de mesurage du 1,4-dichlorobenzène dans l'air des lieux de travail

Méthodes					référence protocoles
N°	Type de prélèvement	support	Désorption	Analyse	
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant	Tube de charbon actif	Désorption solvant	Analyse par GC – ECD/FID ou autre	NIOSH 1003 (2003) OSHA ORG-07 (2000)
		Tube de résine XAD 2 Ou tube de gel de silice			DFG method 1 (1982) Métropo_14 (2015) NF ISO 16200-1 NF X 43-267 MDHS 96
2	Prélèvement passif sur support adsorbant	Type A (CA – ORSA-5) Drager ORSA-5 Type B (CA - 3M) - 3M 3500 Type C (SKC)- SKC 575-001 Type E (CA – Assay technology)	Désorption solvant	Analyse par GC/FID	ISO 16200-2 HSE MDHS 88 (1997)
3	Prélèvement actif sur tube adsorbant	Tenax TA Tube multi couche (Carbopack Y, Carbopack B, Carboxen 1003)	Désorption thermique	Analyse par GC/FID	DFG method 1 (2010) NIOSH 2549 (1996) NF ISO 16017-1

Méthodes					référence protocoles
N°	Type de prélèvement	support	Désorption	Analyse	
4	Prélèvement passif sur support adsorbant	Chromosorb 106 Carboxen 596 Tenax TA Carbograph 1	Désorption thermique	Analyse par GC/FID	NF ISO 16017-2 HSE MDHS 80 (1997)

La substance relevant du programme de travail VLEP seules les méthodes air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 14.3.2.

Aucune méthode de mesure du 1,4 dichlorobenzène dans l'air intérieur n'a été recensée. Les méthodes de mesures de la plupart des composés organiques volatils dans l'air déclinées dans différents protocoles (NF ISO 16017-1 et -2, NF ISO 16000-6, EPA TO1, EPA TO2, EPA TO3, EPA TO14A, EPA TO15, EPA TO17) selon le principe de prélèvement (actif/passif) et/ou de désorption (solvant / thermique) ne mentionnent aucune information spécifique au 1,4 dichlorobenzène.

14.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

Compte tenu du fait que 1) la VLEP-8 réglementaire indicative française actuelle est inférieure à la VLEP-8h établie par la directive européenne 2017/164, 2) la VLCT-15min établie par la directive européenne 2017/164 est inférieure à la VLCT-15min réglementaire indicative française, le ministère chargé du travail a été sollicité pour statuer sur le choix des VLEP à retenir pour pouvoir effectuer l'évaluation des méthodes de mesure.

L'évaluation des méthodes de mesure a alors été réalisée au regard des VLEP les plus basses, à savoir :

- VLEP-8h : 4,5 mg.m⁻³ (valeur française)
- VLCT- 15 min: 60 mg.m⁻³ (valeur européenne)

Exigences : Compte tenu des VLEP retenues pour l'évaluation, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- 0,1 à 2*VLEP-8h = 0,45 à 9 mg.m⁻³ pour le suivi de la VLEP-8h
- 0,1 à 2*VLCT-15min = 6 à 120 mg.m⁻³ pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min
- 0,5 à 2*VLCT-15min = 30 à 120 mg.m⁻³ pour le suivi des expositions court terme

Le tableau suivant présente le classement des méthodes recensées et évaluées pour l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 102 : Classement des méthodes de mesure du 1,4-dichlorobenzène dans l'air des lieux de travail

N°	Méthodes		référence protocoles	Évaluation		
	Descriptif			pour contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
				VLEP-8h	VLCT-15 min	
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC – ECD/FID ou autre	Adsorbant Tube de charbon actif	NIOSH 1003 (2003) OSHA ORG-07 (2000)	1B	1B	1B
		Adsorbant Tube de résine XAD 2 Ou tube de gel de silice	DFG method 1 (1982) Métropol_14 (2015) NF ISO 16200-1 NF X 43-267 MDHS 96	3	3	3
2	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID		ISO 16200-2 HSE MDHS 88 (1997)	3	3	3
3	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID		DFG method 1 (2010) NIOSH 2549 (1996) NF ISO 16017-1	1B	1B	1B
4	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID		NF ISO 16017-2 HSE MDHS 80 (1997)	3	3	3

Les 2 graphiques ci-dessous présentent le domaine de mesure accessible des différentes méthodes, ainsi que leur limite de quantification au regard de la VLEP-8h actuelle française et de la VLCT-15min fixée par la directive 2017/164.

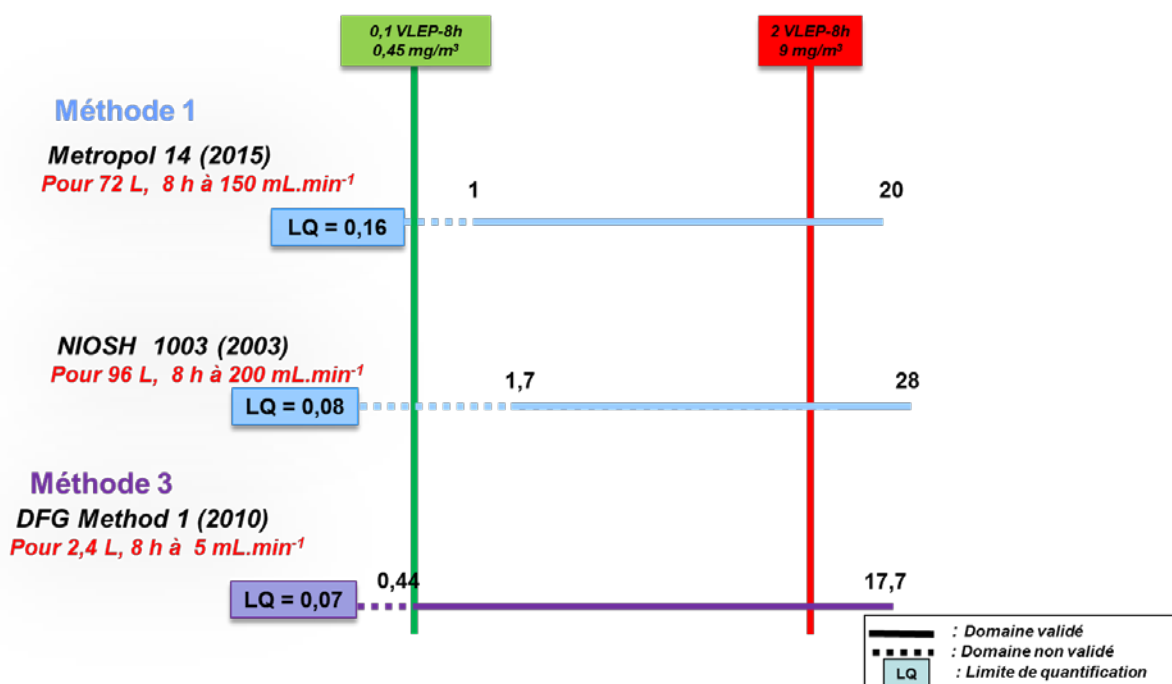


Figure 24 : 1,4-dichlorobenzène - Domaine de mesure accessible des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h actuelle française

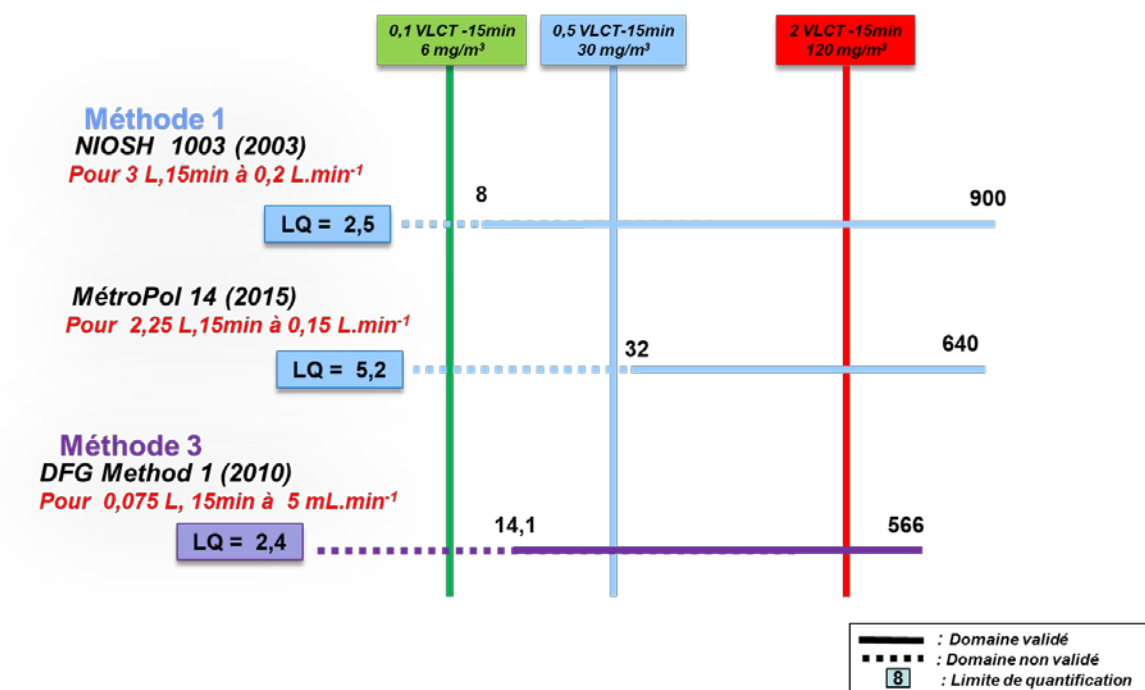


Figure 25 : 1,4-dichlorobenzène - Domaine de mesure accessible des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois et 0,5 à 2 fois la VLCT-15min établie dans la directive européenne 2017/164

14.3.2.1 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1A ou 1B

Deux méthodes ont été classées en catégorie 1B :

- Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, Désorption solvant et Analyse par GC - ECD/FID pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15 min et pour le suivi des expositions court terme.
- Méthode 3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, Désorption thermique, Analyse par GC/FID pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15 min et le suivi des expositions court terme.

14.3.2.1.1 *Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, Désorption solvant, Analyse par GC – ECD/FID ou autre*

Cette méthode est décrite par 7 protocoles : DFG Method 1 (1982), MétroPol 14 (2015), NIOSH 1003 (2003), OSHA ORG-07 (2000), NF ISO 16200-1, NF X 43-267 (2004) et MDHS 96 (2000). Un certain nombre de protocoles sont génériques à l'ensemble des composés organiques volatils, comme les protocoles NF ISO 16200-1, NF X 43-267 et MDHS 96 et ne présentent pas de données spécifiques au 1,4-dichlorobenzène. Le protocole OSHA ORG-07 précise uniquement le débit d'échantillonnage maximal et renvoie au protocole NIOSH 1003.

Le protocole DFG 1 (1982) porte sur des mesures sur des pas de temps très court. En suivant la gamme de débits et de volume de prélèvement préconisés, une mesure de 1 à 5 minutes est possible.

Cette méthode consiste à prélever l'air par pompage au travers d'un tube rempli d'adsorbants différents selon les protocoles (Résine XAD2® pour MétroPol14, gel de silice pour DFG Method 1 et charbon actif pour NIOSH 1003).

Le 1,4-dichlorobenzène adsorbé lors de la phase d'échantillonnage est ensuite désorbé par extraction au solvant (CS₂ pour NIOSH 1003, heptane pour DFG Method 1 ou toluène pour MétroPol 14). L'extrait est ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) ou à un détecteur à capture d'électron (GC-ECD).

Domaine de validation :

En fonction des protocoles, les domaines de validation suivant ont été établis :

- 8,8 à 50,8 mL.m⁻³ soit 53 à 310 mg.m⁻³ pour 1 L d'air (DFG Method 1-1982)
- De 72 à 1440 µg de 1,4-dichlorobenzène ; soit 12 à 240 mg.m⁻³ pour 6 L (MétroPol 14)
- 25 à 2700 µg soit 8,3 à 900 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé (NIOSH 1003).

Limite de détection :

- 1,67 mL.m⁻³ soit 10,0 mg.m⁻³ sur la base d'un volume d'échantillonnage de 1 L (DFG Method 1)
- 3,5 µg de 1,4-dichlorobenzène par échantillon, soit 0,58 mg.m⁻³ pour 6 L (MétroPol 14)
- 2,0 µg de 1,4-dichlorobenzène par échantillon soit 0,67 mg.m⁻³ pour un volume d'échantillonnage de 3 L (NIOSH 1003)

Limite de quantification :

- La limite de quantification estimée à partir de la limite de détection (LQ = 3.33*LD) du protocole DFG 1 est de 33 mg.m⁻³ pour 1L d'air prélevé.

- La limite de quantification déterminée à partir de la limite de détection ($LQ = 3.33 \cdot LD$) est de 11,7 µg de 1,4-dichlorobenzène par échantillon, soit 0,58 mg.m⁻³ pour 6L (MétroPol 14)
- 7,5 µg de 1,4-dichlorobenzène par échantillon soit 2,5 mg.m⁻³ pour un volume d'échantillonnage de 3 L (NIOSH 1003)

Capacité de piégeage/volume de claquage :

L'évaluation initiale de la méthode par le NIOSH a reposé sur des essais par dopage et en atmosphère contrôlée sur des supports SKC 105 de charbon actif.

Le protocole du NIOSH mentionne que la méthode est applicable de 27 à 330 ppm pour 8 L d'air prélevé, soit de 165 à 2016 mg.m⁻³ pour 8L d'air, ce qui correspond à une capacité maximale du support de 16,1 mg (NIOSH 1003).

Le protocole INRS MétroPol M14 et DFG Method 1 ne mentionnent pas d'étude sur la capacité de piégeage ou le volume de claquage. La gamme de validation a été démontrée respectivement jusque 240 et 310 mg.m⁻³ avec un volume de prélèvement de 6 L et de 1 L, soit respectivement une capacité de 1440 µg et 310 µg sur le support.

Efficacité de désorption :

L'efficacité de désorption déterminée pour chacun des supports est la suivante :

- 95,2 à 101,8% pour des masses comprises entre 0,042 mg et 1,006 mg pour une adsorption sur gel de silice (DFG Method 1). L'efficacité de désorption moyenne est de 98% ;
- 98,9 % pour une adsorption du résine XAD 2 (valeur moyenne de K_T ; écart-type : 1,3 pour 6 L @ 72 - 1440 µg) (MétroPol 14) ;
- 98% sur la gamme 25-2700 µg soit 8,3 à 900 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé (NIOSH 1003).

Taux de récupération :

Le taux de récupération évalué pour trois niveaux de concentration compris entre 72 µg et 1440 µg (soit entre 12 et 240 mg.m⁻³ pour 6 L d'air) est compris entre 96,2 et 100,4% (MétroPol 14).

Linéarité du détecteur :

Une relation linéaire entre la hauteur de pic et la concentration a été établie dans la gamme de 16 à 500 µg de 1,4-dichlorobenzène dans 50 mL de n-heptane (DFG Method 1).

La linéarité du détecteur vérifiée jusqu'à 240 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 6 L (MétroPol 14)

Le protocole NIOSH 1003 précise qu'une courbe d'étalonnage doit être réalisée et régulièrement vérifiée.

Spécificité de la méthode :

La méthode permet de mesurer le 1,4-dichlorobenzène parmi d'autres composés organiques volatils. Il convient de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre le 1,4-dichlorobenzène et les autres composés susceptibles d'être coélus. Plusieurs colonnes chromatographiques et programmations de température sont recommandées dans les différents protocoles.

Conditions environnementales :

Il existe une influence de l'humidité sur la capacité de piégeage des différents supports. Le volume de claquage diminue lorsque l'humidité augmente. Il y a lieu de vérifier l'absence du composé sur la seconde zone du tube ou le second tube positionné en série.

Il n'existe pas d'étude spécifique concernant l'influence des conditions environnementales dans les protocoles disponibles et plus particulièrement sur l'influence de l'humidité sur la capacité de piégeage du support. Le charbon actif est une matière poreuse carbonée moyennement hydrophile, sa surface active, 1100 à 1500 cm² par gramme de matière, lui confère un fort pouvoir adsorbant. L'amberlite XAD-2 est une résine ester acrylique poreuse plutôt hydrophobe, sa surface active de l'ordre de 300 cm² par gramme lui confère un pouvoir adsorbant restreint. Le gel de silice, support inorganique poreux très hydrophile, possède une surface active de l'ordre de 600 à 800 cm² par gramme de matière.

Interférences :

Le protocole DFG 1 renseigne les interférences analytiques de certains composés et mentionne également que le benzène, le CS₂ et le cyclohexane dans l'air ne constituent pas des interférences jusqu'à des concentrations respectives de 45, 65 et 45 mg.m⁻³.

Conservation des échantillons :

- Le protocole DFG Method 1 ne précise pas les conditions de conservation des échantillons ni les taux de récupération.
- Les échantillons prélevés sur résine XAD 2 sont stables au moins 8 jours à température ambiante : le taux de récupération est compris entre 93,8 et 95,7% pour trois niveaux de concentration entre 72 µg et 1440 µg (soit entre 12 et 240 mg.m⁻³ pour 6 L d'air) (MétroPol 14)
- Les échantillons prélevés sur tube de charbon actif sont stables 30 jours (NIOSH 1003).

Incertitudes :

Le protocole DFG Method 1 précise des données de fidélité analytique : Präzision : s de 1,5 à 2,9 % et u de 3,1 à 6,1% pour des concentrations de 52,5 µg à 305 µg dans 50 mL de n-heptane pour n = 20. Les données suivantes, relative au prélèvement sur charbon actif, sont mentionnées dans le protocole NIOSH 1003 : Accuracy : 12,5% ; overall precision : 0,052 et measurement precision : 0,022 (NIOSH 1003).

Aucune donnée d'incertitude relative au prélèvement sur tube de résine XAD 2 n'est mentionnée dans le protocole MétroPol 14.

Domaine de mesure accessible:

Les trois protocoles ont été validés sur des gammes de concentration nettement supérieures à 2*VLEP-8h et pour des durées parfois courtes (40 min pour le protocole MétroPol 14).

Pour chaque protocole, le domaine de mesure accessible a été déterminé en considérant une mesure sur 8h au débit préconisé et en tenant compte des limites de quantification et de la capacité du support correspondant à la borne supérieure du domaine de validation (Cf. Tableau 103).

Tableau 103 : Détermination du domaine de mesure accessible pour le suivi de la VLEP-8h avec la méthode 1 (1,4-dichlorobenzène)

	LQ (µg)	Capacité (µg)	Volume d'air pour 8 h de prélèvement au débit recommandé (L)	Domaine accessible (mg.m ⁻³)	Fraction de la VLEP-8h
MétroPol 14	11,7	1440	72 (8h à 0,15L.min ⁻¹)	0,16 à 20	0,04 à 4,4
NIOSH 1003	7,5	2700	96 (8h à 0,2 L.min ⁻¹)	0,08 à 28	0,02 à 6,2

De même, afin d'évaluer l'applicabilité de la méthode pour le contrôle de la VLCT-15min, les domaines de mesure accessibles avec des prélèvements de 15 min ont été calculés (Cf. Tableau 104).

Tableau 104 : Détermination du domaine de mesure accessible pour le suivi de la VLCT-15min avec la méthode 1 (1,4-dichlorobenzène)

	LQ (µg)	Capacité (µg)	Volume d'air pour 15min de prélèvement au débit recommandé (L)	Domaine accessible (mg.m ⁻³)	Fraction de la VLCT-15min
MétroPol 14	11,7	1440	2,25 (15 min à 0,15 L.min ⁻¹)	5,2 à 640	0,09 à 10,7
NIOSH 1003	7,5	2700	3 (15 min à 0,2 L.min ⁻¹)	2,5 à 900	0,04 à 15

La méthode, au travers des données des protocoles MétroPol 14 et NIOSH 1003, permet de couvrir les domaines 0,1 à 2*VLEP-8h et 0,1 à 2*VLCT-15min.

La méthode, bien que validée sur une gamme de concentration élevée et pour des durées de prélèvement inférieure à 4h, permet de couvrir le domaine de 0,1-2 de la VLEP-8h (0,45 – 9 mg.mg.m⁻³) en adaptant les conditions opératoires (augmentation de la durée de prélèvement et du volume à prélever). La méthode permet également de couvrir le domaine de 0,1 à 2*VLCT-15min (6 – 120 mg.m⁻³).

Toutefois, les données de validation disponibles ne sont pas équivalentes selon les supports adsorbants proposés par les protocoles : notamment les données d'incertitudes ne sont pas disponibles pour la méthode mettant en œuvre la résine XAD2 et les conditions de conservation des échantillons prélevés sur gel de silice ne sont pas disponibles.

L'influence des conditions environnementales sur la capacité de piégeage n'est pas mentionnée dans les protocoles, toutefois le charbon actif est moins hydrophile que le gel de silice et présente un pouvoir adsorbant supérieur à la résine XAD2.

Ainsi au regard des différents adsorbants proposés par les protocoles, le groupe de travail recommande la mesure du 1,4 dichlorobenzène par prélèvement sur charbon actif qui présente moins d'influence de l'humidité sur la capacité de piégeage.

La méthode mettant en œuvre un tube de charbon actif est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min et pour le suivi des expositions court terme.

14.3.2.1.2 Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, Désorption thermique, Analyse par GC/FID

Cette méthode est décrite dans les protocoles DFG Method 1 (2010), NIOSH 2549 (1996), NF ISO 16017-1, MDHS 72.

Cette méthode consiste à prélever l'air par pompage au travers d'un tube rempli d'adsorbants différents selon les protocoles (Tenax TA pour DFG Method 1 (2010), tube multi-adsorbant pour NIOSH 2549). Le 1,4-dichlorobenzène adsorbé lors de la phase d'échantillonnage est ensuite désorbé thermiquement. Les COV thermodésorbés sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) ou à un spectromètre de masse (GC-MS).

Un certain nombre de protocoles sont génériques à l'ensemble des composés organiques volatils, comme les protocoles NF ISO 16017-1 et MDHS 72 et ne présentent pas de données spécifiques au 1,4-dichlorobenzène. Le protocole NIOSH 2549, quant à lui, est dédié à un screening des composés organiques volatils de manière générale et par conséquent outre une gamme de débit d'échantillonnage et une gamme de volume d'échantillonnage, aucune donnée spécifique au 1,4-dichlorobenzène n'est disponible même si ce composé est cité comme espèce potentiellement ciblée par ce protocole.

L'évaluation de la méthode a donc été réalisée au regard des données du protocole DFG Method 1-2010.

Domaine de validation :

Le domaine de validation est de 5,3 mg.m⁻³ à 212,1 mg.m⁻³ pour un volume recommandé de 0,2 L.

Limite de détection :

La limite de détection évaluée à partir de la limite de quantification ($LD = LQ * (1/3)$) est de 0,06 µg de 1,4-dichlorobenzène par échantillon soit 0,30 mg.m⁻³ pour un volume d'échantillonnage de 0,2 L.

Limite de quantification :

La limite de quantification est de 0,179 µg de 1,4-dichlorobenzène par échantillon soit 0,90 mg.m⁻³ pour un volume d'échantillonnage de 0,2 L.

Capacité de piégeage/volume de claquage :

La capacité de l'adsorbant a été testée en connectant deux tubes d'échantillonnage (Tenax TA) en série et en dopant le premier tube avec une masse de 1,4-dichlorobenzène de 100 µg et en échantillonnant ensuite un volume de 500 mL d'air ambiant au travers des deux tubes à un débit de 50 mL.min⁻¹. Aucun perçage n'a été observé.

Néanmoins, les recommandations d'échantillonnage mentionnées dans le protocole sont les suivantes : volume d'air échantillonné de 0,2 L et le débit d'échantillonnage de 0,3 L.h⁻¹.

Efficacité de désorption :

L'efficacité de désorption déterminée pour des masses comprises entre 1,060 µg et 42,410 µg (soit entre 5,3 et 212 mg.m⁻³ pour 0,2 L d'air prélevé) est de 93,5 à 103% soit un recouvrement moyen de 99,5%.

Linéarité du détecteur :

Une relation linéaire entre l'aire du pic et la masse de composé dopé sur le tube a été vérifiée dans la gamme 0,05-50 µg de 1,4-dichlorobenzène soit une gamme de concentration de 0,25 à 250 mg.m⁻³ pour un volume d'échantillonnage de 0,2 L.

Spécificité de la méthode :

La méthode permet de mesurer le 1,4-dichlorobenzène parmi d'autres composés organiques volatils. Il convient de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre le 1,4-dichlorobenzène et les autres composés susceptibles d'être coélus. Plusieurs colonnes chromatographiques et programmations de température sont recommandées dans les différents protocoles. Un exemple de chromatogramme est fourni dans le protocole DFG Method 1 -2010 pour illustrer la séparation des différents isomères du dichlorobenzène.

Interférences :

Les essais de validation ont été réalisés avec un mélange des 3 isomères du dichlorobenzène à différentes concentrations.

Conditions environnementales :

Dans la partie discussion du protocole DFG Method 1-2010, il est précisé que la méthode a été testée et est utilisable jusqu'à 70% d'humidité relative sans plus d'informations.

Conservation des échantillons :

Des essais de conservation ont été réalisés à température ambiante sur une durée de stockage de 4 semaines. Le taux de récupération est de 100,7 % pour une masse dopée sur tube de 21,21 µg.

Incertitudes :

Les incertitudes de la méthode ont été déterminées en dopant 6 échantillons avec des solutions contenant les 3 isomères du dichlorobenzène, puis en faisant passer 500 mL d'air à 50 mL.min⁻¹. L'écart type relatif (« standard deviation ») est compris entre 2,1 et 7,4 % pour des concentrations comprises entre 5,3 et 212,1 mg.m⁻³ et l'incertitude élargie (« Expanded uncertainty ») est comprise entre 12,0 et 19,8 % pour la même gamme de concentrations.

Domaine de mesure accessible et capacité de la méthode pour la VLEP-8h:

Le protocole DFG Method 1-2010 a été validé sur une gamme de concentration allant de 1,2 à 47*VLEP-8h mais pour une durée de prélèvement de 40 min, et la limite de quantification dans ces conditions ne permet pas d'atteindre le dixième de la VLEP-8h.

Compte tenu de la borne supérieure du domaine de validation, qui correspond à une capacité du support de 42,42 µg, il devrait être possible d'effectuer un prélèvement de 8h au débit recommandé sans risquer de saturer le support de prélèvement (Cf. Tableau 105).

Tableau 105 : Détermination du domaine de mesure accessible pour le suivi de la VLEP-8h avec la méthode 3 (1,4-dichlorobenzène)

	LQ (µg)	Capacité (µg)	Volume d'air pour 8 h de prélèvement au débit recommandé (L)	Domaine accessible (mg.m ⁻³)	Fraction de la VLEP-8h
DFG Method1-2010	0,179	42,42	2,4	0,07 – 17,7	0,02 – 3,9

Pour une mesure sur 15min au débit de prélèvement recommandé (soit un volume de 0,075 L), le domaine de mesure accessible, compte tenu de la limite de quantification et de la capacité du support est de 2,38 à 566 mg.m⁻³, soit de 0,04 à 9,4 * VLCT-15min.

La méthode satisfait à la plupart des exigences de la norme NF EN 482, bien que validée sur une durée de prélèvement de 40 min.

Toutefois, en adaptant les conditions opératoires (augmentation du volume à prélever pour la mesure sur 8h), il est possible de couvrir le domaine de 0,1 à 2 VLEP-8h (0,45 à 9 mg.m⁻³). La méthode permet de couvrir 0,1 à 2*VLCT-15 minutes (6 – 120 mg.m⁻³).

Des données d'incertitudes sont disponibles.

Des informations concernant l'influence des conditions environnementales sur la capacité de piégeage et les interférences sont mentionnées mais les études non détaillées ce qui conduit à classer cette méthode en catégorie 1B pour le suivi de la VLEP-8h et pour le suivi réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

14.3.2.2 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

Aucune méthode n'a été classée en catégorie 2.

14.3.2.3 Explicitation de la classification des méthodes en catégorie 3

Deux méthodes ont été classées en catégorie 3 pour le suivi de la VLEP-8, le contrôle technique de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme :

- Méthode n°2 : Prélèvement passif sur support adsorbant, Désorption solvant, Analyse par GC/FID
- Méthode n°4 : Prélèvement passif sur support adsorbant, Désorption thermique, Analyse par GC/FID

14.3.2.3.1 *Méthode n°2 : Prélèvement passif sur support adsorbant, Désorption solvant, Analyse par GC/FID-MS ou autre détecteur sélectif*

La méthode 2 est décrite par deux protocoles : HSE MDHS 88 (1997) et ISO 16200-2 (2000). Cette méthode est décrite pour la mesure d'une large gamme de composés organiques volatils dans l'air des lieux de travail et est adaptée à une gamme de concentration allant de 1 à 1000 mg.m⁻³ pour une durée d'exposition variable de 30 minutes à 8 heures selon la capacité de piégeage de l'adsorbant utilisé.

Le débit d'échantillonnage du 1,4-dichlorobenzène est renseigné par les fabricants suivant le support contenant différents types d'adsorbant :

- Type A : Tube Dräger ORSA-5 : $5,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (niveau de validation C) soit 2,4 L pour 8 heures pour les deux protocoles et 0,15 L pour 30 minutes (MDHS 88)
- Type B : 3M 3500/20 : $27,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (validation partielle B) soit 13,3 L pour 8 heures pour les deux protocoles et 0,83 L pour 30 minutes (MDHS 88)
- Type C : SKC 575-001 : $12,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (validation partielle B) soit 6,1 L pour 8 heures pour les deux protocoles et 0,38 L pour 30 min (MDHS 88)
- Type E : Assay Technology : $5,44 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (validation partielle B) soit 2,6 L pour 8 heures (ISO 16200-2)

Les documents décrivant cette méthode renvoient au site du fabricant pour obtenir des informations plus précises. Néanmoins, l'absence de données, y compris celles des fabricants, sur la rétrodiffusion et la variation de débit de diffusion selon les conditions environnementales et la durée d'exposition ainsi que la limite de quantification permettant de bien définir le domaine de mesure et sur l'incertitude, conduisent le groupe de travail à classer cette méthode en catégorie 3.

La méthode est classée en catégorie 3 en raison de l'absence de données de validation spécifiques au 1,4-dichlorobenzène (limite de quantification, rétrodiffusion et données d'incertitudes).

14.3.2.3.2 Méthode n°4 : Prélèvement passif sur support adsorbant, Désorption thermique, Analyse par GC/FID

La méthode 4 est décrite par deux protocoles : HSE MDHS 80 (1995) et ISO 16017-2 (2003). Cette méthode est décrite pour la mesure d'une large gamme de composés organiques volatils dans l'air des lieux de travail et est adaptée pour la mesure de la plupart des composés organiques volatils dans l'air dans une gamme de concentration allant de 1 à $1000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ pour une durée d'exposition variable de 30 minutes à 8 heures selon la capacité de piégeage de l'adsorbant utilisé (MDHS 80). La norme NF EN ISO 16017-2 spécifie quant à elle une gamme de concentration allant de $0,002$ à $100 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ environ pour une durée d'exposition de 8 heures.

Aucun débit d'échantillonnage n'est fourni de manière spécifique pour le 1,4-dichlorobenzène. De même l'absence de données spécifiques au 1,4-dichlorobenzène telles que : gamme de concentration validée, limite de quantification, rétrodiffusion, rendement de désorption, conservation de l'échantillon et données d'incertitudes, conduisent le groupe de travail à classer la méthode en catégorie 3.

La méthode est classée en catégorie 3 en raison de l'absence de données de validation spécifiques au 1,4-dichlorobenzène (gamme de concentration validée, limite de quantification, rétrodiffusion, rendement de désorption, conservation de l'échantillon et données d'incertitudes).

14.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Aucune méthode de mesure du 1,4-dichlorobenzène dans l'air intérieur n'a été recensée.

14.4 Conclusions et recommandations

Concernant la mesure du 1,4-dichlorobenzène dans l'air des lieux de travail, quatre méthodes ont été recensées:

- Méthode n°1 : Prélèvement actif sur support adsorbant, Désorption solvant, Analyse par GC - ECD/FID ou autre
- Méthode n°2 : Prélèvement passif sur support adsorbant, Désorption solvant, Analyse par GC/FID
- Méthode n°3 : Prélèvement actif sur support adsorbant, Désorption thermique, Analyse par GC/FID
- Méthode n°4 : Prélèvement passif sur support adsorbant, Désorption thermique, Analyse par GC/FID

La **méthode n°1** basée sur un prélèvement actif sur différents supports adsorbant en fonction des protocoles (résine XAD2, gel de silice, charbon actif) a été classée par le groupe de travail en **catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15 minutes ainsi que pour le suivi des expositions court terme uniquement pour le support adsorbant en charbon actif** car la plupart des exigences de la norme NF EN 482 sont satisfaites. La méthode, en augmentant le volume de prélèvement, doit permettre de couvrir la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h. Les données de validation disponibles ne sont pas équivalentes selon les supports adsorbants proposés par les protocoles, et les différences d'affinité envers l'eau et de pouvoir adsorbant entre le charbon actif et les autres supports, ont amené à recommander uniquement le prélèvement actif sur tube charbon actif suivi d'une désorption au disulfure de carbone, tel que décrit par le protocole NIOSH 1003.

De même, la **méthode 3**, décrite principalement par le protocole DFG Method 1-2010, a été classée par le groupe de travail en **catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme**. La méthode, basée sur un prélèvement actif sur tube contenant du Tenax, suivi d'une désorption thermique puis d'une analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme ou un spectromètre de masse répond en effet à la plupart des exigences de la norme NF EN 482.

Le groupe de travail a classé en **catégorie 3** les méthodes passives 2 et 4 reposant sur le principe de la diffusion du fait de l'absence de données de validation spécifiques au 1,4-dichlorobenzène.

Le groupe de travail recommande donc les méthodes suivantes :

Tableau 106 : Méthodes recommandées pour la mesure du 1,4-dichlorobenzène dans l'air des lieux de travail

Méthode	Protocole	Catégorie		
		contrôle technique réglementaire		suivi des expositions court terme
		VLEP-8h	VLCT-15min	
N° 1	Prélèvement actif sur <u>tube charbon actif</u> – Désorption CS ₂ - Analyse GC/FID	NIOSH 1003	1B	
N°3	Prélèvement actif sur tube de Tenax - Désorption thermique - Analyse GC/FID	DFG method 1 (2010) NF ISO 16017-1	1B	

14.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes de mesure : novembre 2016

Anses (2016) Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur. Rapport du groupe de travail « Métrologie ». Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

Directive 2017/164 de la Commission du 31 janvier 2017 établissant une quatrième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et portant modification des directives de la Commission 91/322/CEE, 2000/39/CE et 2009/161/UE (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE).

DFG Method n°1, Analytische Methoden. Januar 1981. 1,2-Dichlorobenzol 1,4-Dichlorobenzol

DFG Method n°1, Air Monitoring Methods 2013. Dichlorobenzene isomers (1,2-dichlorobenzene, 1,3--dichlorobenzene , 1,4—dichlorobenzene) [Air Monitoring Methods, 2013]. The MAK Collection.

HSE MDHS 72 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 72 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography – March 1993

(<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs72.pdf>)

HSE MDHS 80 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 80 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using diffusive solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography – August 1995

(<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs80.pdf>)

HSE MDHS 88 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 88 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using diffusive samplers, solvent desorption and gas chromatography – December 1997

(<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs88.pdf>)

HSE MDHS 96 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 96 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography – March 2000

(<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf>)

INERIS (2006) - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques – 1,4-dichlorobenzène - INERIS–DRC-01-25590-01DR019.doc Version N°2.1-juin 2006 – 49 pages (<http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2763>)

INRS MétroPol_14 : dichlorobenzènes. Fiche Version M-14/V01 (12/2015) (http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_14).

ISO 9486:1991 - Air des lieux de travail -- Détermination des hydrocarbures chlorés vaporeux -- Méthode d'analyse par tube à charbon actif/désorption des solvants/chromatographie en phase gazeuse

NF EN 482 +A1 Novembre 2015 : Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques

NF EN ISO 16017-1 : NF EN ISO 16017-1 Mars 2001 - Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire - Partie 1 : échantillonnage par pompage

NF ISO 16000-6 : ISO 16000-6 Mars 2012 – Air Intérieur – Partie 6 : dosage des composés organiques volatils dans l'air intérieur des locaux et chambres d'essai par échantillonnage actif sur le sorbant Tenax TA, désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse utilisant MS ou MS-FID

NF ISO 16200-1 : NF ISO 16200-1 Décembre 2001 - Qualité de l'air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse - Partie 1 : méthode d'échantillonnage par pompage

NF ISO 16200-2 : ISO 16200-2 Juin 2000 - Qualité de l'air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse - Partie 2 : méthode d'échantillonnage par diffusion

NF EN ISO 16017-2 : NF EN ISO 16017-2 Octobre 2003 - Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire - Partie 2 : échantillonnage par diffusion.

NF X 43-267 : NF X 43-267 (mai 2014) Air des lieux de travail – Prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques – Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant

NIOSH 1003 - NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, HYDROCARBONS, HALOGENATED: METHOD 1003, Issue 3, dated 15 March 2003

(<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1003.pdf>)

NIOSH 2549 - NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (Screening): METHOD 2549, Issue 4, dated 15 May 1996

(<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2549.pdf>)

OSHA 04 - OSHA Sampling and analytical methods – Organic vapors - Method ORG-07 :, May 2000,


SCOEL (2011) Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for 2-ethylhexanol SCOEL/SUM/158 March 2011. 18 p.

15 Acroléine

15.1 Informations générales

15.1.1 Identification de la substance

Tableau 107 : Identification de l'acroléine

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	Acroléine	ECHA (http://echa.europa.eu/information-on-chemicals , consulté le 19/10/15) HSDB (http://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm consulté le 19/10/15)
Synonymes :	Prop-2-éнал, acryaldéhyde acryladehyde, 2-propenal	
N° CAS :	107-02-8	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	203-453-4	
Formule brute :	C ₃ H ₄ O	
Formule développée :		
Famille chimique	aldéhyde	

15.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 108 : Propriétés physico-chimiques de l'acroléine





Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide incolore voire jaunâtre	HSDB (http://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm consulté le 19/10/2015)
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) :	56,06	
Point d'ébullition (°C) :	52,6	
Point de fusion (°C) :	-87,7	
Densité vapeur (air=1)	1,94	
Densité relative (eau=1) :	0,8389	
Tension de vapeur (Pa) :	36,5 *10 ³	
Solubilité (g.L ⁻¹) :	2,42	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa :	1 ppm = 2,3 mg.m ⁻³ 1 mg.m ⁻³ = 0,43_ppm	
Principales impuretés	Acétaldéhyde et acétone	

15.1.3 Réglementation

Classification et étiquetage : Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP :

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (ATP06) approuvés par l'Union européenne, cette substance est mortelle par ingestion et par inhalation, est toxique par contact cutanée, peut provoquer des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves, est très toxique pour le milieu aquatique (aigue et chronique) et est très inflammable (Cf. Tableau 109).

Tableau 109 : Classification et étiquetage de l'acroléine

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes	Limites de concentration spécifiques, facteur M	Notes
ATP 06	<p>Flam Liq 2 - Liquide inflammable, catégorie 2</p> <p>Acute Tox 2 - Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 2</p> <p>Acute Tox 3 - Toxicité aiguë (par voie cutanée) ; catégorie 3</p> <p>Skin Corr. 1B - Corrosion/irritation cutanée, catégorie 1B</p> <p>Acute Tox. 1 - Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 1</p> <p>Aquatic Acute 1 - Dangers pour le milieu aquatique – Danger aigu, catégorie 1</p> <p>Aquatic Chronic 1 - Dangers pour le milieu aquatique – Danger chronique, catégorie 1</p>	<p>H225 – Liquide et vapeurs très inflammables</p> <p>H300 – Mortel en cas d'ingestion</p> <p>H311 – Toxique par contact cutané</p> <p>H314 – Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves</p> <p>H330 – Mortel par inhalation</p> <p>H400 – Très toxique pour les organismes aquatiques</p> <p>H410 – Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme</p>	Danger	   	<p>M(chronique) = 1</p> <p>M = 100</p>	Note D

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

Cette substance fait l'objet de 3 dossiers d'enregistrement pour un tonnage total compris entre 100 et 1 000 tonnes par an.

(Source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.001.133>, consulté le 10/01/2017)

Dans le cadre de la réglementation européenne préexistante concernant l'évaluation et le contrôle des risques présentés par les substances existantes, régie par le règlement n° 793/93, l'acroléine a fait l'objet d'une évaluation des risques.

La directive 2010/5/UE a modifié la directive 98/8/CE du 16 février 1998 concernant la mise sur le marché des produits biocides afin d'ajouter l'acroléine en tant que substance active à **l'Annexe 1 pour les produits anti-moisissures (type de produit TP 12)**. Il s'agit de la première étape pour l'évaluation des substances actives biocides aboutissant ou non à leur inscription sur une liste positive européenne. Ensuite les produits doivent être soumis à une autorisation nationale de mise sur le marché avec des exigences communes au niveau européen. La date limite de dépôt des demandes pour les produits biocides était fixée au 1^{er} septembre 2010 (la date d'expiration de l'inscription est fixée au 31 août 2020). S'agissant d'une nouvelle substance active, les produits doivent être autorisés avant d'être mis sur le marché. Aucune période transitoire ne s'applique dans ce cas (arrêté du 19 mai 2004 modifié).

La circulaire interministérielle du 25 février 2005 relative à la prise en compte des effets sur la santé de la pollution de l'air dans les études d'impact des infrastructures routières indique l'acroléine dans la liste de substances recommandées pour l'évaluation des risques sanitaires liés à ces infrastructures.

15.1.4 Utilisations professionnelles

Production / distribution / importation

L'acroléine est produite par oxydation en phase gazeuse à catalyse hétérogène du propène. La production d'acide acrylique par oxydation du propène nécessite cette première étape avec passage par l'intermédiaire de l'acroléine. Elle est aussi un sous-produit de la fabrication de l'acrylonitrile. La production en Europe avait été estimée dans les années 90 à un tonnage de 20 000 à 100 000 par an sur 2 sites de production (Allemagne et France) (CE, 2001).

Usages / secteurs d'activité

L'acroléine est utilisée en tant qu'intermédiaire de synthèse principalement pour la fabrication d'un additif d'alimentation animale (amino-acid D,L-méthionine) (CE, 2001).

15.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

15.2.1 VLEP françaises

L'acroléine dispose d'une valeur limite indicative non réglementaire (circulaire du Ministère chargé du travail du 19 juillet 1982) :

- VLEP-8h = /
- VLCT-15min = 0,25 mg.m⁻³ (0,1 ppm)
- mention peau : non retenue

15.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 0,05 mg.m⁻³
- VLCT-15min = 0,12 mg.m⁻³

15.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

15.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Le Tableau 110 présente les méthodes et les protocoles de mesure associés de la concentration de la substance dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur recensés.

Le Tableau 111 présente le principe détaillé des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail.

Tableau 110 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'acroléine dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur

Méthode		Protocole	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1	Prélèvement actif sur support imprégné de 2,4 DNPH. Désorption solvant (acétonitrile) Analyse par HPLC/UV	DFG Method 1	EPA TO-11A
		BGIA 6045	
		INRS M70	
		NF X 43-264 juillet 2011	
2	Prélèvement actif sur support imprégné de 2-hydroxymethylpiperidine. Désorption toluène – Analyse par GC/ détecteur N	NIOSH 2501	VDI 3862
		NIOSH 2539	
		OSHA 52	
3	Prélèvement par canister Préconcentration Analyse par GC/MS	/	EPA TO 15

Tableau 111 : Principe détaillé des méthodes de mesurage de l'acroléine dans l'air des lieux de travail

Méthodes					référence protocoles
N°	Type de prélèvement	support	Désorption	Analyse	
1	Prélèvement actif	support imprégné de 2,4 dinitrophénylhydrazine (DNPH)	Désorption solvant (acétonitrile)	Analyse par chromatographie liquide – détection UV (HPLC/UV)	DFG Method 1 BGIA 6045 INRS M70 NF X 43-264 juillet 2011
2	Prélèvement actif	support imprégné de 2-hydroxyméthylpiperidine	Désorption solvant (toluène)	Analyse par chromatographie gazeuse – détection azote (GC/NPD)	NIOSH 2501 NIOSH 2539 OSHA 52

L'acroléine relevant du programme de travail VLEP seules les méthodes air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 15.3.2.

Les principales caractéristiques des méthodes de mesures dans l'air intérieur sont décrites dans le rapport publié « Proposition de valeurs guides de qualité de l'air intérieur » (Anses, 2013) et sont synthétisées dans la partie 15.3.3.

15.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164.

Exigences : Compte tenu des VLEP proposées, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- $0,1^* \cdot 2^* \text{VLEP-8h}$: 0,005 – 0,1 mg.m⁻³
- $0,1^* \cdot 2^* \text{VLCT-15min}$: 0,01 – 0,24 mg.m⁻³
- $0,5^* \cdot 2^* \text{VLCT-15min}$: 0,06 – 0,24 mg.m⁻³

Le tableau suivant présente le classement de la méthode recensée et évaluée pour l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 112 : Classement des méthodes de mesurage de l'acroléine dans l'air des lieux de travail

méthode		Référence	Évaluation		
N°	Principe	Protocole « Air des lieux de travail »	VLEP – 8h	VLCT-15 min	
				Contrôle technique réglementaire	Suivi expo court terme
1	Prélèvement actif sur support imprégné de 2,4 DNPH. Désorption solvant (acétonitrile) Analyse par HPLC/UV	DFG Method 1, BGIA 6045, INRS M70, NF X 43-264	3	3	3
2	Prélèvement actif sur support imprégné de 2-hydroxyméthylpiperidine. Désorption toluène – Analyse par GC/ détecteur N	NIOSH 2501, NIOSH 2539, OSHA 52	3	3	3

Les figures suivantes (Figure 26 et Figure 27) représentent le domaine de validité et limite de quantification de la méthode 1 au regard des VLEP-8h et VLCT-15 min établies dans la directive européenne 2017/164.

Concernant la méthode n°1, les données relatives aux protocoles DFG method 1 et BGIA 6045 sont présentées (absence de données pour les autres protocoles).

Concernant la méthode n°2, les données des protocoles NIOSH 2501 OSHA 52, sont indiquées (le protocole NIOSH 2539 décrit une technique de screening).

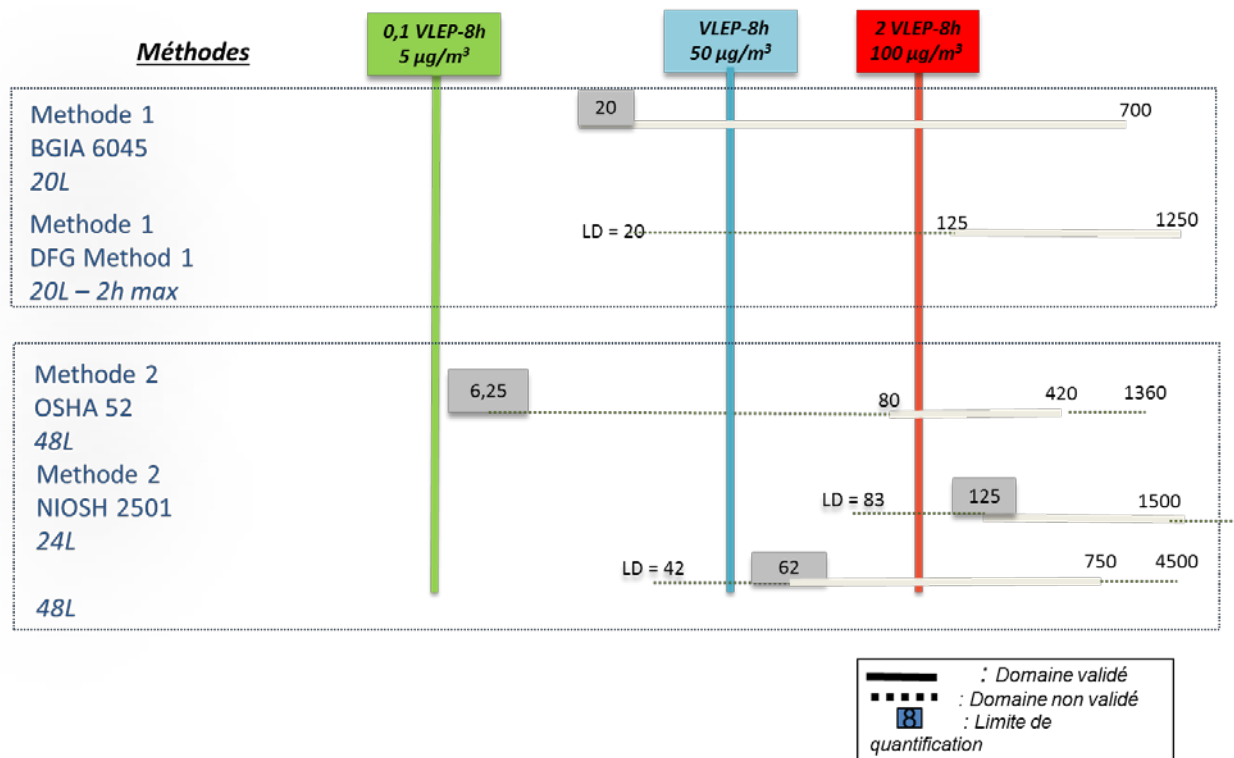


Figure 26 : Acroléine - Domaine de validité et limite de quantification de la méthode 1 comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h établie dans la directive européenne 2017/164

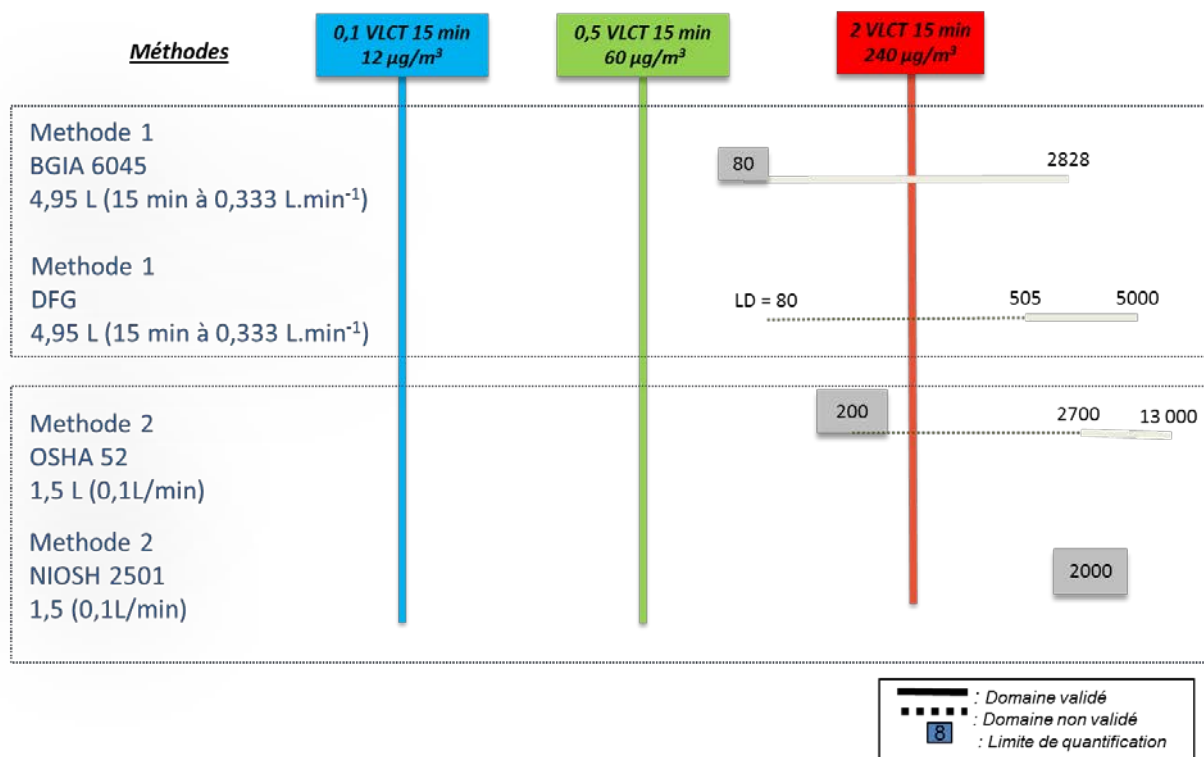


Figure 27 : Acroléine - Domaine de validité et limite de quantification de la méthode 1 comparés au domaine 0,1 à 2 fois et 0,5 à 2 fois la VLCT-15 min établie dans la directive européenne 2017/164

15.3.2.1 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1A ou 1B

Aucune méthode n'a été classée en catégorie 1A ou 1B.

15.3.2.2 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

Aucune méthode n'a été classée en catégorie 2.

15.3.2.3 Explicitation de la classification des méthodes en catégorie 3

Les deux méthodes recensées ont été classées en catégorie 3. Aucune ne satisfait les différents critères permettant un classement en catégorie 1A, 1B et 2.

Les facteurs principaux limitant la mise en œuvre de ces méthodes concernent :

- Pour la méthode 1, la réactivité de l'acroléine, aldéhyde insaturé, rendant instables les dérivés formés avec la 2,4 DNPH.
- Pour la méthode 2, la vitesse de réaction de l'acroléine avec l'adsorbant dérivé limite le débit de prélèvement à 0,1 L.min⁻¹.

15.3.2.3.1 *Méthode n°1 : Prélèvement actif sur support imprégné de 2,4 DNPH. Désorption acétonitrile Analyse HPLC/UV*

Cette méthode est décrite dans le protocole DFG Method 1 (1992), BGIA 6045 et dans le protocole de l'INRS M70 et reprise dans la norme NF X43-264 juillet 2011. Ces protocoles traitent de la détermination des aldéhydes dans l'air des lieux de travail par prélèvement par pompage sur tube, cartouche ou cassette 37 mm contenant un adsorbant imprégné de 2,4 dinitrophénylhydrazine (DNPH) suivi d'une désorption en milieu solvant et d'une analyse par chromatographie liquide à haute performance avec détection UV.

La norme NF X43-264 qui traite des aldéhydes en général, précise certaines exigences mais ne fournit pas de données de validation spécifiques à l'acroléine.

Le protocole INRS M70 est établi pour les aldéhydes (8 composés référencés dont l'acroléine). Certaines données sont présentées pour le valéraldéhyde ou le glutaraldéhyde comme l'étude du coefficient d'adsorption/désorption KT, des tests de conservation des échantillons mais pas pour l'acroléine. Il est par ailleurs indiqué une note spécifique pour les aldéhydes insaturés acroléine et furaldéhyde : il y a une dégradation rapide des dérivés à la fois sur le support et en solution, une désorption la plus rapide possible et une préparation des solutions étalon en parallèle à la désorption sont recommandées.

Cette réactivité de l'acroléine est mentionnée dans le protocole DFG avec la mention de la présence de deux pics chromatographiques liés à la réaction de l'acroléine avec la DNPH. L'intégration des deux pics est conseillée pour une évaluation quantitative de l'acroléine, une proposition alternative est d'attendre 24h après préparation des échantillons et avant analyse afin de déplacer la réaction. Les tests de conservation des échantillons ne sont pas explicités dans le protocole.

Le protocole BGIA 6045 est le plus complet en termes de données de validation spécifiques à l'acroléine. Il est indiqué de manière générale que l'analyse doit être réalisée aussi rapidement que possible après échantillonnage. Les tests de conservation menés (après 7 jours de conservation à température ambiante puis au congélateur (2, 7 et 14 jours) indiquent l'absence de modifications des concentrations obtenues pour les aldéhydes mais sans préciser de résultats. La réactivité de l'acroléine n'est pas spécifiée.

Concernant les limites liées à la réactivité, une recherche bibliographique a été menée en 2012¹⁷ par l'Anses lors de l'accompagnement de la valeur guide de qualité d'air intérieur de l'acroléine afin de documenter les mécanismes réactionnels et les interférences identifiées pour la mesure de l'acroléine.

Le rapport d'expertise collective de l'Anses détaille l'analyse bibliographique réalisée précisant également des pistes pour les méthodes alternatives pour le prélèvement et l'analyse de l'acroléine et d'autres aldéhydes insaturés (Anses, 2013).

Les principaux éléments permettant d'orienter le classement de la méthode basée sur le DNPH pour le suivi de l'acroléine en air des lieux de travail sont repris dans ce rapport.

La Figure 28 décrit la réaction d'un aldéhyde avec la DNPH qui amène la formation d'un complexe hydrazone détecté dans l'UV.

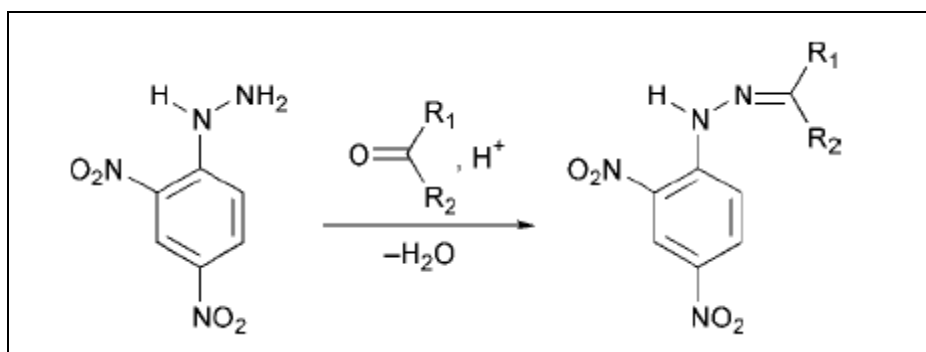


Figure 28 : Réaction d'un composé carbonylé avec la DNPH qui amène la formation d'un dérivé hydrazone (Schulte et al, 2001)

Des limites concernant la dégradation des dérivés d'acroléine à la fois sur le support de prélèvement et dans la solution de désorption pour les méthodes de mesure reposant sur la réaction de l'acroléine avec la DNPH sont documentées dans la littérature (Schulte-Ladbeck, 2001 ; Ho, 2011 ; Herrington, 2012). En raison de l'instabilité des dérivés formés et de leur réactivité, l'analyse doit être réalisée le plus rapidement possible après échantillonnage. Cette instabilité est constatée pour l'acroléine et est aussi mentionnée pour le crotonaldéhyde (Herrington, 2012) car il s'agit d'aldéhydes insaturés ; celle-ci n'est pas observée pour des aldéhydes saturés (formaldéhyde, acétaldéhyde etc.).

Concernant l'acroléine, plusieurs articles documentent les mécanismes réactionnels avec différents agents dérivatisants ou hydrazine (Schulte, 2001 ; Herrington, 2005 et Herrington & Hays, 2012 ; Ho, 2011). Avec un aldéhyde insaturé asymétrique comme l'acroléine, une polymérisation est possible avant la réaction de dérivatisation (Figure 29). L'ajout d'un inhibiteur de polymérisation est généralement utilisé lors de la préparation du système de prélèvement imprégné (Herrington et al, 2005).

¹⁷ Base de données SCOPUS sur la période allant de janvier 1990 à avril 2012 à partir des mots clés suivants : indoor air AND aldehyde OR acrolein.

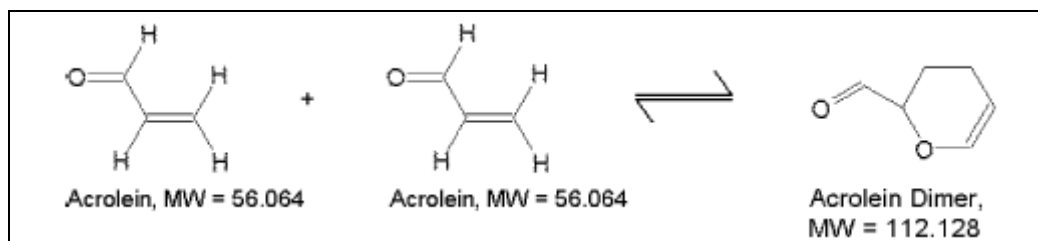


Figure 29 : Formation du dimère d'acroléine (Herrington *et al.*, 2005)

Au niveau de la réaction de dérivation, plusieurs étapes ont été identifiées et sont représentées sur la Figure 30, amenant la formation de plusieurs dérivés de l'acroléine résultant par exemple de la réaction de l'hydrazone-acroléine avec la DNHP, ainsi que, dans certains cas, la formation d'isomères (E et Z) (Schulte, 2001 ; Uchiyama, 2010 ; Herrington & Hays, 2012). La réaction de dérivation est aussi réversible pouvant favoriser les autres étapes de réaction de dérivation. Dans ce cas, l'effet de l'acidité est de maximiser cette réaction (Herrington, 2005). Ces éléments soulignent la complexité de la quantification de l'acroléine à partir de méthodes reposant sur une réaction de dérivation.

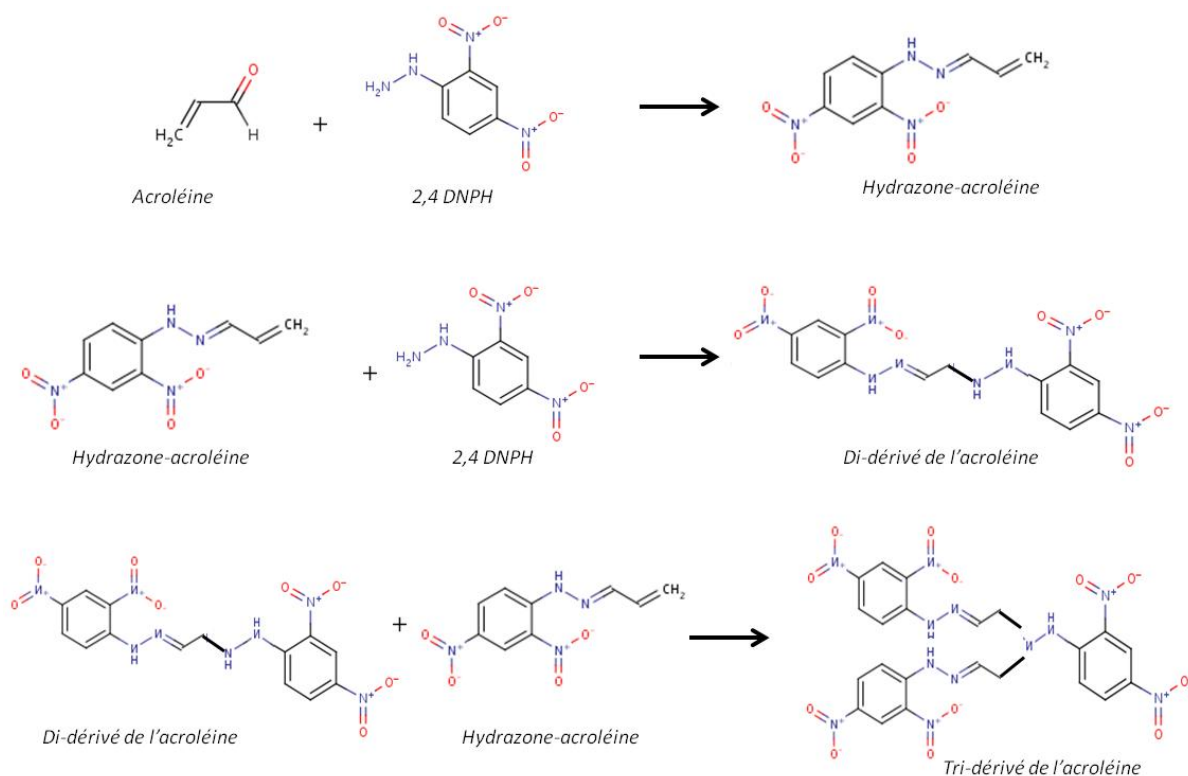


Figure 30 : Représentation des mécanismes réactionnels de l'acroléine avec la DNHP décrits dans la littérature

Schulte *et al.* (2001) ont montré la formation de 3 composés en plus de l'hydrazone-acroléine en fonction du temps, ainsi que d'isomères pour 2 d'entre eux. L'analyse par HPLC-MS¹⁸ a permis d'identifier les dérivés, notés acroléine X et acroléine Y, correspondant à des multi-dérivés de la réaction de dérivation, mais aussi de confirmer la formation de 2 isomères. Il s'agit des composés présentés dans la Figure 30 : X étant le di-dérivé de l'acroléine et Y le tri-dérivé de l'acroléine. Le premier résulte de la réaction de l'hydrazone-acroléine avec la DNHP et le

¹⁸ en mode ionisation chimique à pression atmosphérique et détection par spectrométrie de masse en tandem

deuxième de la réaction du di-dérivé de l'acroléine avec l'hydrazone-acroléine (Herrington & Hays, 2012).

Juste après la réaction de dérivation, le pic correspondant au di-dérivé de l'acroléine (X), apparaît, puis augmente au cours du temps et devient plus important que le pic d'hydrazone-acroléine. Le pic correspondant au tri-dérivé de l'acroléine (Y), puis celui du composé noté acroléine Z, apparaissent également et augmentent avec le temps alors que le pic d'hydrazone-acroléine diminue.

Selon l'article de Schulte *et al.* (2001), le calcul de la somme des différents pics de dérivés (X, Y et Z) peut être recommandé pour une durée de prélèvement d'environ 5 heures pour une estimation du niveau en acroléine dans l'échantillon, mais pas une quantification de la concentration en acroléine. Il attire aussi l'attention sur les possibles problèmes de co-élution avec d'autres hydrazones dans les mélanges complexes et dans ce cas, une surestimation du niveau d'acroléine en faisant les sommes des différents pics. L'analyse par HPLC-MS permettrait d'identifier les dérivés formés ainsi que les composés qui coélueraient.

Ho *et al.* (2011) ont étudié la cinétique de réaction de dérivation sur une cartouche imprégnée de 2,4 DNPH par dopage de plusieurs aldéhydes insaturés. La cartouche a ensuite été conservée à 4°C. Pour l'acroléine, la formation de 2 isomères di-dérivés de l'acroléine, correspondant au composé X de l'article de Schulte *et al.* (2001), a été observée en grande quantité au bout de 6 heures, mais pas celle d'hydrazone-acroléine. Deux isomères tri-dérivés de l'acroléine, correspondant au composé Y de l'article de Schulte *et al.* (2001), sont observés 42 heures après, la quantité des 2 di-dérivés diminuant. Il est précisé que la détermination et la stabilisation des étapes de formation de ces dérivés ne peuvent pas être faites sans modifier les conditions de prélèvement. L'acidité et le ratio entre la quantité d'agents dérivatisants et d'aldéhydes influencent la quantité des multi-dérivés formés. Un équilibre a été atteint dans cette étude après 7 jours de stockage avec une coexistence des dérivés indiquant qu'un seul composé ne peut être recherché pour la quantification. Cette cinétique de réaction a aussi été investiguée à température ambiante en phase liquide, une formation plus lente des di et tri-dérivés a été observée. L'étude indique aussi que la cartouche en gel de silice joue un rôle dans la réactivité de l'acroléine. Des problèmes de coélution peuvent exister lorsque des composés ont des propriétés chromatographiques similaires (exemple des tri-dérivés de l'acroléine et l'hydrazone-glutaraldéhyde).

Ho *et al.* (2011) et Herrington *et al.* (2012) concluent que la méthode de mesure des aldéhydes insaturés à partir de DNPH n'est pas satisfaisante et recommandent le développement d'autres méthodes plus précises reposant sur des agents dérivatisants alternatifs.

A noter que la **norme NF ISO 16000-3** Prélèvement par pompage sur un support pré-imprégné avec l'agent dérivatisant DNPH), désorption à l'acétonitrile et analyse par chromatographie en phase liquide à haute performance – détection aux ultraviolets (HPLC/UV) révisée en décembre 2011 décrit la méthode par prélèvement actif classiquement mise en œuvre pour la mesure du formaldéhyde et d'autres composés carbonyles qui n'incluent pas l'acroléine et fait part de la difficulté de quantifier avec précision cette substance. Cette méthode repose sur le même principe de mesure que celui de la méthode 1 référencée dans le tableau 5.

Afin de compléter cette recherche, une requête complémentaire a été réalisée en janvier 2016 à partir des mots clés Sampling AND analysis AND acrolein. Sur les 28 articles postérieurs à 2012, un article de Shen *et al.*, 2013 intitulé « Comparative study of solid phase adsorption sampling tubes for the analysis of acrolein in ambient air » apporte des éléments quant à la durée de stockage des échantillons selon l'agent dérivatisant utilisé (DNPH ou PFPH-pentafluorophénylhydrazine). Suite à un prélèvement de 20 min, le dérivé acroléine-DNPH se décompose après 5h de stockage. Après 15h, une forte décroissance est observée en parallèle à l'apparition d'autres composés, contrairement au dérivé PFPH-acroléine, nettement plus stable.

Classement de la méthode au regard de la VLEP-8h

Les paramètres définis dans les protocoles DFG Method 1 (1992) ; BGIA 6045 ne permettent pas de valider le suivi de la VLEP-8h. La valeur de 0,1*VLEP-8h n'est pas atteinte à partir d'un prélèvement de 20L (données de validation des protocoles 1h de prélèvement).

Les limites associées à la dérivation de l'acroléine avec la DNPH, mentionnées dans le protocole de l'INRS M70 et décrites dans la littérature ne permettent pas d'envisager une adaptation pour élargir le domaine de validité. Pour ces raisons, **cette méthode est classée en catégorie 3 pour une comparaison à la VLEP-8h.**

Classement de la méthode au regard de la VLCT – 15 min

Les protocoles étudiés ne fournissaient pas de données issues de tests de conservation. L'étude de Shen et al, 2013 confirme une instabilité du dérivé DNPH-acroléine limitant fortement la durée de conservation des échantillons (limitée à quelques heures au plus après la fin du prélèvement < 48h).

La méthode est donc considérée comme non adaptée et classée en catégorie 3 pour une comparaison à la VLCT-15 min.

15.3.2.3.2 Méthode n°2 : Prélèvement actif sur support imprégné de 2-hydroxyméthylpiperidine. Désorption toluène. Analyse par chromatographie gazeuse – détection azote (GC/détecteur N)

Cette méthode regroupe les protocoles NIOSH 2501, NIOSH 2539 et OSHA 52. À noter que parmi les protocoles du NIOSH, le protocole NIOSH 2539 est relatif à une méthode permettant de déterminer la présence de différents aldéhydes dont l'acroléine mais ne permet pas de quantification. Les paramètres techniques étant issus du protocole NIOSH 2501, seul ce dernier sera mentionné.

Le protocole OSHA 52 est assez proche de celui proposé par le NIOSH pour l'acroléine. Les paramètres ont été optimisés afin de pouvoir suivre en parallèle le formaldéhyde et l'acroléine.

Cette méthode consiste à prélever l'air par pompage sur un tube contenant de l'adsorbant XAD-2 imprégné de 2-hydroxyméthylpiperidine. (2-HMP) contenant 150/75 mg (OSHA) ou 120/60 mg (NIOSH) (type Supelco ORBO 23). Un composé dérivé d'oxazolidine est formé qui sera extrait au solvant (toluène) puis analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à azote.

Le protocole NIOSH précise que le débit de prélèvement doit être compris entre 0,01 et 0,1 L.min⁻¹, pour un volume compris entre 1,5 L et 48 L. Il ajoute que la vitesse de réaction de l'acroléine avec l'adsorbant dérivé limite le débit de prélèvement à 0,1 L.min⁻¹. L'OSHA n'aborde pas cet aspect mais recommande également un débit de 0,1 L.min⁻¹ pour un volume de 48 L pour se référer à une VLEP-8h. NB : il est mentionné que ce volume doit être réduit de moitié si le formaldéhyde et l'acroléine sont présents simultanément.

La désorption utilise 1 mL de toluène contenant 0,02% de diméthylformamide (DMF) pour l'OSHA et 2mL de toluène pour le NIOSH.

Les solutions de calibration doivent être préparées en amont (16 heures recommandées pour OSHA, une nuit à température ambiante pour le NIOSH) pour permettre une réaction complète entre l'acroléine et le 2-HMP-XAD-2.

Spécificité de la méthode :

La méthode permet de mesurer l'acroléine parmi d'autres composés aldéhydes dont le formaldéhyde. Les pics des dérivés d'oxazolidines du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde sont séparés de ceux du dérivé d'acroléine.

Sélectivité / interférences :

En présence d'acide dans l'échantillon, la capacité est limitée (NIOSH). Toute substance capable de réagir avec l'adsorbant dérivatisé est un interférent potentiel, les composés contenant un groupe carbonyle comme les cétones sont susceptibles de réagir avec la 2-HMP. Tout composé organique ayant un temps de rétention voisin peut devenir une interférence analytique, le choix de la colonne et des conditions chromatographiques doivent être adaptés pour limiter ces interférences.

Influence des conditions environnementales :

Le volume de claquage a été étudié à 80% d'humidité (NIOSH) : absence de claquage pour une concentration de 4,5 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 8h à 0,1 L.min⁻¹. Des tests ont été menés dans le protocole OSHA pour étudier le volume de claquage avec des quantités plus faibles d'adsorbant et une teneur en humidité de 84% et 25°C (contre 30% et 24°C dans le cas des tests de base). L'humidité relative n'a pas d'influence sur la capacité de l'échantillonneur.

Conservation des échantillons :

Le NIOSH précise que les échantillons sont stables au minimum 4 semaines à 25°C (NIOSH). Le protocole de l'OSHA mentionne que le taux de récupération est supérieur à 88 % sur 19 jours à température ambiante et qu'il est supérieur pour une conservation réfrigérée (-20°C) pendant 15 jours. Les essais sont détaillés.

Efficacité de désorption :

Il n'est pas nécessaire d'appliquer un facteur correctif lié à l'efficacité de désorption, l'étalonnage est réalisé à partir de standards préparés via l'adsorbant dérivé. L'efficacité moyenne de désorption pour les tests effectués sur une gamme de 0,08 mg.m⁻³ à 0,42 mg.m⁻³ pour 48 L prélevés est de 102% (OSHA) avec une déviation standard de 7.3%. Pour tous les niveaux étudiés, l'efficacité moyenne de désorption est proche de 1. Le protocole du NIOSH mentionne un taux de récupération moyen de 107%.

Linéarité du détecteur:

Testée sur une gamme de 4 µg à 20 µg d'acroléine par échantillon soit une gamme de 0,08 mg.m⁻³ à 0,42 mg.m⁻³ pour 48 L (OSHA 52)

Capacité de piégeage/volume de claquage :

- Claquage étudié en atmosphère contrôlée à une teneur de 0,77 mg.m⁻³ d'acroléine, HR (30%), T 24°C. Pour un prélèvement de 83,2 L (416 min à 0,2 L.min⁻¹), la quantité sur seconde zone correspond à 1% du total trouvé sur le tube. La capacité du tube est donc au minimum de 64 µg d'acroléine dans ces conditions.
- Étude complémentaire en limitant la quantité d'adsorbant (inversion du tube 75 mg/150mg). HR 85%, T 25°C. Débit de 0,2 L.min⁻¹ sur 7h (84 L). Le claquage moyen dans ces conditions est de 10,6% (OSHA). L'humidité ne semble pas impacter la capacité de piégeage. Pas de risque de claquage pour une teneur cible de 0,23 mg.m⁻³ et 48 L de prélèvement avec 150 mg d'adsorbant.
- Pas de claquage observé pour un prélèvement de 8h à 0,1 L.min⁻¹ (48 L) à 4,5 mg.m⁻³ d'acroléine à 80% d'humidité relative (NIOSH). La capacité du tube est donc au minimum de 216 µg.

Limite de détection :

- 0,3 µg sur support soit 6,1 µg.m⁻³ pour 48 L d'air prélevé (OSHA 52)).
- 2 µg sur le support soit 41,7 µg.m⁻³ pour 48L d'air prélevé (NIOSH)

Limite de quantification :

- 0,3 µg sur support soit 6,25 µg.m⁻³ pour 48 L d'air prélevé (OSHA 52)).
- 3 µg sur le support soit 62,5 µg.m⁻³ pour 48L d'air prélevé (NIOSH)

Pour les prélèvements de courtes durées, seul le protocole du NIOSH mentionne la possibilité d'effectuer des prélèvements de 15 min, sous réserve de ne pas dépasser le débit de 0,1 L.min⁻¹ (soit 1,5 L d'air prélevé). Dans ce cas, la limite de quantification de 3 µg/échantillon correspond à 2 mg.m⁻³.

Limite associée à un taux de récupération >75 % et une précision meilleure que 25%

Domaines de validation :

- 4 à 20 µg sur le tube ce qui correspond à 0,08 mg.m⁻³ à 0,42 mg.m⁻³ pour 48 L d'air prélevé et à 2,7 à 13 mg.m⁻³ pour 1,5 L d'air prélevé (OSHA)
- 3 à 36 µg sur le tube, ce qui correspond à 0,125 à 1,5 mg.m⁻³ pour 24 L d'air prélevé et à 2 à 24 mg.m⁻³ pour 1,5 L d'air prélevé (NIOSH)

Incertitudes :

- Précision globale de ±13,8% (échantillonnage, conservation à température ambiante) incluant 5% d'incertitude liées à l'échantillonnage. Fidélité analytique donnée par un coefficient de variation globale de 3,4 % (gamme de 0,08 mg.m⁻³ à 0,42 mg.m⁻³) (OSHA).
- Les données d'incertitudes déterminées ne satisfont pas aux exigences du NIOSH sur ce paramètre (incertitude élargie de 29% contre 25%).

Domaine de mesure accessible :

- OSHA : 0,3 – 65 µg (LQ à teneur max testée pour claquage)
 - 6,25 µg.m⁻³ à 1,36 mg.m⁻³ 48 L à 0,1L.min⁻¹ sur 8 heures (légèrement supérieur à 0,1 VLEP-8h et couvre 2 VLEP-8h)
 - VLCT-15 min, non adapté
- NIOSH : 3 - 36 µg - Gamme de validation
 - 125 µg.m⁻³ à 1,5 mg.m⁻³ (24 L à 0,05 L.min⁻¹ sur 8 heures)
 - VLCT-15 min, non adapté

Classement de la méthode au regard de la VLEP-8h

La méthode fournit des éléments détaillés de validation à travers les protocoles étudiés, notamment le protocole OSHA 52.

La valeur de 0,1*VLEP-8h n'est pas atteinte même en partant de la limite de détection donnée par le protocole OSHA.

La restriction sur le débit d'échantillonnage indiquée dans le protocole NIOSH (les débits proposés sont identiques pour les deux protocoles NIOSH et OSHA), limite l'atteinte des valeurs basses. La limite haute ne pose pas de problème en lien avec l'absence de claquage aux teneurs testées.

La méthode est donc considérée comme non adaptée et classée en catégorie 3 pour une comparaison à la VLEP-8h dans les conditions du protocole OSHA.

Classement de la méthode au regard de la VLCT – 15 min

Les recommandations des 2 protocoles ne permettent pas de couvrir le domaine de mesure de 0,5 à 2 fois la VLCT-15min. **La méthode est donc considérée comme non adaptée et classée en catégorie 3 pour une comparaison à la VLCT-15 min**

15.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Les 3 méthodes de mesure recensées dans le Tableau 110 ont été étudiées pour la mesure de l'acroléine en air intérieur dans le cadre des travaux d'expertise de l'Anses (Anses, 2013).

Seule la méthode 3 basée sur des prélèvements par canister n'a pas été évaluée dans la partie précédente. Elle fait l'objet d'un protocole général pour la mesure des COV proposée par l'US EPA pour l'air ambiant mais aussi de deux études spécifiques de l'Eastern Research Group (ERG) décrivant les conditions de mesure spécifique de l'acroléine selon cette méthode (ERG, 2005 et 2007), notamment les données de validation et les paramètres de détection spécifique pour la quantification de l'acroléine par spectrométrie de masse.

Dans le cadre de l'expertise menée par l'ANSES en 2013, un classement des méthodes recensées en 2 catégories a été retenu comme modalité d'évaluation des méthodes de mesure reprenant les principaux critères et exigences de la norme NF EN 482 à l'exception de l'étendue minimale de mesurage.

Concernant la VGAI court terme, la revue des méthodes de mesure a permis de recommander la méthode 3 reposant sur un système de prélèvement actif dans un canister avec une désorption thermique et une analyse par chromatographie en phase gazeuse et détection par spectrométrie de masse (CPG/SM) pour la comparaison des mesures avec la valeur proposée à $6,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour une durée de 1 heure.

Concernant la VGAI long terme, aucune méthode de mesure reposant sur un système de prélèvement par diffusion passive n'est recommandée pour la comparaison de mesures avec la valeur proposée à $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. En effet, la méthode classique de mesure des aldéhydes à partir de DNPH fait apparaître des problèmes de stabilité des dérivés formés dans le cas de l'acroléine.

Des méthodes de mesure alternatives ont été identifiées dans la littérature afin d'identifier les pistes intéressantes pour la validation de méthode de mesure de l'acroléine dans l'air intérieur (Anses, 2013). Seules les méthodes alternatives reposant sur un système de prélèvement actif associé à des durées de prélèvement de quelques minutes à plusieurs heures sont décrites dans le Tableau 113. Celles-ci se rapprochent des méthodes proposées pour la mesure dans l'air des lieux de travail.

Tableau 113 : Méthodes de mesures alternatives reposant sur un prélèvement actif identifiées dans la littérature (Anses, 2013)

N°	Mode d'échantillonnage	Dérivatisation	Désorption	Analyse	Durée de prélèvement	Références
A	Pompage par barbotage avec une solution aqueuse de PFBHA (4 en série)	PFBHA +/- BSTFA	Dichlorométhane	CPG-SM	4 heures	Destailats <i>et al.</i> , 2002
B	Pompage sur tube rempli d'adsorbant « C ₁₈ » imprégné	DNSH	Méthanol	Analyse EC/UV et EC/LIF	2 heures 15 minutes	Pereira <i>et al.</i> , 2002
C	Pompage par barbotage avec une solution contenant	MBTH	Injection directe fraction de l'échantillon	EC-DAD	2 heures 30 minutes	Pereira <i>et al.</i> , 2003
D	Pompage sur tube rempli d'adsorbant « C ₁₈ » imprégné	HBA	Acétonitrile/Eau (1 : 1)	EC-DAD	2 heures	Pereira <i>et al.</i> , 2004
E	Pompage sur tube rempli de Tenax imprégné	PFPH	Désorption thermique	CPG-SM	15 minutes à 4 heures	Ho and Yu, 2004
F	Pompage via chambre à brouillard contenant une solution de bisulfite de sodium (2 en série)	PFBHA après prélèvement	Hexane	CPG-SM	10 à 30 minutes	Seaman <i>et al.</i> , 2006 HEI, 2010
G	Pompage sur tube rempli d'adsorbant « C ₁₈ » imprégné	DNSH	Acétonitrile	CLHP Fluorescence	30 minutes à 24 heures	Herrington and Zhang, 2008
H	Pompage sur tube rempli de Tenax imprégné	PFPH	Hexane	CPG-SM	30 minutes à 4 heures	Pang <i>et al.</i> , 2011

15.4 Conclusions et recommandations

Deux méthodes de mesure de l'acroléine dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- Méthode N°1 : prélèvement par pompage sur tube, cartouche ou cassette 37 mm contenant un adsorbant imprégné de DNPH suivi d'une désorption en milieu solvant et d'une analyse par chromatographie liquide à haute performance avec détection UV.

- Méthode N°2 : par pompage sur un tube contenant de l'adsorbant XAD-2 imprégné de 2-hydroxyméthylpiperidine. (2-HMP) suivi d'une désorption au solvant (toluène) et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à azote.

Les méthodes n°1, et n°2 sont classées en catégorie 3 pour le suivi des VLEP-8h et VLCT-15 minutes.

Pour la méthode 1, des problèmes de stabilité des dérivés formés dans le cas de l'acroléine sont mis en évidence. Pour la méthode 2, la vitesse de réaction de l'acroléine avec l'adsorbant dérivé limite le débit de prélèvement à 0,1 L.min⁻¹, ne permettant pas d'atteindre les concentrations cibles.

Le groupe de travail ne recommande aucune méthode de mesure pour le suivi de la VLEP-8h et VLCT-15 min.

Il conviendrait de développer une méthode de mesure adaptée au suivi de la VLEP-8h et de la VLCT-15min de l'acroléine. Des méthodes alternatives sont décrites dans la littérature et correspondent à des pistes qui mériteraient d'être approfondies afin d'acquérir l'ensemble des données de validation requises.

15.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes de mesure : avril 2015

Anses (2013) Proposition de valeurs guides de qualité de l'air intérieur. L'acroléine. Avis de l'Anses. Rapport d'expertise collective. Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

Anses (2016) Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur. Rapport du groupe de travail « Métrologie ». Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

BIA 6978 : BIA 6978 Stand Lfg.13 - IX/1994 – 1,1-Dichlorethen (<http://www.ifa-arbeitsmappeditigital.de/did/00697800/sg/09/inhalt.html>, accédé le 03/04/2015)

CE (Commission européenne) (2001) European Union Risk Assessment Report. Acryaldehyde. Office for Official Publications of the European Communities, No. EUR 19728 EN (Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg) Joint Research Centre 109 p.

Destailats H., Spaulding R. and Charles M. J. (2002) Ambient Air Measurement of Acrolein and Other Carbonyls at the Oakland-San Francisco Bay Bridge Toll Plaza. *Environ. Sci. Technol.* 36 : 2227-2235.

Herrington J. S. and Zhang J. J. (2008). Development of a method for time-resolved measurement of airborne acrolein. *Atmospheric Environment* 42 : 2429–2436

Herrington J., Zhang L., Whitaker D., Sheldon L. *et al.* (2005). Optimizing a dansylhydrazine (DNSH) based method for measuring airborne acrolein and other unsaturated carbonyls. *J. Environ. Monit.* 7 : 969 – 976.

Herrington J. S. and Hays M. D. (2012). Concerns regarding 24-h sampling for formaldehyde, acetaldehyde, and acrolein using 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH)-coated solid sorbents. *Atmospheric Environment*. 55 : 179-184.

Ho K.F., Liu W.D., Lee S.C., Dai W.T. *et al.* (2011). Unsuitability of using the DNPH-coated solid sorbent cartridge for determination of airborne unsaturated carbonyls. *Atmospheric Environment*. 45 : 261-265.

Ho S.S.H. et Yu J. Z. (2004). Determination of Airborne Carbonyls: Comparison of a Thermal Desorption/GC Method with the Standard 2,4 DNPH/HPLC Method. *Environ. Sci. Technol.* 38 : 862-870.

HSE MDHS 72 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 72 - Volatile organic compounds in air. Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography – March 1993 (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs72.pdf> accédé le 15/04/2015)

HSE MDHS 80 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 80 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using diffusive solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography – August 1995 (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs80.pdf>, accédé le 03/04/2015)

HSE MDHS 88 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 88 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using diffusive samplers, solvent desorption and gas chromatography – December 1997 (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs88.pdf> , accédé le 03/04/2015)

HSE MDHS 96 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 96 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography – March 2000 (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf> accédé le 03/04/2015)

INRS MétroPol 29 : Dérivés Halogénés des Hydrocarbures aliphatiques. Fiche 029/V02.01 (31/01/2009) (<http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html>), absence de données spécifiques au chlorure de vinylidène.

NF EN 482 +A1 Novembre 2015 : Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques

Norme NF ISO 16000-3 (2011) Air intérieur - Partie 3 : dosage du formaldéhyde et d'autres composés carbonylés - Méthode par échantillonnage actif

NF EN ISO 16017-1 : NF EN ISO 16017-1 Mars 2001 - Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire - Partie 1 : échantillonnage par pompage

NF EN ISO 16017-2 : NF EN ISO 16017-2 Octobre 2003 - Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire - Partie 2 : échantillonnage par diffusion.

NF ISO 16200-1 : NF ISO 16200-1 Décembre 2001 - Qualité de l'air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse - Partie 1 : méthode d'échantillonnage par pompage

NF ISO 16200-2 : ISO 16200-2 Juin 2000 - Qualité de l'air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse - Partie 2 : méthode d'échantillonnage par diffusion

NF X 43-267 : NF X 43-267 (mai 2014) Air des lieux de travail – Prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques – Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant

NIOSH 1015 : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94, Method 1015, issue 2 : Vinylidene chloride (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1015.pdf>, accédé le 03/04/2015)

OSHA 19 : OSHA Sampling and analytical methods – Method n°19 : Vinylidene Chloride (1,1-Dichloroethene), April 1980, (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org019/org019.html>, accédé le 03/04/2015)

Pang X, Lewis AC, Hamilton JF. (2011) : Determination of airborne carbonyls via pentafluorophenylhydrazine (PFPH) derivatisation by GC/MS and its comparison with HPLC method. *Talanta*. 85 (1) : 406-414

Pereira E. A., Carrilho E., Tavares M.F.M. (2002). Laser-induced fluorescence and UV detection of derivatized aldehydes in air samples using capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 979 :409–416.

Pereira, E. A., Cardoso A. A., Tavares M. F. M. (2003). Determination of low-aliphatic aldehydes indoors by micellar electrokinetic chromatography using sample dissolution manipulation for signal enhancement. *Electrophoresis*. 24(4): 700-706.

Pereira E. A., Rezende M. O. O., Tavares M. F. M. (2004). Analysis of low molecular weight aldehydes in air samples by capillary electrophoresis after derivatization with 4- hydrazinobenzoic acid. *J.Sep Sci*. 27(1-2): 28-32

Schulte-Ladbeck R., Lindahl R., Levin J-O. and Karst U. (2001) Characterization of chemical interferences in the determination of unsaturated aldehydes using aromatic hydrazine reagents and liquid chromatography. *J. Environ. Monit.* 3 : 306–310

Seaman V. Y., Charles M.J. and Cahill T. M (2006) A sensitive method for the quantification of acrolein and other volatile carbonyls in ambient air. *Anal Chem*. 78 (7) :2405-2412.

Shen C.; Z. Wang;L. Luo 2013 Comparative study of solid phase adsorption sampling tubes for the analysis of acrolein in ambient air 2013 International Conference on Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering , RSETE 2013

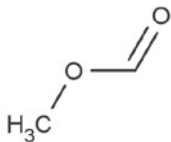
Uchiyama S, Inaba Y, Kunugita N (2010) Determination of acrolein and other carbonyls in cigarette smoke using coupled silica cartridges impregnated with hydroquinone and 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Journal of Chromatography A* 1217(26), 4383-4388.

16 Formiate de méthyle

16.1 Informations générales

16.1.1 Identification de la substance

Tableau 114 : Identification du formiate de méthyle

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	Formiate de méthyle	ECHA (http://echa.europa.eu/information-on-chemicals , consulté le 28/07/16)
Synonymes :	Formate de méthyle, méthanoate de méthyle, méthyl méthanoate Methyl methanoate, Formic acid methyl ester, Methyl Formate, Methylformate	
N° CAS :	107-31-3	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	203-481-7	
Formule brute :	C ₂ H ₄ O ₂	
Formule développée :		
Famille chimique	hydrocarbure aliphatique insaturé halogéné	

16.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques du formiate de méthyle


Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide incolore	HSDB (http://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm consulté le 08/07/16)
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) :	60,05	
Point d'ébullition (°C) :	31,5	
Point de fusion (°C) :	-99,8	
Densité vapeur (air=1)	2	
Densité relative (eau=1) :	0,987	
Tension de vapeur (kPa) :	78	
Solubilité (g.L ⁻¹) :	230	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa :	1 ppm = 2,50 mg.m ⁻³ 1 mg.m ⁻³ = 0,40 ppm	
Principales impuretés	/	

16.1.3 Réglementation

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (CLP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance est un liquide et vapeur extrêmement inflammable, nocive par ingestion et par inhalation, provoque une sévère irritation des yeux et peut irriter les voies respiratoires.

De plus, la classification transmise par les entreprises à l'ECHA dans le cadre des enregistrements REACH identifie que cette substance est toxique en cas d'ingestion, toxique par inhalation, toxique par contact avec la peau et provoque des dommages aux organes (Cf. Tableau 115).

Tableau 115 : Classification du formiate de méthyle

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00	Flam Liq 1 - Liquides inflammables, catégorie 1 Acute Tox 4 - oxicité aigüe par voie orale, catégorie 4 Eye irrit. 2 – lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 2 Acute Tox 4 - oxicité aigüe par inhalation, catégorie 4 STOT SE 3 - Toxicité spécifique pour certains organes cibles ; exposition unique catégorie 3 : irritation des voies respiratoires	H224 – Liquide et vapeurs extrêmement inflammables. H302 – Nocif en cas d'ingestion. H319 – Provoque une sévère irritation des yeux. H332 – Nocif par inhalation. H335 - Peut irriter les voies respiratoires	Danger	

(ECHA - <http://echa.europa.eu/information-on-chemicals>, consulté le 24/10/16)

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

Cette substance fait l'objet d'un dossier d'enregistrement pour un tonnage compris entre 100 000 – 1 000 000 tonnes par an.

16.1.4 Utilisations professionnelles

Production / distribution / importation

Le formiate de méthyle est produit par réaction du méthanol et du monoxyde de carbone (carbonylation)

Usages / secteurs d'activité

Il est utilisé pour la fabrication de produits organiques, insecticide (http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=3756)

16.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

16.2.1 VLEP françaises

La circulaire du Ministère chargé du travail du 13 mai 1987 établit les VLEP indicatives non réglementaires suivantes :

- VLEP-8h = 250 mg.m⁻³ (100 ppm)
- VLCT-15min = non établie
- Mention peau : non retenue

16.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 125 mg.m⁻³ (50 ppm)
- VLCT-15min = 250 mg.m⁻³ (100 ppm).
- Mention peau

16.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

16.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Le tableau suivant présente les méthodes et les protocoles de mesure associés de la concentration de la substance dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur recensés.

Tableau 116 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du formiate de méthyle dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur

Méthode		Protocole	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA PV2041	/
		IRSST 349-1	
2	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	HSE MDHS 88 : 1997	/
		NF ISO 16200-2	/

Le formiate de méthyle relevant du programme de travail VLEP, seules les méthodes de mesure sur l'air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 16.3.2.

Aucune méthode de mesure du formiate de méthyle dans l'air intérieur n'a été recensée. Les méthodes de mesures de la plupart des composés organiques volatils dans l'air déclinées dans différents protocoles (NF ISO 16017-1 et -2, NF ISO 16000-6, EPA TO1, EPA TO2, EPA TO3, EPA TO14A, EPA TO15, EPA TO17) selon le principe de prélèvement (actif/passif) et/ou de désorption (solvant / thermique) ne mentionnent aucune information spécifique au formiate de méthyle.

16.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164.

Exigences : Compte tenu des VLEP proposées, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- 0,1 à 2*VLEP-8 = 12,5 – 250 mg.m⁻³ pour le suivi de la VLEP-8h :
- 0,1 à 2*VLCT-15min = 25– 500 mg.m⁻³ pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min :
- 0,5 à 2*VLCT-15min = 125 – 500 mg.m⁻³ pour le suivi des expositions court-terme

16.3.2.1 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1A ou 1B

Aucune méthode n'est classée en catégorie 1A ou 1B.

16.3.2.2 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

Aucune méthode n'est classée en catégorie 2.

16.3.2.3 Explication de la classification des méthodes en catégorie 3

Les deux méthodes recensées ont été classées en catégorie 3.

16.3.2.3.1 *Méthode n° 1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant charbon actif, désorption par solvant CS₂ et analyse GC/FID*

Cette méthode est décrite par les protocoles OSHA PV2041 et IRSST-349-1. Elle consiste à prélever l'air par pompage au travers d'un tube d'anasorb 747 (OSHA PV2041) ou charbon actif (IRSST 349-1). Le formiate de méthyle est désorbé par extraction avec 3 mL d'un mélange méthanol/diméthylformamide 90/10vv (OSHA PV2041), puis analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID).

Le protocole IRSST 349-1 est très succinct et ne précise pas les conditions de désorption (nature et volume de solvant), ni le domaine de validation, ni l'efficacité de désorption. Les conditions de claquage n'ont pas non plus été déterminées.

Le protocole OSHA PV2041 est plus détaillé bien que partiellement validé. Les données de validation disponibles ont été déterminées par dopage liquide, et passage d'un volume d'air de 3 L, ce qui correspond dans les conditions de débit préconisée par le protocole à 1h de prélèvement.

La gamme de validation est de 115 à 1540 µg sur le tube, ce qui correspond à une gamme de concentration de 38,3 à 513 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé. Ainsi en conservant le débit de

prélèvement recommandé, la méthode couvre 0,3 à 4*VLEP-8h pour une heure de prélèvement. La limite de quantification estimée à partir de la limite de détection ($LQ = 3,3*LD$) est de 31,3 μg sur le tube soit 10,4 mg.m^{-3} pour 3 L d'air prélevé.

Toutefois, les incertitudes de la méthode n'ont pas été déterminées, ce qui au regard de la méthodologie du GT constitue un critère d'exclusion.

Par ailleurs, il est à noter le faible taux de récupération après stockage 7 jours à 0 ou -5°C : respectivement 81,7 et 82,9 %.

La méthode est partiellement validée. Les rares données de validation ont été obtenues pour une durée de prélèvement de 1h. Les données d'incertitudes n'ayant notamment pas été déterminées et le taux de récupération étant de l'ordre de 82% donc non conforme aux exigences normatives, la méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

16.3.2.3.2 Méthode n° 2 : Prélèvement passif sur tube ou badge charbon actif, désorption par solvant CS_2 et analyse GC/FID

Cette méthode est décrite dans le protocole MDHS 88 du HSE (1997) et reprise dans la norme NF EN ISO 16200-2 (2003). Cette méthode est appropriée pour la mesure de la plupart des composés organiques volatils dans l'air dans une gamme de concentration allant de 1 à 1000 mg.m^{-3} pour une durée d'exposition variable de 30 minutes à 8 heures selon la capacité de piégeage de l'adsorbant utilisé.

Le débit d'échantillonnage du formiate de méthyle est renseigné par les fabricants suivant le support utilisé :

- Tube Dräger ORSA-5 (charbon actif) : 8,17 mL.min^{-1} (niveau de validation C)
- Badge 3M 3500/20 (charbon actif) : 45,0 mL.min^{-1} (niveau de validation C)

Ces débits ont été calculés et non pas déterminés expérimentalement.

Aucune information complémentaire n'est disponible sur les différentes notes techniques disponibles sur le site des fabricants.

La méthode est donc classée en catégorie 3 en raison de l'absence de données de validation spécifiques au formiate de méthyle (limite de quantification, domaine de validation, rétrodiffusion et données d'incertitudes) et en raison d'un débit d'échantillonnage non déterminé expérimentalement.

16.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Aucune méthode de mesure du formiate de méthyle dans l'air intérieur n'a été recensée

16.4 Conclusions et recommandations

Deux méthodes de mesure du formiate de méthyle dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID

- Méthode n°2 : Prélèvement passif sur support adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID

Ces deux méthodes ont été classées en catégorie 3 pour le contrôle technique de la VLEP-8h et de la VLCT-15min et pour le suivi des expositions court-terme.

En effet, la méthode n°1 n'est que partiellement validée et les rares données de validation ont été obtenues pour une durée de prélèvement de 1h. Les données d'incertitudes n'ont pas été déterminées et le taux de récupération est de l'ordre de 82%.

La méthode n°2 ne présente pas de données de validation spécifiques au formiate de méthyle (limite de quantification, domaine de validation, rétrodiffusion et données d'incertitudes) et le débit d'échantillonnage des deux supports de prélèvement passif identifiés ont été calculés et non pas déterminé expérimentalement.

Le groupe de travail recommande de développer et valider une méthode de mesure du formiate de méthyle pour le suivi des VLEP-8h et VLCT-15min.

16.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes de mesure : Juillet 2016

Anses (2016) Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur. Rapport du groupe de travail « Métrologie ». Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

HSE MDHS 88 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 88 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using diffusive samplers, solvent desorption and gas chromatography – December 1997

(<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs88.pdf>, accédé le 03/04/2015)

NF ISO 16200-2 : ISO 16200-2 Juin 2000 - Qualité de l'air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse - Partie 2 : méthode d'échantillonnage par diffusion

OSHA PV2041 - OSHA Sampling and analytical methods – Method n°PV2041 : Mehtyl formate – April 1992 (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2041/2041.html>, accede le 13/07/2016)

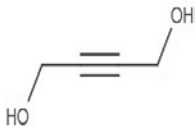
IRSST 349-1- Fiche des substances du Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air en milieu de travail : Formate de méthyle (<http://www.irsst.qc.ca/laboratoires/outils-references/contaminants-air-milieu-travail/substance/i/66>, accede le 13/07/2016)

17 But-2-yne-1,4-diol

17.1 Informations générales

17.1.1 Identification de la substance

Tableau 117 : Identification du but-2-yne-1,4-diol

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	But-2-yne-1,4-diol	ECHA (http://echa.europa.eu/information-on-chemicals , consulté le 02/09/2016)
Synonymes :	2-butyne,1,4-diol 2-Butyne-1,4-diol Butynediol POE Butyne Diol	
N° CAS :	110-65-6	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	203-788-6	
Formule brute :	C ₄ H ₆ O ₂	
Formule développée :		
Famille chimique	Alcyne et diol	

17.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 118 : Propriétés physico-chimiques du but-2-yne-1,4-diol

Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Cristaux blancs voire légèrement jaunes	HSDB (https://toxnet.nlm.nih.gov/ consulté le 02/09/2016)
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) :	86,09	
Point d'ébullition (°C) :	238	
Point de fusion (°C) :	50	
Densité vapeur (air=1)	/	
Densité relative (eau=1) :	1,115 (à 20°C)	
Tension de vapeur (Pa) :	0,07 (à 25°C)	
Solubilité (g.L ⁻¹) :	3740	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa :		
Principales impuretés	/	

17.1.3 Réglementation

Classification et étiquetage : Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP :

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (CLP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance est toxique en cas d'ingestion, nocive par contact cutané, toxique par inhalation, peut provoquer des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves, peut provoquer une allergie cutanée et présente un risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée (Cf. Tableau 119).

Tableau 119 : Classification du but-2-yne-1,4-diol

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Pictogrammes
CLP00	Acute Tox. 3 - Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 3 Acute Tox. 4 – Toxicité aiguë (par voie cutanée), catégorie 4 Acute Tox.3 – Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 3 Skin Corr. 1B – Corrosion cutanée, catégorie 1B Skin Sens 1 – Sensibilisation cutanée, catégorie 1 STOT RE 2 - Toxicité spécifique pour certains organes à la suite d'expositions répétées, catégorie 2	H301 – Toxique en cas d'ingestion H312 – Nocif par contact cutané H331 – Toxique par inhalation. H 314 – Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves H317 - Peut provoquer une allergie cutanée H373 - Risque présumé d'effets graves pour les Organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée	

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

Cette substance fait l'objet de plusieurs dossiers d'enregistrement pour un tonnage total supérieur à 100 tonnes par an.

(Source Echa : <http://echa.europa.eu/information-on-chemicals>, consulté le 27/07/16)

17.1.4 Utilisations professionnelles

Production / distribution / importation

Le but-2-yne-1,4-diol est produit par réaction de l'acétylène et du formaldéhyde (synthèse Reppe) en réacteur fermé sous haute pression.

Usages / secteurs d'activité

Le but-2-yne-1,4-diol est utilisé pour la fabrication des produits suivants : produits de nettoyage et de lavage, produits de revêtement, produits de traitement de surface métallique, produit de traitement de l'eau et intermédiaire de synthèse. Les secteurs d'activité sont la production de métaux, d'équipements électriques, électroniques et optiques.

17.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

17.2.1 VLEP françaises

Le but-2-yne-1,4-diol ne dispose pas de valeur limite réglementaire contraignante ou indicative ni de valeur indicative non réglementaire en France.

17.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 0,5 mg.m⁻³
- VLCT-15min = non établie

17.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

17.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Aucune méthode de mesure spécifique du but-2-yne-1,4 diol n'a été recensée au niveau des organismes de référence.

La norme NF EN 13936 sur la mesure de mélange de particules en suspension et vapeur définit les exigences et les méthodes d'essais à suivre pour évaluer les méthodes de mesure. Elle oriente sur le choix d'un dispositif unique ou combiné au regard de la pression de vapeur et d'un test de distribution de l'échantillon entre les 2 phases.

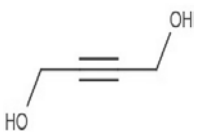

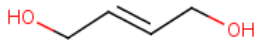
En l'absence de données de distribution et la pression de vapeur de 0,07 Pa du but-2-yne-1,4-diol oriente sur l'emploi *a priori* d'un système en série.

Le rapport du SCOEL (2001) mentionne une méthode de mesure reposant sur la concentration totale de la poussière totale sur un filtre en fibre de verre et la concentration en phase gazeuse sur charbon actif suivie d'une désorption solvant (dichlorométhane/méthanol) et analyse par chromatographie gazeuse et détection à ionisation de flamme (GC-FID) avec une limite de détection de 0,035 mg.m⁻³. Ces informations sont reprises du rapport européen d'évaluation des risques¹⁹ de 2005 qui mentionne des données d'exposition par inhalation fournies par l'industrie (EC, 2005).

Afin de compléter l'identification de méthodes de mesure, une recherche des méthodes de mesure de composés aux fonctionnalités et propriétés physico-chimiques similaires (butane-1,4-diol (CAS : 110-63-4) ; ou butène-1,4-diol (CAS : 29733-86-6) a été réalisée au niveau des organismes de référence selon la démarche du GT Métrologie (Cf. Tableau 120). Aucune méthode de mesure complémentaire n'a été trouvée.

¹⁹ Risk assessment report (RAR)

Tableau 120 : Composés aux fonctionnalités et propriétés physico-chimiques similaires au but-2-yne-1,4-diol

	But2-yne-1,4-diol	butane-1,4-diol	butène-1,4-diol
Formule			
N° CAS	110-65-6	110-63-4	29733-86-6
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	86,09	90,12	88,12
Point d'ébullition (°C)	238	235	141-149
Pression de vapeur (Pa)	0,07 (à 25°C)	1,4 – 10 (20 -25°C)	/

Une revue de la littérature a aussi été effectuée en novembre 2016 dans la base de données Scopus à partir des mots clés « sampling » AND « analysis » AND « diol » car la recherche initiale portant sur le n° CAS (110-65-6) et les différents noms n'a pas été fructueuse. Sur les 90 articles ressortant de la requête générique sur les diols, aucun article n'apporte des éléments sur la mesure de diols dans l'air. Les articles ressortant de cette requête portent sur les matrices alimentaires, sol et eau ainsi que sur des marqueurs biologiques.

17.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

Aucune méthode de mesure n'a pu être évaluée en l'absence de protocoles et de données de validation permettant de vérifier les critères et exigences de la démarche du GT Métrologie.

17.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Aucune méthode de mesure du but-2-yne-1,4 diol dans l'air intérieur n'a été recensée.

17.4 Conclusions et recommandations

Aucune méthode de mesure du but-2-yne-1,4-diol dans l'air des lieux de travail n'a été recensée et pu être évaluée.

Le groupe de travail recommande donc le développement d'une méthode de mesure permettant de mesurer la phase mixte du but-2-yne-1,4-diol respectant les exigences de la norme NF EN 13936 pour le suivi de la VLEP-8h.

17.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes de mesure : mars 2016

Anses (2016) Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur. Rapport du groupe de travail « Métrologie ». Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

NF EN 482 +A1 Novembre 2015 : Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques

18 Acétate d'éthyle

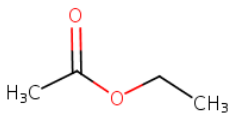
18.1 Informations générales

18.1.1 Identification de la substance

L'acétate d'éthyle (ethyl acetate en anglais) est également connu sous l'appellation éthanoate d'éthyle ou éther acétique.

L'acétate d'éthyle est un ester aliphatique issu de la réaction de l'éthanol et de l'acide acétique, comportant quatre atomes de carbone et deux atomes d'oxygène (C₄H₈O₂). Il se trouve sous forme d'un liquide incolore à température ambiante. Il est soluble dans l'eau et miscible à de nombreux solvants organiques. L'acétate d'éthyle, d'odeur fruitée est volatil.

Tableau 121 : Identification de l'acétate d'éthyle

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC)	Ethanoate d'éthyle	Base de données gestis
Synonymes	Acétate éthylique Ether acétique Acetic acid ethylester Denominations anglaises : Acethylester, Acetic acid ethyl ester, Acetic ester, Acetic ether, Acetoxyethane, Ethyl acetic ester	
N° CAS	141-78-6	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	205-500-4	
Formule brute	C ₄ H ₈ O ₂	
Formule développée		
<i>Base de données gestis :</i> http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestiseng:sdbeng,consulté le8/11/2016		

18.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 122 : Propriétés physico-chimiques de l'acétate d'éthyle



Propriétés physico-chimiques de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide incolore d'odeur fruitée	Base de données HSDB https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~XOXuUf:1 , consulté le 8/11/2016)
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	88,106	
Point d'ébullition (°C)	77,1	
Point de fusion (°C)	-83,8	
Densité vapeur (air=1)	3,04	
Densité relative (eau=1)	0,9003 à 20°C	
Tension de vapeur	93,2 mmHg à 25°C	
Solubilité (g.L ⁻¹)	très soluble dans l'eau (64 g/L à 25 °C), l'acétone et le benzène Miscible avec l'éthanol, l'éther éthylique, le chloroforme, les solvants oxygénés et chlorés, les huiles volatiles	
Principales impuretés	/	
Facteur de conversion à 20°C et 101,3kPa	1ppm = 3,66 mg.m ⁻³	calculé

18.1.3 Réglementation

Classification et étiquetage : Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP :

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (CLP00) approuvés par l'Union européenne, la substance est un liquide ou vapeurs très inflammables, provoque une sévère irritation des yeux, et peut provoquer somnolence ou vertiges (Cf. Tableau 123).

Tableau 123 : Classification et étiquetage de l'acétate d'éthyle

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00	Flam. Liqu.2 - Liquides inflammables, catégorie 2 Eye Irrit. 2 - Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 2 STOT SE 3 - Toxicité spécifique pour certains organes cibles – Exposition unique, catégorie 3 : effets narcotiques	H225 – Liquide et vapeurs très inflammables H319 - Provoque une sévère irritation des yeux H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges EUH066 : L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau	Danger	 

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

Cette substance fait l'objet d'un dossier d'enregistrement pour un tonnage compris entre 100000 et 1000000 tonnes par an. L'acétate d'éthyle n'est pas soumis à restriction au sens du règlement (CE) n°1907/2006.

(Source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.005.001>, consulté le 08/11/2016)

18.1.4 Utilisations professionnelles

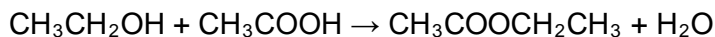
L'acétate d'éthyle est utilisé :

- comme solvant de la nitrocellulose;
- dans l'industrie des vernis, des encres, des adhésifs, des peintures, des plastiques;
- dans l'industrie cosmétique (vernis à ongles, parfums);
- dans l'industrie photographique;
- dans l'industrie textile (cuir et soie);
- dans l'industrie pharmaceutique;
- comme agent de saveur dans l'industrie alimentaire.

(Source : INRS –Fiche toxicologique FT18 – édition 2011)

Production / distribution / importation

L'acétate d'éthyle est obtenu par le procédé d'estérification de Fischer, à partir de la réaction entre l'acide acétique et l'éthanol. La réaction est catalysée par un acide, généralement l'acide sulfurique.



Étant donné que cette réaction est réversible et engendre un équilibre chimique, le rendement est faible à moins d'éliminer l'eau.

De juillet 2014 à juin 2015, la France a importé 41822 tonnes d'acétate d'éthyle en provenance essentiellement de pays de la zone Europe (Ministère des finances et des comptes publics).

Usages / secteurs d'activité

En France, une étude menée en 2004 indiquait que trois secteurs étaient principalement concernés à parts égales par l'utilisation de l'acétate d'éthyle :

- Fabrication de colles ;
- Fabrication de cosmétiques et parfums ;
- Fabrication de peintures, encres et vernis.

Le secteur de la fabrication des détergents représentait environ 1% de la consommation nationale d'acétate d'éthyle (Source : Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004. INRS Note documentaire. ND 2230).

18.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

18.2.1 VLEP françaises

La circulaire du Ministère chargé du travail du 21 mars 1983 établit la VLEP indicative non réglementaire suivante :

- VLEP-8h = 1400 mg.m⁻³
- VLCT-15min = non établie
- Mention peau : non retenue

18.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 734 mg.m⁻³ (200 ppm)
- VLCT-15min = 1468 mg.m⁻³ (400 ppm).

18.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

18.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Le Tableau 124 suivant présente les méthodes de mesure de la concentration de l'acétate d'éthyle dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur recensées, et les protocoles de mesure associés.

Le Tableau 125 présente le principe détaillé des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail.

L'acétate d'éthyle relevant du programme de travail VLEP, seules les méthodes de mesure sur l'air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 18.3.2.

Les principales caractéristiques des méthodes de mesures dans l'air intérieur sont synthétisées dans la partie 18.3.3.

Tableau 124 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'acétate d'éthyle dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur

Méthode		Protocole	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	NF ISO 16200-1	
		NF X43-267	/
		HSE MDHS 96	
		INRS MétroPol 021 ²⁰	
		OSHA 07	
		INSHT MA_023_A92	
		NIOSH 1457	
		BGIA 7322	
DFG solvent mixtures method 2			
2	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	ISO 16200-2	/
		HSE MDHS 88	
		INRS MétroPol 021+ C ²¹	
3	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-1	
		HSE MDHS 72	/
		DFG solvent mixtures method 5	/
		/	NF EN ISO 16000-6 Mars 2012
		/	EPA TO 1 (1984)
/	EPA TO 17 (1999)		
4	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-2	
		HSE MDHS 80	/
		DFG solvent mixtures method 5	/
5	Prélèvement actif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par Head-space GC/FID	DFG solvent mixtures method 4	/
6	Prélèvement actif sur support adsorbant multicouches Désorption thermique Analyse par GC/MS	NIOSH 2549	/
7	Prélèvement par canister Préconcentration Analyse GC/MS	/	EPA TO 14 A (1999)
			EPA TO 15 (1999)

²⁰ La référence MétroPol 021 a été remplacée par la référence MétroPol M54 suite à la mise à jour de la base de données MétroPol de l'INRS en mai 2016. Les données de validation sont identiques.

²¹ La référence MétroPol C a été remplacée par la référence MétroPol M354 suite à la mise à jour de la base de données MétroPol de l'INRS en mai 2016. Les données de validation sont identiques.

Tableau 125 : Principe détaillé des méthodes recensées pour la mesure de l'acétate d'éthyle dans l'air des lieux de travail

Méthodes air des lieux de travail					
N°	référence protocoles	prélèvement	support	Désorption	Analyse
1	NF ISO 16200-1	Actif	CA	CS ₂	GC/FID
	NF X43-267		TCAN		
	HSE MDHS 96				
	INRS MétroPol 021				
	OSHA 07				
	INSHT MA_023_A92				
	NIOSH 1457				
	BGIA 7322			Dräger type B(300/700 mg CA)	
	DFG solvent mixtures method 2		Dräger type B(300/700 mg CA)	Diethyl ether	
INRS MétroPol021	TCA (900/300 mg CA)	CS ₂			
2	INRS MétroPol 021+ C	Passif	Badges Gabie	CS ₂	GC/FID
	ISO 16200-2		SKC 575- 001 SKC 575-002 Radiello Cartouche 130 Dräger Orsa 5 3M 3500/20 Assay Technology		
	HSE MDHS 88				
3	NF EN ISO 16017-1	Actif	Tenax TA Chromosorb 106	Désorption thermique-	GC/FID
	DFG solvent mixtures method 5		Tenax chromosorb 106		
	HSE MDHS 72		Tenax		
4	NF EN ISO 16017-2	Passif	Tenax TA Chromosorb 106	Désorption thermique -	GC/FID
	HSE MDHS 80				
	DFG solvent mixtures method 5				
5	DFG solvent mixtures method 4	Actif	TCA 700/300 mg	Solvant + Head-Space	GC/FID
6	NIOSH 2549	Actif	Mutlicouche : carboxen 1003 + carbopack B + carbopack Y	Désorption thermique	GC/MS

18.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive européenne 2017/164/UE.

Exigences : Compte tenu de ces VLEP, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentration suivants :

- 0,1 à 2 VLEP-8h : 73 – 1468 mg.m⁻³ pour le suivi de la VLEP-8h,
- 0,1 à 2 VLCT-15min : 146,8– 2936 mg.m⁻³ pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min
- 0,5 à 2 VLCT-15min : 734 – 2936 mg.m⁻³ pour le suivi des expositions court terme

Le tableau suivant présente le classement des méthodes recensées et évaluées pour l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 126 : Classement des méthodes de mesure de l'acétate d'éthyle dans l'air des lieux de travail

méthodes		référence protocoles	Évaluation		
N°	principe		VLEP-8h	VLCT-15min	
				Contrôle technique réglementaire	Suivi expo court terme
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	NF ISO 16200-1, NF X43-267, HSE MDHS 96, INRS MétroPol 021, OSHA 07, INSHT MA_023_A92, NIOSH 1457, BGIA 7322, DFG solvent mixtures method 2, DFG solvent mixtures method 3	1B		
2	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	ISO 16200-2, HSE MDHS 88, INRS MétroPol 021+ C	1B	3	3
3	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-1, HSE MDHS 72, DFG solvent mixtures method 5	3 (*)		
4	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80, DFG solvent mixtures method 5	3 (*)		
5	Prélèvement actif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par Head-space GC/FID	DFG solvent mixtures method 4	1B		
6	Prélèvement actif sur support adsorbant multicouches Désorption thermique Analyse par GC/MS	NIOSH 2549	3		

(*) classement en catégorie 3 en raison de l'absence de données de validation

Les figures suivantes (Figure 31 et Figure 32) représentent le domaine de validité et limite de quantification des méthodes 1, 2 et 5 au regard des VLEP-8h et VLCT-15 min fixées dans la directive 2017/164.

Seules les données des protocoles, INRS MétroPol 021+C, OSHA 07, INSHT MA_023_A92, NIOSH 1457, BGIA 7322, DFG solvent mixtures method 2, DFG solvent mixtures method 4, ISO 16200-2 (badges SKC) ont été représentées car les autres protocoles ne fournissent pas de données spécifiques à l'acétate d'éthyle. Les données concernant les badges SKC 575-001 et SKC 575-002 pour la méthode 2 disponibles dans la norme ISO 16200-2 ont été complétées par les données disponibles dans le rapport d'évaluation SKC 1864.

Les méthodes 3, 4 et 6 ne sont pas représentées car les données de validation essentielles ne sont pas disponibles.

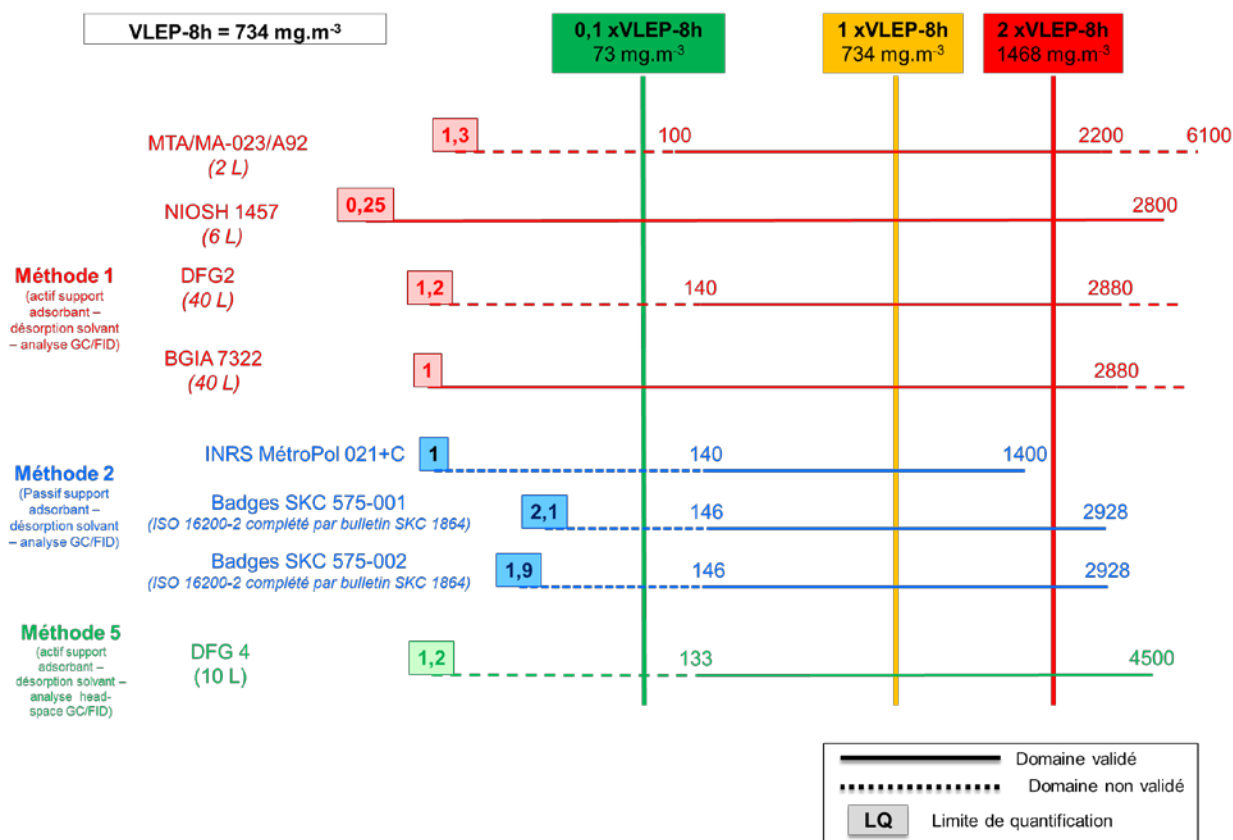


Figure 31 : Acétate d'éthyle - Domaine de validité et limite de quantification des méthodes recommandées au regard de la VLEP-8h

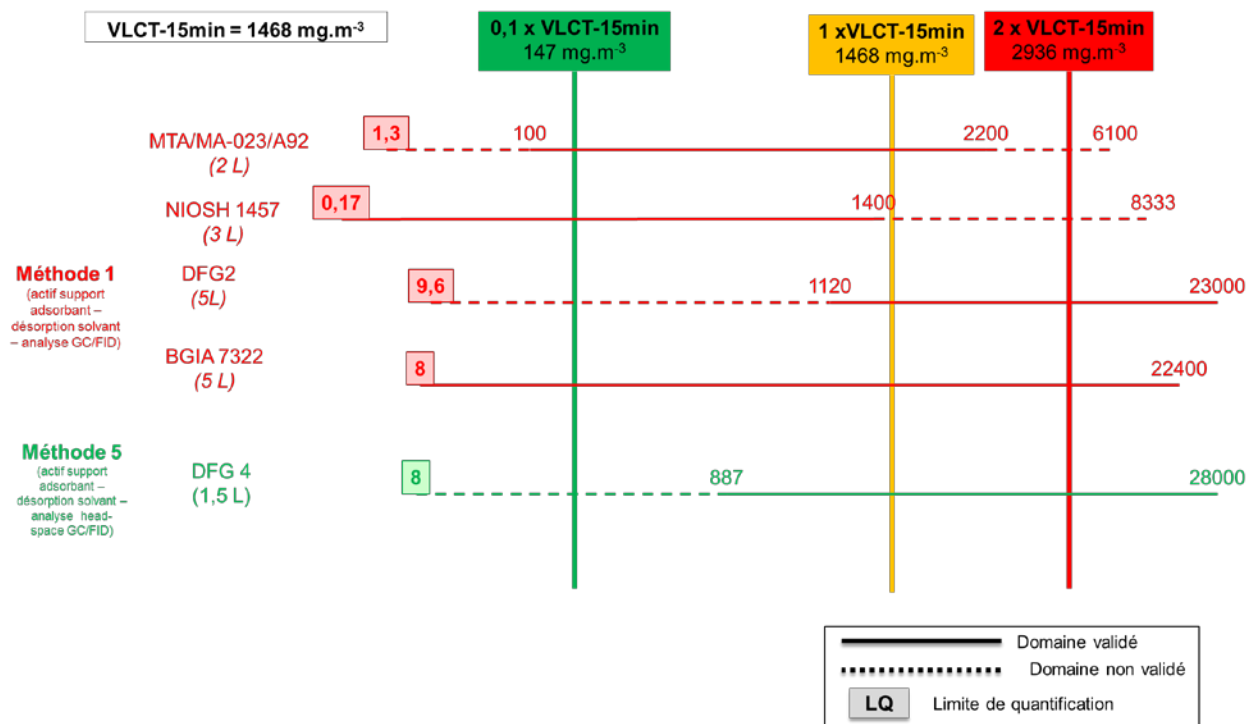


Figure 32 : Acétate d'éthyle - Domaine de validité et limite de quantification des méthodes recommandées au regard de la VLCT-15min

18.3.2.1 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1A ou 1B

Deux méthodes ont été classées en catégorie 1B pour le contrôle de la VLEP-8h et de la VLCT-15 min :

- La méthode n°1 basée sur un prélèvement actif sur tube charbon actif avec une désorption au solvant CS₂ (seul ou avec ajout de méthanol et dichlorométhane)
- La méthode n°5 basée sur un prélèvement actif sur tube charbon actif avec une désorption au solvant (alcool benzylique, diméthylformamide, diméthylacétamide, phtalate de diméthyle en head-space, et une analyse par GC/FID)

La méthode n°2 a été classée en catégorie 1B uniquement pour le contrôle de la VLEP-8h, mais en catégorie 3 pour le contrôle de la VLCT-15min.

18.3.2.1.1 *Méthode n° 1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant charbon actif, désorption par solvant et analyse GC/FID*

Cette méthode est décrite par :

- les protocoles MDHS 96 du HSE (2000), 07 de l'OSHA (2000), Solvent mixture 2 et 3 de la DGF (1997) qui sont repris dans la norme NF ISO 16200-1 (2001) et la norme française NF X 43-267(2004). Ces protocoles concernent la mesure de composés organiques volatils (COV) en général et comportent peu ou pas de données spécifiques à l'acétate d'éthyle
- Les protocoles MétroPol 021 (2004), MTA/MA-023/A92 de l'INHST et BGIA 7322 qui concernent la mesure de la concentration d'esters et présentent des données spécifiques à l'acétate d'éthyle.
- Le protocole 1457 du NIOSH décrit spécifiquement pour l'acétate d'éthyle.

Ces différents protocoles sont similaires avec des différences concernant la quantité de charbon actif contenu dans le tube de piégeage, le solvant de désorption et bien évidemment l'indication des paramètres de validation du protocole.

Cette méthode consiste à prélever l'air par pompage au travers d'un tube de charbon actif standard (TCAN, type NIOSH 100/50 mg) ou non standard (TCA, type Dräger B 300/700 mg (BGIA 7322 et DFG solvant mixture 2) ou 900/300 mg (INRS MétroPol 021)). L'acétate d'éthyle est désorbé par extraction au solvant CS₂ dans la majorité des protocoles. L'extraction est réalisée à l'aide d'un mélange ternaire dichlorométhane/CS₂/méthanol (60/35/:5) pour les protocoles BGIA 7322 et DFG Solvent mixture 3. La désorption à l'éther diéthylique concerne le protocole DFG Solvent mixture 2. L'extrait est ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID).

Le débit de prélèvement doit être compris entre 0,05 et 0,2 L.min⁻¹ pour un volume de prélèvement de 2 à 10L (TCAN) ou entre 0,05 et 0,3 L.min⁻¹ pour un volume de prélèvement maximum de 90 L (TCA). Pour pouvoir se comparer à la VLEP-8h, un faible débit est préférable et inversement pour pouvoir se comparer à la VLCT-15min.

La désorption utilise 1 mL de CS₂ (TCAN), 10 mL de CS₂ (TCA), 10 mL de CS₂/CH₂Cl₂/MeOH ou 10 mL d'éther diéthylique pour les tubes CA de type Dräger/BIA (300/700mg).

Spécificité de la méthode :

La méthode permet de mesurer l'acétate d'éthyle présent dans l'air des lieux de travail en présence d'autres COV. Le choix de la colonne et les conditions chromatographiques doivent permettre une bonne séparation entre l'acétate d'éthyle et le solvant d'extraction : CS₂, CS₂/CH₂Cl₂/MeOH, éther diéthylique.

Sélectivité / interférences :

Tout COV ayant un temps de rétention voisin de l'acétate d'éthyle peut provoquer une interférence. Le choix d'une colonne (capillaire ou semi capillaire) et de conditions chromatographiques adaptées permet de s'en affranchir.

Influence des conditions environnementales :

Il est possible de mesurer sur TCAN des concentrations atmosphériques de l'ordre de 2500 mg.m⁻³ en présence d'autres esters en concentrations élevées (1300 mg.m⁻³) et une humidité relative de 80% (INSHT MTA/MA-023/A92). Dans ces conditions de forte humidité et de présence d'autres COV il est recommandé d'utiliser le débit le plus faible possible : 0,05 L.min⁻¹ pour TCAN et TCA.

Conservation des échantillons :

Les échantillons sont stables 14 jours à température ambiante (MTA/MA-023/A92) : le taux de récupération est supérieur à 95% pour des concentrations mesurées de l'ordre de 2000 mg.m⁻³. Le protocole NIOSH 1457 indique un taux de récupération supérieur à 90% après une conservation pendant 6 jours à 5 °C pour des quantités piégées sur le tube TCAN variant de 40,5 à 810 µg/tube (soit d'environ 7 à 135 mg.m⁻³ pour 6 L d'air prélevé).

Efficacité de désorption

L'efficacité de désorption avec utilisation du CS₂ varie de 86 % à 95 % pour des quantités sur tube variables entre 0,27 et 4,93 mg (correspondant à 136 - 2465 mg.m⁻³ pour 2 L prélevés, déterminés par dopage liquide, (MTA/MA-023/A92)). L'efficacité de désorption rapportée dans le protocole NIOSH 1457 varie de 44,5 à 87,5 % pour des quantités piégées de 40,5 à 810 µg/tube (correspondant à 7-135 mg.m⁻³ pour 6 L prélevés) et de 97,9% de 704 à 2950 mg.m⁻³ (6 L).

Le coefficient de désorption de l'acétate d'éthyle varie de 81,6 à 96 % après désorption avec l'éther diéthylique pour des concentrations de 140 à 2800 mg.m⁻³ (TCA- dopés en atmosphères contrôlées (DFG 2). A des concentrations de 133,8 mg.m⁻³ sur des tubes TCA dopés avec un gaz étalon le coefficient de désorption atteint 103% avec un solvant ternaire CH₂CL₂/CS₂/MeOH (65/35/5)

En raison du caractère général de mesure des COV dans l'air, les autres protocoles recensés ne donnent pas d'informations spécifiques à l'efficacité de désorption de l'acétate d'éthyle sur charbon actif.

Linéarité du détecteur :

La linéarité est vérifiée entre 0,16 et 23,49 mg d'acétate d'éthyle sur tube (DFG 2). La linéarité est confirmée graphiquement (5 niveaux de calibration-MTA/MA-023/A92). Linéarité entre 0,035 et 16 mg/tube (BGIA 7322).

Capacité de piégeage/volume de claquage :

Une capacité de piégeage de 25,7 mg a été déterminée en atmosphère contrôlée à 3424 mg.m⁻³ et 80 % d'humidité relative à 0,2 L.min⁻¹, ce qui correspond à un volume de claquage de 7,5 L (MTA/MA-023/A92). Le claquage intervient après 37 minutes dans ces conditions. Le volume de claquage en présence d'autres esters et à 80% d'humidité relative avec une concentration d'acétate d'éthyle de 2548 mg.m⁻³ est de 4,5 L (MTA/MA-023/A92).

Le protocole NIOSH 1457 mentionne une capacité de piégeage de 25 mg pour un volume de 6 litres. Avec un débit de prélèvement de 50 mL.min⁻¹ le claquage se produit après 2 heures pour une concentration de 4167 mg.m⁻³ (NIOSH 1457) à 23°C sans indication du taux d'humidité.

Concernant les tubes de charbon actif de plus grande capacité (TCA), les volumes de claquage sont supérieurs à 32 L (débit 4 L/heure) sur 8 heures et de 40 L sur 2 h (débit 20 L/heure) à une concentration de 5600 mg.m⁻³ (179,2 mg/TCA) en présence d'une humidité relative de 80 % (DFG 2).

Compte tenu du volume de claquage sur un tube TCAN, il apparaît nécessaire de préconiser un débit de prélèvement pour pouvoir se comparer à la VLEP-8h et en réalisant une mesure de longue durée sur 8 heures. En considérant une capacité de piégeage de 25 mg/tube et une concentration atmosphérique de 1468 mg.m⁻³ en acétate d'éthyle (2 X VLEP-8h) un débit de 30 mL.min⁻¹ est approprié.

Limite de détection :

Dans les conditions de mesures pour suivi de la VLEP-8h les limites de détection sont inférieures à 0,5 mg.m⁻³ pour chacun des protocoles.

Dans les conditions de mesures pour suivi de la VLCT-15min : Les limites de détection sont inférieures à 3 mg.m⁻³ pour chacun des protocoles.

Limite de quantification :

Dans les conditions de mesures pour suivi de la VLEP-8h : Les limites de quantification sont inférieures à 2 mg.m⁻³ pour chacun des protocoles

Dans les conditions de mesures pour suivi de la VLCT-15min : Les limites de quantification sont inférieures à 10 mg.m⁻³ pour chacun des protocoles.

Domaines de validation :

Les domaines de validation permettent de couvrir la gamme 0,1 à 2* VLEP-8h et 1 à 2*la VLCT-15min.

- 0,25 – 2800 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 6 L (TCAN-NIOSH 1547)
- 140 - 2800 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 40 L (TCA – DFG 2)
- 1 – 2800 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 40 L (TCA – BGIA 7322).
- 100- 2200 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 2 L (TCAN-MTA/MA-023/A92).

Incertitudes :

La reproductibilité globale de prélèvement et d'analyse est de 5,8 % (échantillonnage, conservation, rendement) avec un tube TCAN et désorption CS₂ alors que la précision de la méthode est de ± 11,8 %. Une sous-estimation systématique (biais) de -2,1% est indiquée pour une plage de concentration variant de 700 à 2950 mg.m⁻³ (TCAN -NIOSH 1547).

Le coefficient de variation, déterminé lors d'essais interlaboratoires, est inférieur à 3 % (pour des concentrations en acétate d'éthyle de 113 à 2100 mg.m⁻³ (en mélange avec 3 autres esters) (TCAN- MTA/MA-023/A92).

Pour des concentrations comprises entre 135 et 2814 mg.m⁻³, et avec un tube TCA, le coefficient de variation de la méthode se situe entre 5 et 22% (TCA-DFG2).

Domaine de mesure accessible :

- NIOSH : 1,5 µg et 25 mg
 - 0,1 – 1736 mg.m⁻³ @ 14,4 L et 30 mL.min⁻¹ sur 8 h (couvre 0,1 et 2 VLEP)
 - 0,5 – 8333 mg.m⁻³ @ 3 L et 0,2 L.min⁻¹ sur 15 min (couvre 0,1 et 2 VLCT)
- MTA/MA-023/A92: 200 µg – 25,7 mg
 - 3,5 – 1784mg.m⁻³ 14,4 L et 30 mL.min⁻¹ sur 8 h (couvre 0,1 et 2 VLEP)
 - 0,7 – 8566 mg.m⁻³ @ 3 L et 0,2 L.min⁻¹ sur 15 min (couvre 0,1 et 2 VLCT)
- DFG2 : 48 µg – 179,2 mg

- 6,2 – 5600 mg.m⁻³ 32 L et 67 mL.min⁻¹ sur 8 h (couvre 0,1 et 2 VLEP)
- 9,6 – 35840 mg.m⁻³ @ 5 L et 0,33 L.min⁻¹ sur 15 min (couvre 0,1 et 2 VLCT)
- BGIA 7322: 40 µg et 70 mg
 - 1 – 1750 mg.m⁻³ @ 40 L et 83 mL.min⁻¹ sur 8 h (couvre 0,1 et 2 VLEP)
 - 8 – 14000 mg.m⁻³ @ 5 L et 0,33 L.min⁻¹ sur 15 min (couvre 0,1 et 2 VLCT)

En utilisant un volume de prélèvement à 30 mL.min⁻¹ (débit recommandé de 10 à 200 mL.min⁻¹ dans le protocole NIOSH 1547) pour réaliser une mesure d'exposition en employant le tube de charbon TCAN, il est possible de couvrir le domaine de 0,1-2 VLEP-8h (73-1468 mg.m⁻³) et de procéder à des mesures de VLCT-15min en couvrant la plage 0,1-2 VLCT-15min (146-2936 mg.m⁻³).

De la même manière il est possible de procéder à des contrôles d'exposition dans le domaine 0,1-2 VLEP que ce soit une VLEP-8h ou une VLCT-15 min en utilisant un tube TCA. Les données de validation de ces protocoles sont complètes et parfaitement détaillées dans les protocoles NIOSH 1547, MTA/MA-023/A92, DFG 2 et BGIA 7322. Des données d'incertitudes sont disponibles (données de reproductibilité, biais, coefficients de variation), mais l'incertitude élargie n'a pas été déterminée.

La méthode est donc classée en catégorie 1B pour le suivi des VLEP-8h et des VLCT-15min.

18.3.2.1.2 Méthode n° 2 : Prélèvement passif sur tube ou badge adsorbant, désorption par solvant CS₂ et analyse GC/FID

Cette méthode est décrite dans les protocoles MétroPol 021 et C pour le badge Gabie, dans la norme ISO 1600-2 et le protocole HSE MDHS 88 pour les badges SKC, Dräger ORSA, 3M et Assay technology et tube Radiello.

Pour l'ensemble de ces protocoles, l'air est prélevé par prélèvement passif à l'aide d'un badge ou d'un tube de géométrie spécifique et contenant une couche d'adsorbant constituée de charbon actif. Les vapeurs d'acétate d'éthyle sont piégées par diffusion à une vitesse spécifique au travers du support adsorbant, puis l'extraction des vapeurs est réalisée à l'aide du solvant CS₂. L'extrait est ensuite analysé par GC/FID.

En août 2015, SKC a publié un rapport de validation (SKC 1894) concernant les badges SKC 575-001 et 575-002 (<http://www.skinc.com/catalog/infopage.php?id=5500>; site consulté le 4 janvier 2016). Les données de validation disponibles dans ce rapport ont été prises en considération par le groupe de travail, afin de compléter les données disponibles dans les protocoles recensés.

Ce rapport indique que le débit d'échantillonnage a été déterminé expérimentalement à deux niveaux de concentration pour l'acétate d'éthyle : 140 et 2800 mg.m⁻³. Le niveau de validation correspond au niveau B de la norme ISO 16200-2. Les effets de la température et de l'humidité de l'air sur les performances de l'échantillonneur ont été étudiés à différents niveaux 22 et 40 °C, 20 et 80% d'humidité relative. Les durées de prélèvement sont respectivement de 30 minutes et 8 heures. Les essais de conservation ont été menés sur 3 semaines et à température ambiante : 22°C. Par contre la rétrodiffusion de ces badges n'a pas été étudiée.

Des données (débits d'échantillonnage et coefficient de désorption) concernant les badges Assay Technology sont disponibles pour les modèles 566, 521 et 546 (http://www.assaytech.com/choosing_a_badge_ov_fr.htm; site consulté le 5 janvier 2016). Toutefois aucune donnée d'incertitude n'est disponible pour ces badges.

Spécificité de la méthode :

La méthode permet de mesurer l'acétate d'éthyle présent dans l'air des lieux de travail en présence d'autres COV. Le choix de la colonne et les conditions chromatographiques doivent permettre une bonne séparation entre l'acétate d'éthyle et le solvant d'extraction : CS₂.

Sélectivité / interférences :

Tout COV ayant un temps de rétention voisin de l'acétate d'éthyle peut provoquer une interférence. Le choix d'une colonne (capillaire ou semi capillaire) et de conditions chromatographiques adaptées permet de s'en affranchir.

Débits d'échantillonnage

- Les débits des différents supports adsorbants ont été déterminés expérimentalement et diffèrent selon la géométrie du support. Concernant le support suivant, des précisions sur le mode de détermination sont mentionnées dans les protocoles ou rapports complémentaires d'évaluation : GABIE : 39,1 mL.min⁻¹
- SKC 575-001 : 13,1 mL.min⁻¹ (Déviation standard relative de 10%)
- SKC 575-002 : 14,4 mL.min⁻¹ (Déviation standard relative de 13%)

Influence des conditions environnementales :

Pour les badges SKC le débit d'échantillonnage a été déterminé expérimentalement à 2 niveaux de concentration (140 et 2800 mg.m⁻³) à 2 températures et deux niveaux d'hygrométrie : 20 et 80%.

Conservation des échantillons :

La conservation des badges a été étudiée pour des concentrations de 1468 mg.m⁻³, à 5°C pendant 3, 7, 14 et 21 jours pour le badge Gabie et pendant trois semaines à 22°C (essais réalisés entre 40 et 400 ppm.).

Les badges SKC sont stables 3 semaines à 22°C (taux de récupération de 80 à 95% selon le badge).

Rétrodiffusion.

Les données de rétrodiffusion ne sont pas disponibles.

Toutefois, le groupe de travail estime que ce phénomène de rétrodiffusion est négligeable avec le charbon actif d'autant plus pour des durées de prélèvement de 8h maximum.

Efficacité de désorption

- Badge Gabie : l'efficacité de désorption >0,75 (NF EN 838) n'est pas mentionnée dans le protocole MétroPol C. Par contre le coefficient de récupération est indiqué : 0,97.
- SKC 575-001 : efficacité de désorption 92,8%, taux de récupération 0,80.
- SKC 575-002 : efficacité de désorption 100 %, taux de récupération 0,95.

Linéarité du détecteur :

non mentionné

Piégeage:

Capacité de piégeage étudiée expérimentalement pour le badge GABIE entre 146 et 1464 mg.m⁻³ (pendant 6h maximum) et entre 146 et 2928 mg.m⁻³ pour les badges SKC 575-001 et 575-002 (pendant 8h)...

Limite de détection :

Non précisée Gabie, 4µg pour les badges SKC, soit pour SKC 575-001 : 0,64 mg.m⁻³, et pour SKC 575-002 : 0,58 mg.m⁻³

Limite de quantification :

Non précisée.

Une étude de terrain menée avec le badge Gabie a permis de confirmer, en tenant compte des facteurs environnementaux et la présence d'autres polluants, le débit d'échantillonnage déterminé expérimentalement pour l'acétate d'éthyle et la capacité du badge Gabie à mesurer des concentrations de l'ordre de 1 mg.m⁻³ (J. Delcourt. J.P. Sandino. Performance assessment of a passive sampler in industrial atmospheres. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* (2001)74 : pp. 49-54).

La limite de quantification des badges SKC estimée d'après la limite de détection est de 2,1 mg.m⁻³ pour le badge SKC 575-001, et de 1,9 mg.m⁻³ pour le badge SKC 575-002.

Domaines de validation :

- Gabie : 146 - 1464 mg.m⁻³ ;
- SKC : 146-2928 mg.m⁻³ ;

Incertitudes :

Écart types de répétabilité et reproductibilité dans les différents essais réalisés :

- SKC 575-001 : 10%
- SKC 575-002 : 13%

Domaine de mesure accessible :

- Badge GABIE
 - 1 – 1464 mg.m⁻³ sur 8 h (couvre 0,1et 2 VLEP-8h)
 - Aucune donnée ne permet de valider l'utilisation du badge GABIE sur 15 minutes afin de procéder à des contrôles de VLCT-15 min.
- Badges SKC
 - 0,6 – 2928 mg.m⁻³ sur 8 h (couvre 0,1et 2 VLEP-8h)
 - Bien que des essais de validation aient été menés sur des durées de 30 minutes, aucune donnée ne permet de valider l'utilisation des badges SKC sur 15 minutes pour procéder à des contrôles de VLCT-15 min.

Compte tenu des données de validation disponibles, la méthode 2 est classée en catégorie 1B pour le contrôle de la VLEP-8h.

Par contre aucune donnée ne permet de valider la mise en œuvre de cette méthode pour des mesures sur 15min. La méthode 2 est donc classée en catégorie 3 pour le contrôle technique de la VLCT-15min et du suivi des expositions court-terme.

18.3.2.1.3 Méthode n° 5 : Prélèvement actif sur tube adsorbant charbon actif, désorption par solvant et analyse Head Space GC/FID

La méthode DFG 4 (Solvent mixtures) décrit cette procédure concernant la mesure de composés organiques volatils (COV) par pompage de l'air sur charbon actif, suivi d'une analyse Head - Space par chromatographie en phase gazeuse après désorption avec un solvant.

Cette méthode consiste à prélever l'air par pompage au travers d'un tube de charbon actif contenant deux plages de charbon actif (700/300mg ; réf. SKC 226-36). L'acétate d'éthyle est désorbé par extraction avec 5 mL de solvant : diméthylformamide (DMF), diméthylacétamide (DMAC), alcool benzylique ou phtalate de diméthyle dans un flacon compatible avec une analyse head-space et injection automatique. Dans le cas de l'acétate d'éthyle l'alcool benzylique et le diméthylacétamide ont été employés pour les différents essais de validation. Le flacon est porté à une température de 90°C pendant 45 minutes et un volume de 1 mL de la phase vapeur présente dans le flacon (espace de tête) est injecté automatiquement dans le chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID).

Le débit de prélèvement de prélèvement recommandé est de 2 L.min⁻¹ pour un volume de prélèvement de 120 L. Pour l'acétate d'éthyle ce débit peut être abaissé à 0,1L.min⁻¹ puisque les essais de validation ont été réalisés à ce débit de prélèvement.

Spécificité de la méthode :

La méthode permet de mesurer l'acétate d'éthyle présent dans l'air des lieux de travail en présence d'autres COV. Le choix de la colonne et les conditions chromatographiques doivent permettre une bonne séparation entre l'acétate d'éthyle et le solvant d'extraction.

Sélectivité / interférences :

Tout COV ayant un temps de rétention voisin de l'acétate d'éthyle peut provoquer une interférence. Le choix d'une colonne (capillaire ou semi capillaire) et de conditions chromatographiques adaptées permet de s'en affranchir.

Influence des conditions environnementales :

Il est recommandé d'utiliser cette méthode pour une humidité relative < 90% et une température ambiante < 40°C. La conservation des échantillons semble avoir été testée pendant 7 jours à température ambiante. L'analyse doit être réalisée avant ce délai. Le taux de récupération est supérieur à 95% pour des concentrations mesurées comprises entre 150 et 4500 mg.m⁻³.

Efficacité de désorption

Le coefficient de désorption de l'acétate d'éthyle à des concentrations de 150, 1500 et 4500 mg.m⁻³ (TCA- dopés en atmosphères contrôlées) varie de 98,6 à 100 % après désorption avec l'alcool benzylique.

Capacité de piégeage/volume de claquage :

Les capacités de piégeage et volume de claquage ne sont pas clairement indiqués dans la méthode qui se focalise surtout sur les conditions analytiques en raison du type d'analyse par head-space. Des essais de validation ont toutefois été réalisés jusqu'à 4200 mg.m⁻³ (environ 10 L d'air prélevé), ce qui correspond à une capacité de 42 mg environ.

Limite de détection :

Non précisée. Estimée d'après la LQ : 0.36 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé.

Limite de quantification :

12 µg soit 0,1 mg.m⁻³ pour 120 L d'air prélevé ou 1,2 mg.m⁻³ pour 10 L.

Domaines de validation :

133 - 4200_mg.m⁻³(10 L d'air prélevé)

Incertitudes :

Pour des concentrations comprises entre 140 et 2800 mg.m⁻³ (soit environ 0,1 à 2*VLEP-8h), le coefficient de variation de la méthode se situe entre 2 et 15,5%.

Domaine de mesure accessible :

Compte tenu des informations indiquées dans cette méthode, le domaine de mesure se situe entre 133 et 4200 mg.m⁻³ pour des prélèvements d'environ 10 L à 0,1 L.min⁻¹ soit d'environ 100min. Dans ces conditions la limite de quantification est inférieure au dixième de la VLEP-8h.

Pour des mesures sur la durée d'un poste de travail, Il est possible de couvrir le domaine de 0,1-2 VLEP-8h (73-1468 mg.m⁻³) au même débit, en réalisant 2 prélèvements successifs de 4h.

Pour des mesures en vue de contrôler la VLCT-15min, il est possible de réaliser des prélèvements de 15 min à 0,1 L.min⁻³ (soir 1,5 L) et de couvrir la plage 0,1-2 VLCT-15min (146-2936 mg.m⁻³), la LQ étant inférieure au dixième de la VLCT-15min.

La méthode est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle de la VLEP-8h et de la VLCT-15min (contrôle réglementaire et suivi des expositions court terme).

18.3.2.2 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

Aucune méthode n'a été classée en catégorie 2.

18.3.2.3 Explicitation de la classification des méthodes en catégorie 3

Trois méthodes ont été classées en catégorie 3.

18.3.2.3.1 Méthode n° 3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant Tenax, Chromosorb 106 ou XAD-4, désorption thermique et analyse GC/FID

Cette méthode est décrite dans le protocole MDHS 72 du HSE (1993), reprise dans la norme NF EN ISO 16017-1 (2001), ainsi que dans le protocole 5 de la DFG (1997). Cette méthode est appropriée pour la mesure de la plupart des composés organiques volatils dans l'air dans une gamme de concentration allant de 0,2 à 100 mg.m⁻³ pour une durée d'exposition variable de 30 minutes à 8 heures selon la capacité de piégeage de l'adsorbant utilisé (MDHS 72). La MDHS 72 indique que le débit de prélèvement doit se situer entre 5 et 500 mL.min⁻¹ avec un optimum de 50 mL.min⁻¹. En appliquant cette recommandation et le volume de prélèvement sécuritaire mentionné dans le protocole, la durée maximale de prélèvement serait de 72 minutes sur TENAX et 400 minutes sur Chromosorb 106 sans aucune idée des performances liées à la concentration, la température, l'humidité.... La norme NF EN ISO 16017-1 spécifie quant à elle une gamme de concentration allant de 0,005 à 100 mg.m⁻³ pour une durée d'exposition de 8 heures sans plus de précisions quant aux performances de la méthode pour la mesure de l'acétate d'éthyle. La méthode 5 de la DFG recommande de prélever à un débit extrêmement faible : de 1 à 4 mL.min⁻¹. La mise en œuvre de tels débits est difficile (étalonnage et prélèvement). Des données de validation sont disponibles pour l'acétate d'éthyle (taux de récupération, déviation standard, limites de quantification), toutefois, la nature de l'adsorbant n'est pas mentionnée, ni les conditions d'essais.

La méthode est classée en catégorie 3 en raison de l'absence de données de validation, notamment d'incertitudes, propres à l'acétate d'éthyle.

18.3.2.3.2 Méthode n° 4: Prélèvement passif sur support adsorbant Tenax, Chromosorb 106 ou XAD-4, désorption thermique et analyse GC/FID

Cette méthode est décrite dans le protocole MDHS 80 du HSE (1995), reprise dans la norme NF EN ISO 16017-2 (2003), ainsi que dans le protocole 5 de la DFG. Cette méthode est appropriée pour la mesure de la plupart des composés organiques volatils dans l'air dans une gamme de concentration allant de 1 à 1000 mg.m⁻³ pour une durée d'exposition variable de 30 minutes à 8 heures selon la capacité de piégeage de l'adsorbant utilisé (MDHS 80). La norme NF EN ISO 16017-2 spécifie quant à elle une gamme de concentration allant de 0,002 à 100 mg.m⁻³ pour une durée d'exposition de 8 heures.

Un débit d'échantillonnage de 0,49 mL.min⁻¹ est donnée pour l'acétate d'éthyle sur tube Perkin Elmer rempli d'un adsorbant Chromosorb 106 sur une durée d'exposition entre 4 et 8 heures (donnée validée partiellement selon l'EN 482, niveau B). Le respect d'une plage de validation conforme à 0,1 x VLEP-8h (147 mg.m⁻³) – 2 x VLEP-8h (1468 mg.m⁻³) conduirait à devoir analyser une quantité d'acétate d'éthyle comprise entre 8,5 et 173 µg sur tube. Aucune donnée de validation ne permet de valider ces exigences.

L'absence de données telles que : gamme de concentration validée, limite de quantification, rétrodiffusion... conduisent le groupe à classer la méthode en catégorie 3.

La méthode est classée en catégorie 3 en raison de l'absence de données de validation spécifiques à l'acétate d'éthyle (gamme de concentration validée, rétrodiffusion, rendement de désorption et données d'incertitudes).

18.3.2.3.3 Méthode n° 6 : Prélèvement actif sur support multi- adsorbants de carbone graphitisé et de tamis moléculaire carbonés : Carbopack Y, Carbopack B et Carboxen 1003, désorption thermique et analyse GC/FID

Cette méthode est décrite dans le protocole NIOSH 2549 et consiste à prélever l'air sur un tube contenant trois adsorbants différents à un débit compris entre 10 et 50 mL.min⁻¹. Cette combinaison de supports adsorbants permet de piéger la majorité des composés volatils présents dans l'air des lieux de travail. Après prélèvement le tube subit une désorption thermique et le flux de désorption gazeux est analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

Il s'agit d'une méthode qualitative de screening pour laquelle il n'existe pas de données de validation. Pour ces motifs cette méthode est classée en catégorie 3.

18.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Deux méthodes, les méthodes n°1 et n°3, sont communes à la mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur. Elles sont décrites notamment dans les normes NF ISO 16200-1 et NF EN ISO 16017-1. La méthode n°3 reposant sur un prélèvement actif est par ailleurs documentée pour la mesure dans l'air intérieur ou l'air extérieur par 3 protocoles (NF ISO 16000-6, EPA TO 1 et TO 17). Les seules données relatives à l'acétate d'éthyle sont mentionnées dans le protocole EPA TO-17 et concerne les volumes de sécurité pour le prélèvement sur tube de Chromosorb 106, de Carbopack B et Tenax.

La méthode n°7, déclinée dans les protocoles EPA TO14A et EPA TO 15, est proposée pour la mesure de la plupart des composés organiques volatils dans l'air comportant de 2 à 10 atomes de carbone dans une gamme de concentration adaptée aux concentrations rencontrées dans l'air ambiant (typiquement moins de 25 ppbv et pour une majorité d'espèces moins de 10 ppbv). Des indications en termes de paramètres analytiques sont données ainsi que des éléments de

performances analytiques (limite de détection, précision, biais) mais aucune information spécifique à l'acétate d'éthyle n'est disponible.

18.4 Conclusions et recommandations

Six méthodes de mesure de la concentration en acétate d'éthyle dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées au regard de la VLEP-8h et de la VLCT-15min établies dans la directive 2017/164:

- Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption solvant - Analyse par GC/FID
- Méthode n°2 : Prélèvement passif sur support adsorbant - Désorption solvant - Analyse par GC/FID
- Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption thermique - Analyse par GC/FID
- Méthode n°4 : Prélèvement passif sur support adsorbant - Désorption thermique - Analyse par GC/FID
- Méthode n°5 : Prélèvement actif sur support adsorbant - Désorption solvant - Analyse par Head-space GC/FID
- Méthode n°6 : Prélèvement actif sur support adsorbant multicouches - Désorption thermique - Analyse par GC/MS

Parmi ces méthodes de mesure :

- Les méthodes n°1 et 5 consistant à effectuer un prélèvement actif sur un tube de charbon actif, puis une désorption solvant (généralement CS₂) puis une analyse par GC/FID (méthode n°1) ou par head/space GC/FID (méthode n°5) ont été classées en catégorie 1B pour le contrôle de la VLEP-8h et de la VLCT-15min (contrôle technique réglementaire et suivi des expositions court terme) car elles répondent aux exigences essentielles de la norme NF EN 482. Ces méthodes nécessitent cependant des ajustements des débits de prélèvement pour garantir un prélèvement sur 8 heures ou de réaliser deux prélèvements successifs de 4h.
- La méthode n° 2, consistant à effectuer un prélèvement passif sur support adsorbant suivi d'une désorption au solvant et d'une analyse par GC/FID, a également été classée en catégorie 1B pour le contrôle de la VLEP-8h mais en catégorie 3 pour le contrôle de la VLCT-15 min. En effet les supports adsorbants passifs décrits dans les protocoles mettant en œuvre cette méthode ne sont pas validés pour des durées de prélèvements de 15min. Les supports passifs décrits contiennent tous du charbon actif et sont de géométrie variable.

Les méthodes mentionnées ci-dessus font appel à des techniques et des matériels courants dans les laboratoires concernés, à l'exception peut-être du protocole basée sur une analyse Head – space généralement réservée à d'autres usages (pollution des eaux, parfumerie...)

- les méthodes faisant appel à un prélèvement actif ou passif sur charbon actif ou autre support poreux suivi d'une désorption thermique ont été classées en catégorie 3 pour le suivi de la VLEP-8h ou de la VLCT-15min du fait de l'absence de données de validation spécifiques à l'acétate d'éthyle.

Le groupe de travail recommande donc les méthodes suivantes :

Tableau 127 : Méthodes recommandées pour la mesure de l'acétate d'éthyle dans l'air des lieux de travail

Méthodes		Protocoles	Catégorie		
			Contrôle technique réglementaire VLEP-8 h	Contrôle technique réglementaire VLCT-15min	Suivi des expositions court terme
1	Prélèvement actif sur tube charbon actif Désorption CS ₂ Analyse GC/FID	NIOSH 1457, DFG2, MTA/MA-023/A92, BGIA 7322 et protocoles utilisant des dispositifs de piégeage similaires	1B		
5	Prélèvement actif sur tube de charbon actif Désorption solvant Analyse par Head-space GC/FID	DFG solvent mixtures method 4	1B		
2	Prélèvement Passif sur support adsorbant (charbon actif) – désorption CS ₂ - Analyse GC/FID	MétroPol 021+C, MDHS 88, ISO 16002-2	1B	3 (non recommandée)	

18.5 Bibliographie

Publications

Ghislaine Goupil, Eddie Faure, Loïc Paillat, Guénaël Thiault, Laurence Durupt, Claudie Delaunay et Sophie Besançon « Impact de l'activité des ongleries sur la qualité de l'air intérieur des logements riverains en région parisienne », Pollution atmosphérique [En ligne], N° 224, mis à jour le : 09/03/2015, URL : <http://odel.irevues.inist.fr/pollution-atmospherique/index.php?id=4712>.

INRS fiche toxicologique FT 18 Acétate d'éthyle édition 2011 (http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_18, accède le 13/03/2016)

INRS (2005) – Hygiène et sécurité au travail . Cahiers de notes documentaires ND 2230– 2^{ème} trimestre 2005 - Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004. (<http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ND%202230>, accède le 13/03/2016)

J. Delcourt, J.P. Sandino (2001). Performance assessment of a passive sampler in industrial atmospheres. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*; 74:49-54.

Protocoles

Date du recensement des méthodes de mesure : 30/01/2015 et 14/03/2016

BIA 7322 Stand: Lfg.42 - V/2009 – Essigsäureester (<http://www.ifa-arbeitsmappedital.de/7322>, accède le 03/04/2015)

DFG solvent mixtures method 1 : Angerer, J., Flammenkamp, E., Hebisch, R., Krämer, W., Kuck, M., Lichtenstein, N., Risse, U., Schröter, U. and Tschickardt, M. 2012. Solvent mixtures [Air Monitoring Methods, 2002a]. The MAK Collection for Occupational Health and Safety. 123–135.

(<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.am0lmix001e0006a/pdf>, accédé le 03/04/2015)

DFG solvent mixtures method 2 : Angerer, J., Flammenkamp, E., Hebisch, R., Krämer, W., Kuck, M., Lichtenstein, N., Risse, U., Schröter, U. and Tschickardt, M. 2012. Solvent mixtures [Air Monitoring Methods, 2002b]. The MAK Collection for Occupational Health and Safety. 137–150

(<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.am0lmix002e0006b/pdf>, accédé le 03/04/2015)

DFG solvent mixtures method 3 : Angerer, J., Flammenkamp, E., Hebisch, R., Krämer, W., Kuck, M., Lichtenstein, N., Risse, U., Schröter, U. and Tschickardt, M. 2012. Solvent mixtures [Air Monitoring Methods, 2002c]. The MAK Collection for Occupational Health and Safety. 151–162.

(<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.am0lmix003e0006c/pdf>, accédé le 03/04/2015)

DFG solvent mixtures method 4 : Angerer, J., Flammenkamp, E., Hebisch, R., Krämer, W., Kuck, M., Lichtenstein, N., Risse, U., Schröter, U. and Tschickardt, M. 2012. Solvent mixtures [Air Monitoring Methods, 2002d]. The MAK Collection for Occupational Health and Safety. 163–175.

(<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.am0lmix004e0006d/pdf>, accédé le 03/04/2015)

DFG solvent mixtures method 5 : Angerer, J., Flammenkamp, E., Hebisch, R., Krämer, W., Kuck, M., Lichtenstein, N., Risse, U., Schröter, U. and Tschickardt, M. 2012. Solvent mixtures [Air Monitoring Methods, 2002e]. The MAK Collection for Occupational Health and Safety. 177–199.

(<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.am0lmix005e0006e/pdf>, accédé le 03/04/2015)

HSE MDHS 72 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 72 - Volatile organic compounds in air. Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography – March 1993

(<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs72.pdf> accédé le 15/04/2015)

HSE MDHS 80 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 80 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using diffusive solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography – August 1995

(<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs80.pdf>, accédé le 03/04/2015)

HSE MDHS 88 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 88 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using diffusive samplers, solvent desorption and gas chromatography – December 1997

(<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs88.pdf>, accédé le 03/04/2015)

HSE MDHS 96 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 96 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography – March 2000

(<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf>, accédé le 03/04/2015)

INRS MétroPol 021 : 25/08/04 – Esters ([http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/inrs01_metropol_view/183E9349CD6B42C0C1256D5C00424E51/\\$File/021.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/inrs01_metropol_view/183E9349CD6B42C0C1256D5C00424E51/$File/021.pdf), accédé le 03/04/2015)

INRS MétroPol C/V01 : 17/10/07 – Prélèvements passifs badges Gabie ([http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/inrs01_metropol_view/3FE90AC61F69E56CC1256D5C0041FC9A/\\$File/MetC.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/inrs01_metropol_view/3FE90AC61F69E56CC1256D5C0041FC9A/$File/MetC.pdf), accédé le 03/04/2015)

IRSST 21-2 - Fiche des substances du Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air en milieu de travail : Acétate d'éthyle

(<http://www.irsst.qc.ca/-RSST141-78-6.html>, accédé le 03/04/2015)

NF EN ISO 16017-1 : NF EN ISO 16017-1 Mars 2001 - Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire - Partie 1 : échantillonnage par pompage

NF EN ISO 16017-2 : NF EN ISO 16017-2 Octobre 2003 - Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire - Partie 2 : échantillonnage par diffusion.

NF ISO 16200-1 : NF ISO 16200-1 Décembre 2001 - Qualité de l'air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse - Partie 1 : méthode d'échantillonnage par pompage

NF ISO 16200-2 : ISO 16200-2 Juin 2000 - Qualité de l'air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse - Partie 2 : méthode d'échantillonnage par diffusion

NF X 43-267 : NF X 43-267 (mai 2014) Air des lieux de travail – Prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques – Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 5/15/96, Method 2549, issue 1 : Volatil organic compounds (screening) (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2549.pdf>, accede le 03/04/2015)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94, Method 1457, issue 1 : Ethyl Acetate (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1457.pdf>, accede le 03/04/2015)

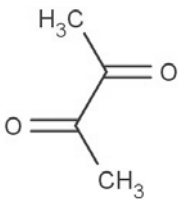
OSHA Sampling and analytical methods – Method n°07 : Oranic Vapors – May 2000 (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org007/org007.html>, accédé le 03/04/2015)

19 Diacétyl

19.1 Informations générales

19.1.1 Identification de la substance

Tableau 128 : Identification du diacétyl

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	butane-2,3-dione, 2,3-butanedione	Echa (https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.006.428 , consulté le 05/04/16)
Synonymes :	Biacetyl, Diacetyl, Diketobutane, Dimethyldiketone, Dimethylglyoxal	
N° CAS :	431-03-8	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	207-069-8	
Formule brute :	C ₄ H ₆ O ₂	
Formule développée :		
Famille chimique	cétone	

19.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 129 : Propriétés physico-chimiques du diacétyle

Identification de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide jaune verdâtre d'odeur de beurre rance. Les vapeurs ont une odeur de chlore	HSDB http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+431-03-8 , consulté le 05/04/16)
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) :	86,09	
Point d'ébullition (°C) :	88	
Point de fusion (°C) :	-2,4	
Densité vapeur (air=1)	3.00	
Densité relative (eau=1) :	0.990 at 15 °C /15 °C	
Tension de vapeur (kPa) :	7,6 à 25 °C	
Solubilité (g.L ⁻¹) :	Facilement soluble dans les solvants organiques. Dans l'eau : 200 g/L à 15°C	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa :	1ppm = 3,58 mg.m ⁻³	Rapport Scoel SUM 149 juin 2014
Rapport Scoel SUM 149 juin 2014 : https://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjGijCyN3UAhVGiRoKHUY_ABgQFggqMAA&url=http%3A%2F%2Fec.europa.eu%2Fsocial%2FblobServlet%3FdocId%3D6511&usq=AFQjCNEBgtZwhvJDnpB3NxNMSd0ExycpLA , accédé le 05/04/2016)		


19.1.3 Réglementation

Classification et étiquetage : Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP :

Cette substance ne fait pas l'objet d'une classification harmonisée.

Vingt-six notifications agrégées sont disponibles. Selon la classification fournie par les entreprises à ECHA dans ces notifications CLP, cette substance est toxique en cas d'inhalation, est un liquide et de vapeur hautement inflammable, provoque des lésions oculaires graves, est nocive en cas d'ingestion, peut causer des dommages aux organes à une exposition prolongée ou répétée, peut provoquer une réaction allergique de la peau et peut provoquer une irritation des voies respiratoires (Cf. Tableau 130).

Tableau 130 : Classification du diacétyl transmis par les entreprises

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
Self classification	Flam. Liq. 2 – liquides inflammables, catégorie 2 Acute Tox. 4 – toxicité aiguë par voie orale, catégorie 4 Skin Irrit. 2 – corrosion/irritation cutanée, catégorie 2 Skin Sens. 1 – sensibilisation cutanée, catégorie 1 Eye Dam. 1 – lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 1 Acute Tox. 3 – toxicité aiguë par inhalation, catégorie 3	H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H302 : Nocif en cas d'ingestion H315 : Provoque une irritation cutanée H317 : Peut provoquer une allergie cutanée H318 : Provoque des lésions oculaires graves H331 : Toxique par inhalation	Danger	

(Source : Echa - <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.006.428>, accédé le 05/04/2016)

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

Cette substance fait l'objet d'un dossier de pré-enregistrement.

19.1.4 Utilisations professionnelles

Le diacétyl est synthétisé industriellement et utilisé comme arôme artificiel dans une large gamme d'aliments surgelés et de collations (maïs soufflé à micro-ondes, chips de pommes de terre ou de maïs etc.), dans la confiserie, les produits de boulangerie, les produits laitiers, des glaçages, des sauces à salade, des marinades et d'autres aliments et boissons transformés, etc.... Le diacétyl donne un goût de beurre artificiel ou une saveur crémeuse à ces produits. (SCOEL 2014)

L'exposition est très répandue dans les industries alimentaires où les travailleurs manipulent le diacétyl sous forme liquide et sont potentiellement exposés au diacétyl sous forme de vapeurs, de fumées ou de particules sur lesquelles le produit est adsorbé, dans le processus de fabrication ou à divers stades de production. Des expositions élevées ont été signalées avec des effets néfastes sur la santé chez les travailleurs exposés lors de la fabrication de pop-corn aromatisé au beurre et destiné à la préparation au four à micro-ondes, procédé qui utilise des concentrations élevées de diacétyl par rapport à d'autres utilisations identifiées. (SCOEL 2014)

Le diacétyl est utilisé comme modificateur chimique des protéines, en combinaison avec les résidus d'arginine (HSDB, <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+431-03-8>, consulté le 05/04/16).

19.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

19.2.1 VLEP françaises

Le diacétyle ne dispose actuellement en France d'aucune VLEP.

19.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 2 mg.m⁻³ (fraction inhalable)
- VLCT-15min = non établie

19.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

19.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Le Tableau 131 présente les méthodes et les protocoles de mesure associés de la concentration de la substance dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur recensés.

Le Tableau 132 présente le principe détaillé des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail.

Tableau 131 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du diacétyle dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur

Méthode		Protocole	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant	OSHA PV2118	/
	Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA 1013	
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/ECD	OSHA 1012	/

Tableau 132 : Principe détaillé des méthodes de mesurage du diacétyle dans l'air des lieux de travail

Méthodes Air des lieux de travail					référence protocoles
N°	Type de prélèvement	support	Désorption	Analyse	
1	actif	2 tubes de gel de silice en série (150/75 mg)	Éthanol/eau (95/5)	GC / FID	OSHA PV2118
		2 tubes de gel de silice en série (600 mg)			OSHA 1013
2				Éthanol/eau (95/5) et 2 mg/mL de O-(2, 3, 4, 5, 6-pentafluorobenzyl) hydroxylamine hydrochloride (PFBHA)	GC / ECD

Un quatrième protocole de mesure a été recensé (NIOSH 2755), mais n'a pas été évalué, car le NIOSH le déconseille car la méthode sous-estime les concentrations en diacétyle.

La substance relevant du programme de travail VLEP seules les méthodes pour l'air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 19.3.2.

Aucune méthode de mesure du diacétyle dans l'air intérieur n'a été recensée.

19.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164.

Exigences : Compte tenu des VLEP proposées, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- 0,1 à 2*VLEP-8h = 7 - 140 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour le suivi de la VLEP-8h
- 0,5 à 2*VLCT-15min = 180 – 720 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min
- 0,1 à 2*VLCT-15min = 36 - 720 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour le suivi des expositions court terme

Le tableau suivant présente le classement des méthodes recensées et évaluées pour l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 133 : Classement des méthodes de mesure du diacétyle dans l'air des lieux de travail

Méthodes		référence protocoles	Évaluation		
N°	Descriptif		VLEP-8h	VLCT-15min Contrôle technique réglementaire	Suivi expo court terme
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA PV2118 OSHA 1013	3	3	1B
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/ECD	OSHA 1012		1B	

Les deux figures suivantes présentent les domaines de mesures accessibles et limites de quantification des deux méthodes au regard de la VLEP-8h et de la VLCT-15min.

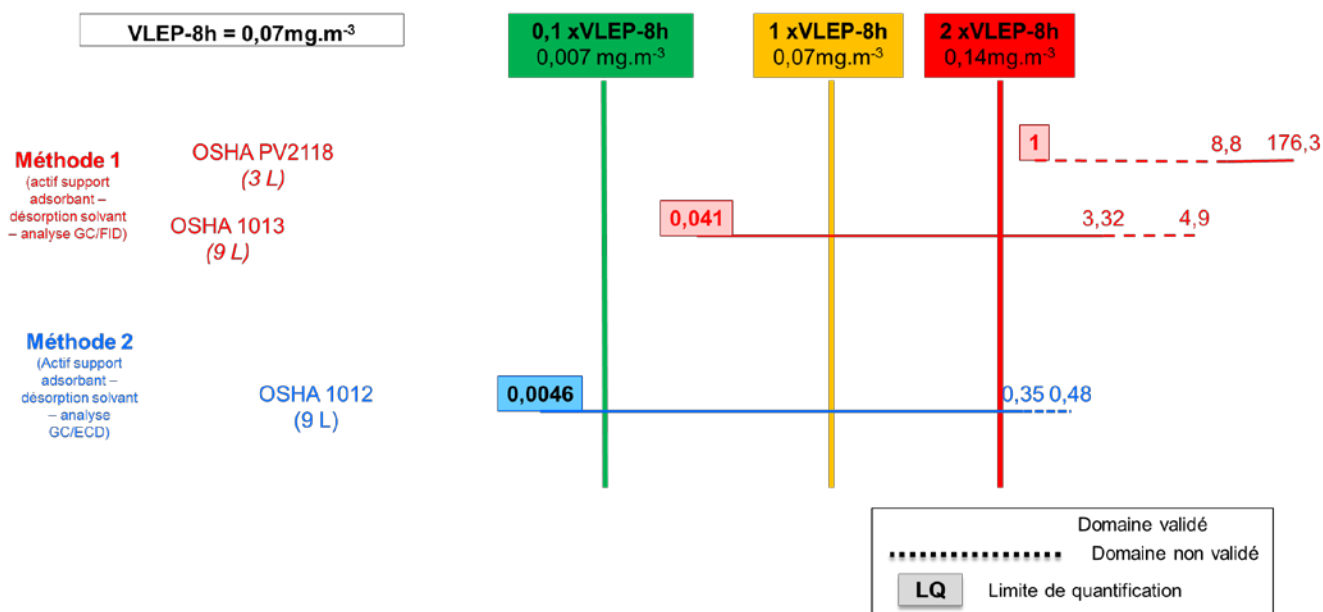


Figure 33 : Diacétyle - Domaine de validité et limites de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

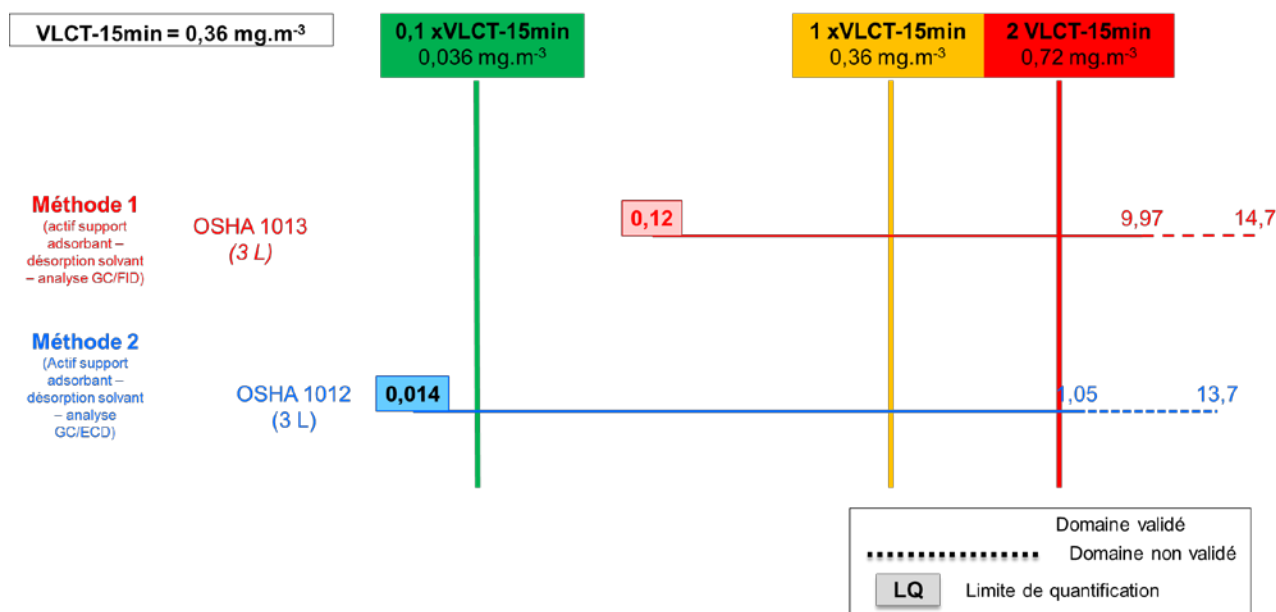


Figure 34 : Diacétyle - Domaine de validité et limites de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15 min

19.3.2.1 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1A ou 1B

Une seule méthode a été classée en catégorie 1B pour le suivi de la VLEP-8h, le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme :

- Méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube de gel de silice, désorption éthanol/eau + PFBHA, analyse par GC/ECD

Cette méthode est décrite dans le protocole OSHA 1012. Elle consiste à effectuer un prélèvement actif sur deux tubes en verre en série contenant 600 mg de gel de silice. Elle est basée sur la dérivation du diacétyle avec le PFBHA pour former le dérivé diacétyle-PFBHA et analyse par chromatographie gazeuse et détecteur à capture d'électron. La dérivation du diacétyle permet de diminuer la limite de quantification de la méthode.

Débit de prélèvement : 0,05 L.min⁻¹ pour la VLEP-8h et 0,2 L.min⁻¹ pour la VLCT-15min.

Volume recommandé : 9 L pour la VLEP-8h (180 minutes) et 3 L pour la VLCT-15min (15 min à 0,2 L.min⁻¹)

Durée de prélèvement: 15min (VLCT-15min) à 180 minutes (VLEP-8h)

La désorption des tubes réalisée dans 2 mL d'un mélange éthanol/eau (95:5) contenant 2 mg.L⁻¹ de PFBHA.

Technique d'analyse : chromatographie gazeuse, détecteur à capture d'électron

Domaine de validation/étendue de mesure:

- 0,0046 à 0,35 mg.m⁻³ pour 9 L d'air prélevé, soit
- 0,014 à 1,05 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé

Coefficient de désorption/efficacité de désorption:

Le coefficient de désorption moyen sur l'intervalle 0,0046 à 0,35 mg.m⁻³ est de 97,6 %. Ce coefficient a été déterminé par dopage de tube.

Taux de récupération :

Le taux de récupération moyen est de 97,7% après stockage 18 jours à température ambiante d'échantillons prélevés en atmosphère contrôlée (0,180 mg.m⁻³, HR = 80%, T = 23°C)

Capacité / volume de claquage:

Il n'est pas observé de claquage après prélèvement pendant 3 heures à 0,355 mg.m⁻³ au débit de 0,05 L.min⁻¹ (HR = 81%, T=23°C), ce qui correspond à une capacité d'au moins 3,55 µg de diacétyl sur le support de prélèvement.

Le claquage se produit pour un volume d'air prélevé de 12,1 L soit une capacité maximale de 4,3 µg.

Au débit de 0,2 L.min⁻¹ dans les mêmes conditions de concentration, le volume de claquage est de 11,98L, c'est à dire que le claquage se produit au bout de 59 min et que la capacité du support est de 4,3 µg.

Il est donc possible de prélever 3 L d'air pendant 15 min dans une atmosphère à 13,7 mg.m⁻³.

Linéarité de réponse du détecteur :

La réponse du détecteur est linéaire sur le domaine étudié.

Essais de conservation et stockage avant analyse:

Les échantillons sont stables pendant au moins 18 jours, stockés à température ambiante ou à température réfrigérée (Cf. taux de récupération).

La stabilité des échantillons après extraction a également été étudiée : la différence entre les 2 analyses réalisées à 24h d'intervalle est de +1,60% pour des échantillons avec de nouveaux septa et + 0,3% pour les échantillons avec des septa perforés (5 fois).

Conditions environnementales:

Une série des tests a été effectuée en atmosphère contrôlée sous différentes conditions : Température = 19 à 23°C, débit = 0,05 L.min⁻¹, humidité relative =20 ou 80%, durée de prélèvement = 15 ou 180 min. Pour l'ensemble de ces essais, les taux de collecte sont supérieurs à 98,4%.

L'influence de la lumière a été étudiée en atmosphère contrôlée. Le taux de récupération du diacétyl est plus faible lorsque les prélèvements ne sont pas effectués à l'abri de la lumière, de même si les échantillons prélevés ne sont pas stockés à l'abri de la lumière. Les tubes doivent donc être recouverts d'une feuille de papier aluminium ou d'une bande opaque pendant et après le prélèvement.

Interférences :

Différents essais ont été réalisés dans des atmosphères contenant de l'acétoïne (0,184 mg.m⁻³) et du diacétyl (0,180 mg.m⁻³) en présence d'un mélange d'acétaldéhyde, acide acétique, méthyléthylcétone en concentration variable (respectivement 1,82 mg.m⁻³, 2,58 mg.m⁻³, 3,01 mg.m⁻³ et 350 mg.m⁻³, 23,3 mg.m⁻³, 560 mg.m⁻³), avec une humidité relative de 80%. L'ensemble de ces interférents est susceptible de réagir avec le PFBHA. Les taux de récupération de chaque composé sont supérieurs à 95%.

Sélectivité:

La sélectivité est assurée par l'optimisation des paramètres chromatographiques.

Limite de détection

La limite de détection est de 12,3 ng de diacétyl par échantillon, ce qui correspond à 1,37 µg.m⁻³ pour 9 L d'air prélevé et 4,1 µg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé.

Limite de quantification :

La limite de quantification est de 41,1 ng de diacétyle par échantillon, ce qui correspond à 4,57 µg.m⁻³ pour 9 L d'air prélevé et 13,7 µg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé.

Ces limites de quantification sont respectivement inférieures à 0,1*VLEP-8h et 0,1*VLCT-15min.

Incertitudes :

La fidélité élargie est de ± 10,0%. Cette donnée de fidélité a été établie lors des essais de conservation des échantillons après stockage 18 jours et inclut une erreur de 5% correspondant au prélèvement.

La méthode fournit des éléments détaillés de validation à travers le protocole étudié et permet de mesurer 0,1 à 2* VLCT-15 min ainsi que 0,1 à 2*VLEP-8h. Ces éléments sont conformes aux exigences de la norme NF EN 482.

Les données d'incertitudes n'étant toutefois pas calculées conformément à la norme NF EN 482, cette méthode est classée en catégorie 1B pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que et le suivi des expositions court terme.

19.3.2.2 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

Aucune méthode n'est classée en catégorie 2

19.3.2.3 Explicitation de la classification des méthodes en catégorie 3

Une méthode a été classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min :

- Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, -désorption solvant, analyse par GC/FID

La méthode n°1 est décrite dans les protocoles OSHA 1013 et OSHA PV2118.

Le protocole OSHA PV2118 a été validé sur une gamme de concentration nettement supérieure à 2*VLEP-8h pour une durée de prélèvement de 1h. Les données relatives aux incertitudes ne sont pas précisées.

Les données de validation les plus complètes sont disponibles dans le protocole OSHA 1013. Ce protocole met en œuvre la même technique de prélèvement, solvant de désorption et analyse que le protocole OSHAPV2118 mais le support de prélèvement utilisé est constitué de deux tubes de gel de silice de plus grande capacité.

Ce protocole a été validé pour des prélèvements de 3h à 0,05 L.min⁻¹ ou 15 min à 0,2 L.min⁻¹. L'ensemble des données de validation est disponible. Toutefois, la méthode ne permet pas d'atteindre le dixième de la VLEP-8h ou de la VLCT-15min, même en prélevant un volume d'air supérieur (possible compte tenu de la capacité et du volume de claquage déterminé). La méthode permet toutefois d'atteindre 0,5*VLCT-15min.

La méthode est donc classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, et en catégorie 1B pour le suivi des expositions court terme.

19.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Aucune méthode de mesure du diacétylène dans l'air intérieur n'a été recensée.

19.4 Conclusions et recommandations

Deux méthodes de mesure du diacétylène dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- Méthode 1 : prélèvement actif sur tube de gel de silice, désorption mélange éthanol/eau, analyse par GC/FID
- Méthode 2 : prélèvement actif sur tube de gel de silice, désorption mélange éthanol/eau contenant du PFBHA, analyse par GC/ECD

Les deux méthodes recensées mettent en œuvre le même type de support de prélèvement (tube de gel de silice) avec des capacités différentes.

La méthode n°2 est basée sur la dérivation du diacétylène avec le PFBHA pour former le dérivé diacétylène-PFBHA et analyse par chromatographie gazeuse et détecteur à capture d'électron. La dérivation du diacétylène permet de diminuer la limite de quantification.

La méthode n°2 fournit des éléments détaillés de validation à travers le protocole étudié et permet de mesurer 0,1 à 2* VLCT-15 min ainsi que 0,1 à 2*VLEP-8h. Ces éléments sont conformes aux exigences de la norme NF EN 482. Les données d'incertitudes n'étant pas calculées conformément à la norme NF EN 482, cette méthode est classée en catégorie 1B pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que et le suivi des expositions court terme.

L'ensemble des données de validation de la méthode n°1 sont disponibles. Toutefois, la méthode a été validée pour un prélèvement de 1h à des concentrations très élevées et ne permet pas d'atteindre le dixième de la VLEP-8h ou de la VLCT-15min, même en prélevant un volume d'air supérieur (possible compte tenu de la capacité et du volume de claquage déterminé). La méthode permet toutefois d'atteindre 0,5*VLCT-15min. La méthode n°1 est donc classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, et en catégorie 1B pour le suivi des expositions court terme.

Le groupe de travail recommande la méthode n°2 à des fins de comparaisons avec les VLEP fixées par la directive européenne 2017/164.

Tableau 134 : Méthode recommandée pour la mesure du diacétylène dans l'air des lieux de travail

N°	méthodes	protocoles	VLEP-8h	VLCT-15min	
				contrôle technique réglementaire	Suivi expo court-terme
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant et dérivation Analyse par GC/ECD	OSHA 1012	1B	1B	1B

19.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes de mesure : mars 2015

Anses (2016) Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur. Rapport du groupe de travail « Métrologie ». Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

NF EN 482 +A1 Novembre 2015 : Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques

NIOSH 2557 : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, DIACETYL: METHOD 2557, Issue 1, dated 15 March 2003 (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2557.pdf>, accédé le 03/04/2015)

OSHA PV2118 : OSHA Sampling and analytical methods – Method PV2118 : Diacetyl – September 2006 (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/t-pv2118/t-pv2118.html>, accédé le 03/04/2015)

OSHA 1013 : OSHA Sampling and analytical methods – Method n°1013 : Acetoin/ Diacetyl – September 2008 (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/validated/1013/1013.pdf>, accédé le 03/04/2015)

OSHA 1012 : OSHA Sampling and analytical methods – Method n°1012 : Acetoin/ Diacetyl – November 2008 (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/validated/1012/1012.pdf>, accédé le 03/04/2015)

SCOEL (2014) : Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Diacetyl - SCOEL/SUM/149 June 2014 – 31 p. (<http://ec.europa.eu/social/BlobServlet?docId=6511>, accede le 05/04/2016)

20 Oxyde de calcium et dihydroxyde de calcium

20.1 Informations générales

20.1.1 Identification de la substance

Tableau 135 : Identification de l'oxyde et hydroxyde de calcium

NOM	Oxyde de calcium	Hydroxyde de calcium
n° CAS	1305-78-8	1305-62-0
Formule semi-développée	CaO	Ca(OH) ₂
Synonymes	chaux vive	chaux éteinte, dihydroxyde de calcium, hydrate de calcium, chaux hydratée

20.1.2 Propriétés physico-chimiques

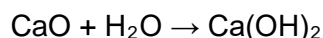
Tableau 136 : Propriétés physico-chimiques du CaO et Ca(OH)₂

	Oxyde de calcium	Hydroxyde de calcium	Source
Etat Physique	Solide	Solide	HSDB....
Apparence	Poudre cristalline, hygroscopique, blanche	Cristaux incolores ou poudre blanche	https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~AJ6W5r:1
Solubilité	Réaction dangereuse avec l'eau 1g soluble dans 840 mL d'eau à température ambiante et 1740 mL d'eau bouillante	1,6 g.L ⁻¹ (eau, à 20°C)	
Masse molaire	56,077	74,093	
Température de fusion	2 613 °C	1076 °F (se décompose, perte d'eau)	
Température d'ébullition	2 850 °C	Se décompose	
Masse volumique	3,34 g.cm ⁻³	2,2 g.cm ⁻³	

Les deux composés ont une solubilité dans l'eau équivalente.

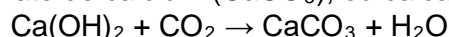
Réactivité :

CaO est de la **chaux vive** car elle réagit violemment avec l'eau, en produisant de la chaleur, selon la réaction :



On obtient la **chaux dite « éteinte »** (elle ne réagit plus avec l'eau).

La chaux est un enduit de choix, car, par carbonatation à l'air libre (grâce au CO₂ atmosphérique) elle devient du carbonate de calcium (CaCO₃), ou calcaire, retrouvant sa solidité initiale. :




20.1.3 Réglementation

Classification et étiquetage : Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP :

La classification fournie par les entreprises à l'ECHA dans le cadre des enregistrements REACH identifie ces substances comme étant provoquant des lésions oculaires graves, une irritation cutanée et pouvant irriter les voies respiratoires (Cf. Tableau 137).

Tableau 137 : Classification et étiquetage de l'oxyde et l'hydroxyde de calcium

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
Self classification	Eye Dam. 1 – Lésions oculaires graves, catégorie 1 Skin Corr. 1B – Corrosion cutanée, catégorie 2 STOT SE 3 – Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition unique, catégorie 3 : irritation des voies respiratoires	H318 : Provoque des lésions oculaires graves H315 : Provoque une irritation cutanée H335 : Peut irriter les voies respiratoires	Danger	

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

L'oxyde de calcium a fait l'objet de plusieurs dossiers d'enregistrement pour différents tonnages allant de 100 à 1 000 tonnes par an à plus de 10 000 000 tonnes par an.

L'hydroxyde de calcium fait l'objet de plusieurs dossiers d'enregistrement pour un tonnage compris entre 10 000 – 100 000 tonnes par an et pour plus de 1 000 000 tonnes par an.

Les règlements d'exécution (UE) 2016/1935 et 2016/1936 de la Commission du 4 novembre 2016 ont approuvé respectivement le dihydroxyde de calcium (chaux hydratée) et l'oxyde de calcium (chaux vive) en tant que substance active existante destinée à être utilisée dans les produits biocides des types de produits 2 et 3 (Désinfectants et produits algicides non destinés à l'application directe sur des êtres humains ou des animaux et Hygiène vétérinaire).

(Source Echa :

<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/70596>

<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/72139>

consulté 06/10/2016)

20.1.4 Utilisations professionnelles

Les secteurs d'utilisation de l'hydroxyde de calcium renseignés par le site de l'ECHA sont l'activité minière et la chimie.

Il est utilisé dans les produits suivants : produits de traitement des eaux et régulateur de pH, produits de revêtement, mastics, plâtre, pâte à modeler.

Les secteurs d'utilisation de l'oxyde de calcium renseignés par le site de l'ECHA sont la construction de bâtiment, l'agriculture, la pêche et forêt, la reproduction, l'impression, la formulation de mélange et de reconditionnement, services de santé, services municipaux (électricité, fumée, gaz, eau), l'épuration et la recherche et développement.

Il est utilisé dans l'industrie du textile, du cuir ou fourrure, pâte à papier, papier, plastiques, produits minéraux (plâtre, ciment), bois, caoutchouc, matériel électrique, électronique et optique, machineries, automobiles et fournitures.

20.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

20.2.1 VLEP françaises

L'oxyde et l'hydroxyde de calcium disposent d'une valeur indicative non réglementaire contraignante (circulaire du Ministère chargé du travail du 13 mai 1987) :

- CaO :
 - VLEP-8h = 2 mg.m⁻³
 - VLCT-15min = non établie
 - Mention peau : non retenue
- Ca(OH)₂ :
 - VLEP-8h = 5 mg.m⁻³
 - VLCT-15min = non établie
 - Mention peau : non retenue

20.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes pour l'oxyde de calcium et l'hydroxyde de calcium :

- VLEP-8h = 1 mg.m⁻³ (fraction alvéolaire).
- VLCT-15min = 4 mg.m⁻³ (fraction alvéolaire).

20.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

20.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Méthodes de mesurage du Ca(OH)₂ et du CaO

Cinq méthodes de mesures du Ca(OH)₂ ont été identifiées. Pour chacune des méthodes, le prélèvement d'air est réalisé à l'aide d'un dispositif de prélèvement actif de la fraction inhalable (adaptable à la fraction alvéolaire) sur un filtre Ester de Cellulose (EC), polychlorure de vinyle (PVC) ou en fibre de quartz. Les méthodes 2 et 4 nécessitent une mise en solution du Ca(OH)₂ qui

est réalisée par des mélanges d'acides suivi d'une analyse par ICP-AES (Norme NF ISO 15202) pour la méthode 2 ou une désorption dans une solution d'acide dilué (H_2SO_4 0.005 M) suivi d'une analyse par chromatographie ionique avec détection conductimétrique (NF ISO 17091 ; DFG-1/BIA 7780) pour la méthode 4.

Les méthodes 1 et 3 ont également été recensées pour la mesure du CaO.

Pour chacune des méthodes, le prélèvement d'air est réalisé à l'aide d'un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable (voire alvéolaire) sur une membrane en Ester de Cellulose (EC) ou en polychlorure de vinyle (PVC). La méthode 1 propose une mise en solution du CaO soit dans de l'eau (protocole OSHA ID 121 et IRSST-1) ou par une minéralisation acide à l'aide de mélange d'acides (NIOSH 7020). La méthode 3 est basée sur une analyse gravimétrique après séchage.

Non spécificité des méthodes et extension de l'expertise aux méthodes de mesurage du Ca

L'ensemble des méthodes recensées pour le mesurage du CaO et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ n'est pas spécifique au composé recherché.

D'ailleurs, dans la plupart des méthodes, les résultats sont exprimés en équivalent Ca (avec parfois mention des facteurs de correction Ca/CaO ou Ca/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

L'extraction ou l'analyse associée ne permettent pas d'identifier le CaO, ou le $\text{Ca}(\text{OH})_2$, du calcium total (élément analysé) pour les méthodes 1, 2 et 4. La méthode 3 (séchage et analyse gravimétrique) n'est également pas spécifique. La spécificité de ces méthodes est donc uniquement liée à la connaissance de la nature des composés en présence lors du prélèvement.

Les protocoles des méthodes 1 et 4 font mention de cette « non-spécificité ».

Méthode 1 :

NIOSH 7020 : « This is an elemental analysis, not compound specific. »

ID-121 (OSHA) : « This analytical method is specific for the element to be determined and does not distinguish different compounds. When an analysis for a compound is requested, an elemental analysis is performed on the sample. A gravimetric factor is then applied to calculate the compound value (Note: For some compounds, additional analytical procedures (i.e. ion chromatography or X-ray diffraction) can be used to confirm the presence of the particular compound. »

Méthode 4 :

Extrait norme ISO 17091 : Domaine d'application (page 1) : « La procédure ne permet pas de différenciation entre les hydroxydes et leurs sels correspondants si les deux sont présents dans l'air. Si les cations sont présents seuls sous forme d'hydroxydes, la méthode est spécifique à ces composés de base. Dans les autres cas, les résultats obtenus représentent la plus forte concentration en hydroxydes qui pourrait être présente dans l'air prélevé. »

Ainsi, du fait de la « non-spécificité » des méthodes recensées et préconisées pour le mesurage du CaO et $\text{Ca}(\text{OH})_2$, les membres du GT ont souhaité étendre l'expertise aux méthodes globales pour la détermination du calcium (métaux) dans l'air qui est ainsi applicable au CaO et $\text{Ca}(\text{OH})_2$. L'expertise tiendra ainsi compte de la masse atomique des composés afin de corrélérer les performances des méthodes évaluées au regard des valeurs limites proposées.

Cette « non-spécificité » des méthodes implique un classement, au mieux, de l'ensemble des méthodes en catégorie 2.

Le Tableau 138 présente les méthodes et protocoles recensés de mesure de la concentration du Ca(OH)_2 et du CaO dans l'air des lieux de travail, complétées des méthodes (notamment les protocoles) de mesurage du Ca. Le Tableau 139 présente le principe détaillé de ces méthodes.

Tableau 138 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du Ca(OH)_2 et du CaO dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode	Protocoles	Méthodes recensées pour	
			Ca(OH)_2	CaO
Prélèvement actif de la fraction alvéolaire – minéralisation				
1	Spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAAF)	OSHA id 121 IRSST-1 NIOSH 7020	X	X
2	Spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES)	NF ISO 15202-1 NF ISO 15202-2 NF ISO 15202-3 NIOSH 7300 NIOSH 7301 NIOSH 7302 NIOSH 7303 NIOSH 7304 NIOSH 7306 INRS MétroPol M-122	X	
3	Gravimétrie	OSHA pv 2121	X	X
4	Chromatographie ionique – détection conductimétrique (IC-CD)	DFG-1 BIA 7695 BGIA 7638 NF ISO 17091	X	
5	Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NF ISO 30011	X	

Tableau 139 : Principe détaillé des méthodes recensées pour la mesure du Ca(OH)₂ et du CaO dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode				Protocoles	Méthodes pour la mesure de	
	Prélèvement	Support	Minéralisation	Analyse		Ca(OH) ₂	CaO
1		Cassette 37 mm + Filtre esters de cellulose (MCE)	Eau	SAAF	OSHA id121	X	X
			HNO ₃ HClO ₄ HCl		IRSST-1 NIOSH 7020		
2	Actif de la fraction alvéolaire	Filtre en fibres de quartz, membrane MCE ou PVC	Différents mélanges et modes de minéralisation ²²	ICP-AES	NF ISO 15202-1 NF ISO 15202-2 NF ISO 15202-3 NIOSH 7300 NIOSH 7301 NIOSH 7302 NIOSH 7303 NIOSH 7304 INRS MétroPol M-122	X	
Cassette 37 mm + Membrane MCE + capcule acido-soluble		NIOSH 7306					
3		Cassette 37 mm + membrane PVC			-		
4		Filtre en fibres de quartz	H ₂ SO ₄ dilué + ultrasons	IC-CD	DFG-1 BIA 7695 BGIA 7638 NF ISO 17091	X	
5		Filtre en fibres de quartz, membrane MCE ou PVC	Différents mélanges et modes de minéralisation ²³	ICP-MS	NF ISO 30011	X	

²² Voir en annexe pour le détail²³ Voir en annexe pour le détail

Note : Ainsi que mentionné dans le protocole ID-121 (OSHA) il serait intéressant d'étudier la possibilité d'utiliser, en complément des méthodes ici évaluées, des méthodes d'analyses directes et non destructives qui pourraient être adaptées à des substances telles que le CaO et le Ca(OH)₂. A titre d'exemple, la diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée par (Blanton et Barnes, 2005) afin de caractériser et quantifier le taux de conversion du CaO en Ca(OH)₂ lorsque le CaO est utilisé en tant qu'agent déshydrant / dessicant (notamment dans des appareillages électroniques).

La substance relevant du programme de travail VLEP seules les méthodes air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 20.3.2.

Les principales caractéristiques des méthodes de mesures dans l'air intérieur sont synthétisées dans la partie 20.3.3.

20.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164.

Exigences : Compte tenu des VLEP proposées, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- de 0,1 à 2 VLEP-8h = 0,1 à 2 mg.m⁻³ pour le suivi de la VLEP-8h
- de 0,1 à 2 VLCT-15min = 0,4 à 8 mg.m⁻³ pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min
- de 0,5 à 2 VLCT-15min = 2 à 8 mg.m⁻³ pour le suivi des expositions court terme

Le tableau suivant précise les équivalences, en concentrations en calcium total, de ces différents intervalles.

Tableau 140 : Équivalences des concentrations des différents domaines de validation en calcium total (en mg.m⁻³)

	CaO éq Ca	Ca(OH) ₂ éq Ca
VLEP-8h	0,71	0,54
VLCT-15min	2,86	2,16
De 0,1 à 2 VLEP-8h	0,07 à 1,42	0,05 à 1,08
De 0,1 à 2 VLCT-15min	0,29 à 5,72	0,22 à 4,32
De 0,5 à 2 VLCT-15min	1,43 à 5,72	1,08 à 4,32

Le tableau suivant présente le classement des méthodes recensées et évaluées pour l'air des lieux de travail.

Tableau 141 : Classement des méthodes de mesure du CaO et Ca(OH)₂ dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocoles	Ca(OH) ₂	CaO	Catégories		
N°	Description	Références			Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court-terme
					VLEP-8h	VLCT-15min	
Prélèvement actif de la fraction alvéolaire							
1	Minéralisation - Spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAAF)	OSHA id 121 IRSST-1 NIOSH 7020	X	X	2		
2	Minéralisation - Spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES)	NF ISO 15202-1 NF ISO 15202-2 NF ISO 15202-3 NIOSH 7300 NIOSH 7301 NIOSH 7302 NIOSH 7303 NIOSH 7304 NIOSH 7306 NIOSH 7306 INRS MétroPol M-122	X	-	2		
3	Gravimétrie	OSHA pv 2121	X	X	3 ^(*)		
4	Minéralisation - Chromatographie ionique – détection conductimétrique (IC-CD)	DFG-1 BIA 7695 BGIA 7638 NF ISO 17091	X	-	2	3	2
5	Minéralisation - Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NF ISO 30011	X	-	3 ^(*)		

Les méthodes 3 et 5 ne présentant pas de données de validation, L'évaluation a donc porté sur les méthodes 1, 2 et 4 et est explicitée dans les paragraphes suivants.

Remarques concernant le prélèvement :

Les protocoles recensés ne décrivent pas les dispositifs de prélèvements de la fraction alvéolaire et les méthodes recensées concernent la fraction inhalable (même si il est très souvent fait mention de la possibilité d'utiliser un dispositif de la fraction alvéolaire adapté). Les méthodes ont été évaluées par dopage de filtres utilisés pour effectuer le prélèvement et ne tiennent donc pas compte du prélèvement et de l'efficacité de captage. Il est donc possible d'évaluer ces méthodes

en prenant en compte les débits de prélèvements associés aux dispositifs de prélèvements de la fraction alvéolaire existants.

Les dispositifs les plus couramment utilisés sont le cyclone de Dorr-Oliver muni d'une cassette porte filtre 37mm (débit de 1,7 L.min⁻¹). D'autres dispositifs sont référencés (notamment le GK2.69 et le FSP10 fonctionnant respectivement à 4.2 et 10 L.min⁻¹) mais restent peu décrits (FD CEN/TR 15230 : 2005, Notas Tecnicas de prevencion 764 : 2007). C'est pourquoi, **seul le débit de 1,7 L.min⁻¹ a été étudié pour l'évaluation des méthodes** au regard de la VLEP-8h et de la VLCT-15min alvéolaire. Il s'avère, de plus, que ce débit étant le plus faible, il est également d'intérêt puisqu'il est, pour certains critères (limite de quantification, domaine de validation) le débit le plus « défavorable » d'un point de vue quantitatif. Ces dispositifs sont compatibles avec l'utilisation de membranes (type ester de cellulose, PVC).

Les 4 figures suivantes présentent les domaines de validation et limites de quantification associées aux différentes méthodes pour un débit de prélèvement de 1.7 L.min⁻¹, pour CaO et Ca(OH)₂ et pour deux durées de prélèvement (15 min et 8h) soit pour un volume de prélèvement de 25.5 et 816 litres, respectivement. Les concentrations en « équivalent calcium » sont également précisées.

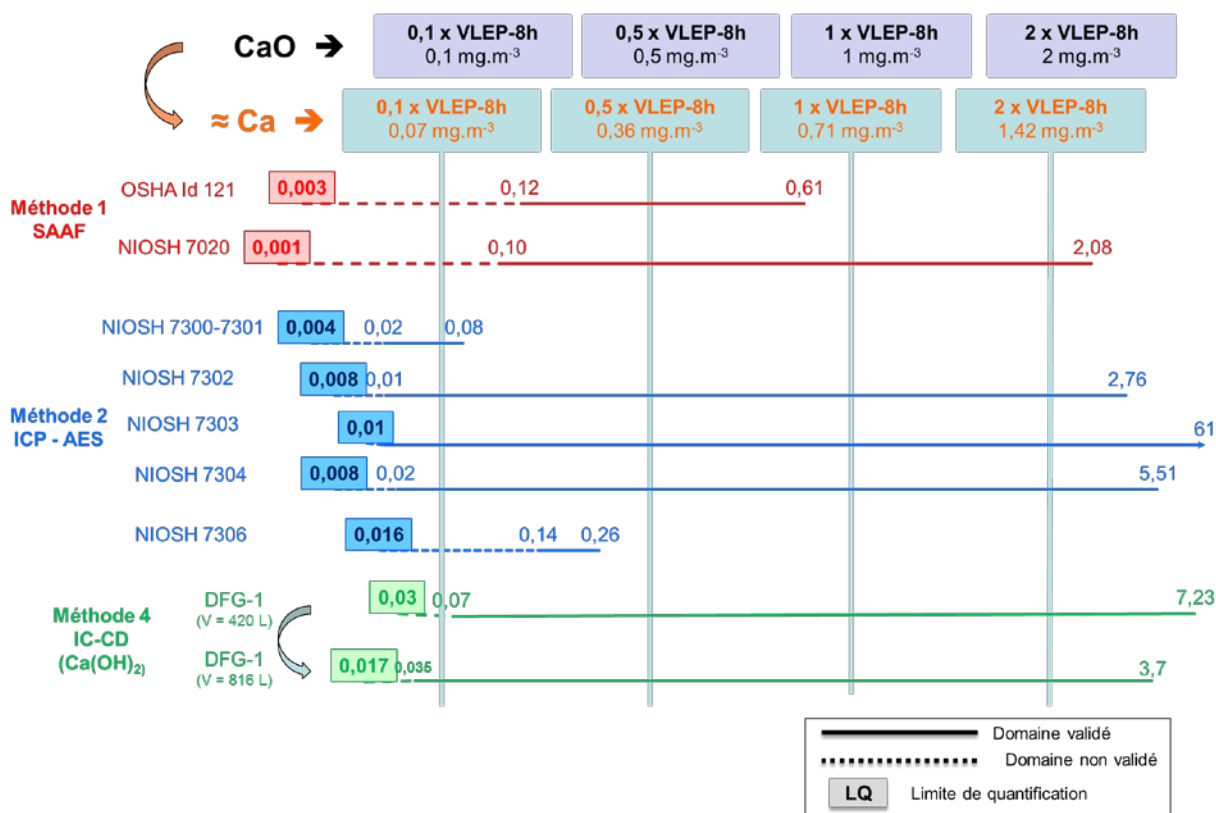


Figure 35 : CaO - Domaines de validité et limites de quantification des différentes méthodes de mesurage comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h pour la fraction alvéolaire établie dans la directive 2017/164 – débit de 1,7 L.min⁻¹ – 8 h (816 L)

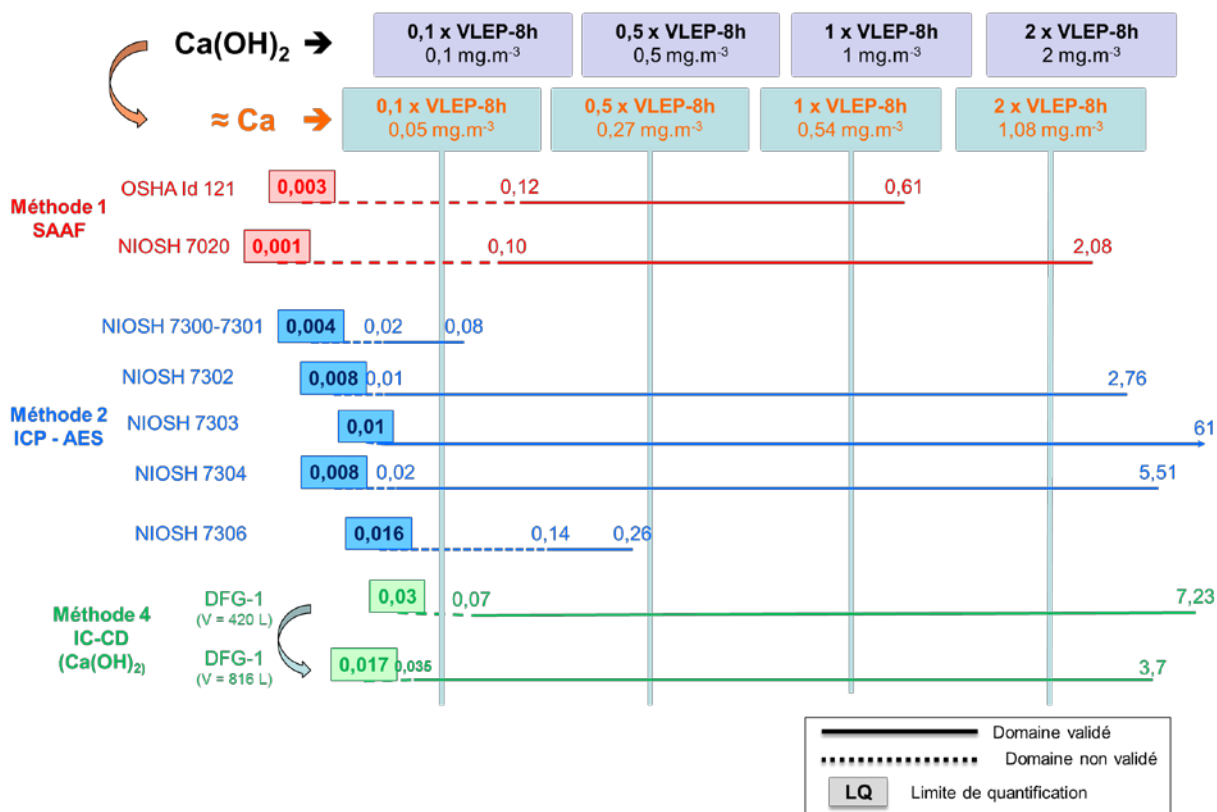


Figure 36 : Ca(OH)₂ - Domaines de validité et limites de quantification des différentes méthodes de mesurage comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h pour la fraction alvéolaire établie dans la directive 2017/164 – débit de 1,7 L.min⁻¹ – 8 h (816 L)

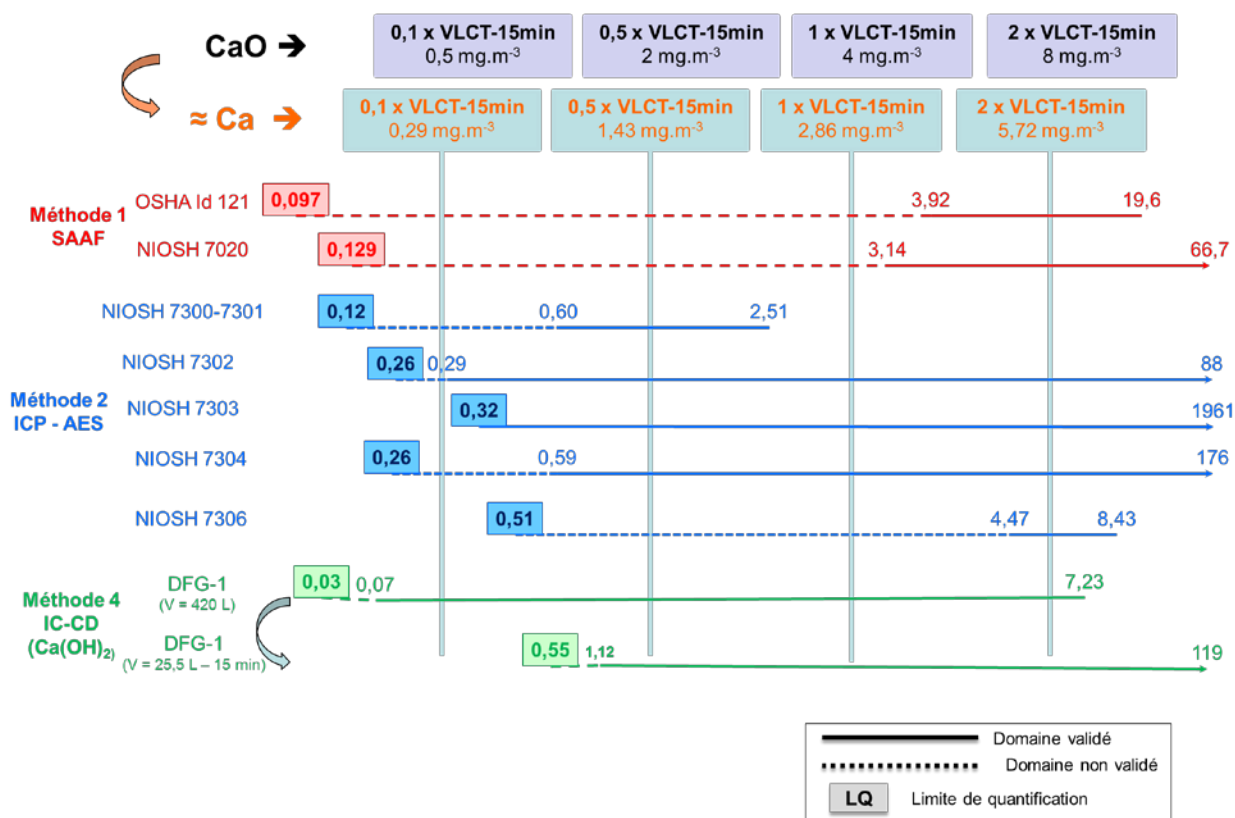


Figure 37 : CaO - Domaines de validité et limites de quantification des différentes méthodes de mesurage comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min pour la fraction alvéolaire établie dans la directive 2017/164 – débit de 1,7 L.min⁻¹ – 15 min (25,5 L)

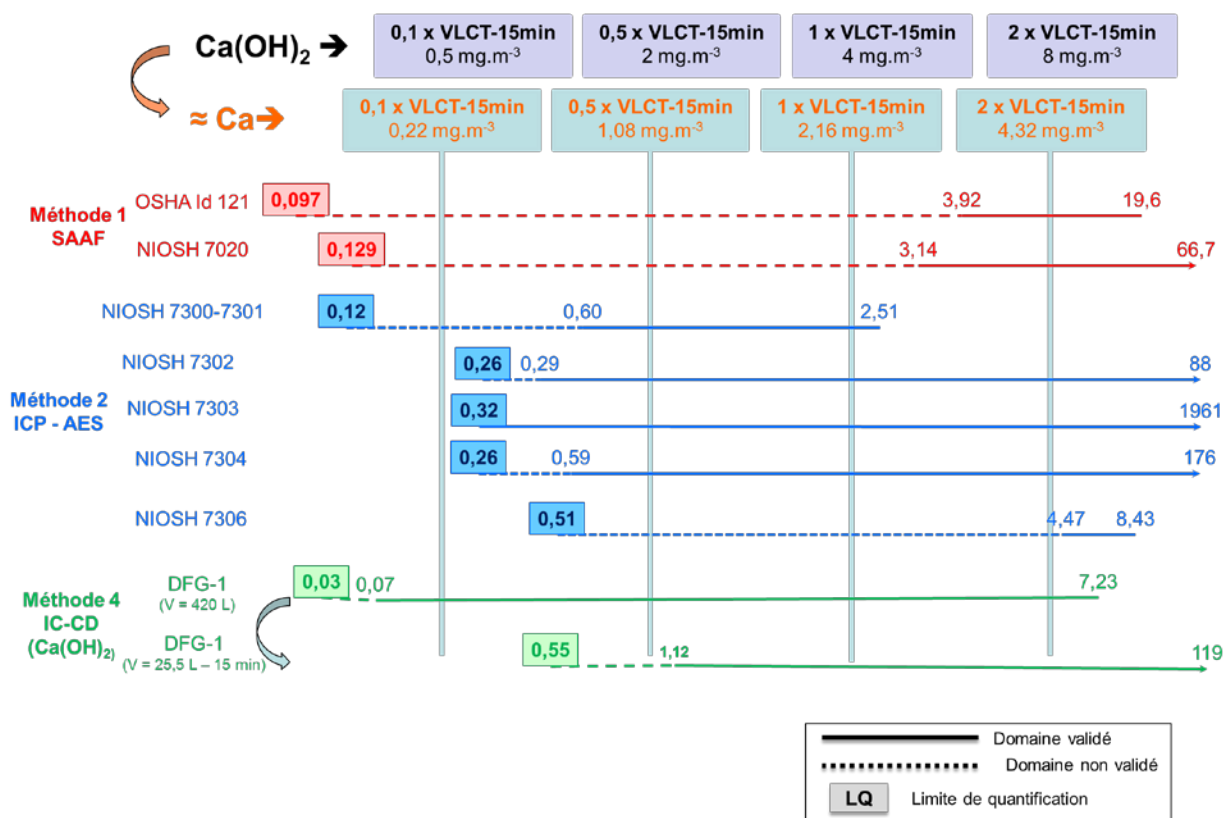


Figure 38 : Ca(OH)₂ - Domaines de validité et limites de quantification des différentes méthodes de mesurage comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min pour la fraction alvéolaire établie dans la directive 2017/164 – débit de 1,7 L.min⁻¹ – 15 min (25,5 L)

Remarques générales :

- Capacité de piégeage (rétention) et rendement de minéralisation : en référence au guide méthodologique « Métrologie » adopté par le groupe, il est mentionné que :
 - la capacité de piégeage doit être « étudiée par injection d'un aliquote directement sur le support ou dans un flux d'air, déterminée dans les conditions opératoires et suffisante pour mesurer au moins 2 fois la valeur de référence sur une durée, dans un cas idéal, supérieure à 4h ». Sans étude de ce critère, la méthode est classée en catégorie 3.
 - le rendement de minéralisation doit être déterminé sur le domaine de validation, si il n'est pas déterminé ou la valeur est non conforme aux exigences des normes, la méthode est classée en catégorie 3.

Rappelons à ce titre que dans les référentiels normatifs applicables aux métaux, métalloïdes (EN 482, EN 13890), il est mentionné que « le biais associé au taux de récupération analytique est éliminé lors de la mise au point de la méthode analytique, mais cela n'est pas toujours possible. Conformément à l'ENV 13005, s'il est significatif, il convient de corriger le biais sur les résultats de mesurages. Cependant, cela est souvent impossible dans la pratique, par exemple dans des procédures de mesure de métaux et de métalloïdes dans des échantillons d'air prélevés sur les lieux de travail, du fait de la variation du biais analytique avec la matrice d'échantillon. Le biais analytique doit par conséquent être estimé et traité comme une composante d'incertitude ». La composante d'incertitude systématique du biais d'analyse peut être estimée à partir notamment, des résultats de l'analyse des matériaux de référence certifiés (MRC) et/ou des composés purs ou des résultats des essais de récupération réalisés sur les blancs de laboratoire dopés.

Dans les méthodes recensées ici, le taux de récupération est principalement évalué par dopage des supports avec des solutions (le groupe a donc opté pour un classement de la méthode évaluée, au regard de ce critère, au plus favorable, en 1B).

- L'influence des conditions environnementales et interférences sur la capacité de piégeage « doit être précisée : température, humidité, orientation du dispositif de prélèvement... » (guide méthodologique « Métrologie »). Sans mention particulière, la méthode est classée en catégorie 2. Les conditions environnementales sont peu décrites dans les méthodes recensées (sauf la méthode 4 qui présentent quelques données relatives à l'influence de l'humidité). Il est cependant fait mention d'éviter les pertes de poussière durant le transport et de prendre en compte le dépôt sur les parois si nécessaire. De la même manière, si on se réfère aux normes en vigueur, s'agissant des procédures pour le mesurage des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air, il est mentionné que « Les métaux et métalloïdes et leurs composés inorganiques sont généralement stables. Cependant, si nécessaire, l'incertitude associée au stockage de l'échantillon peut être estimée par l'analyse d'échantillons à la perte d'échantillon du substrat collecteur pendant le transport (...) S'il est raisonnablement possible de supposer une perte d'échantillon négligeable pendant le transport, la composante d'incertitude sur le transport peut être ignorée ». Le groupe a donc décidé de ne pas prendre en compte ces deux critères dans l'évaluation des méthodes ici recensées.

- S'agissant de la conservation des échantillons, hormis la méthode 4, les méthodes ne présentent pas de données, les métaux étant généralement considérés comme stables dans des conditions de stockage appropriées. Par ailleurs, les deux substances étant très solubles dans l'eau (notamment CaO qui réagit vivement avec H₂O), il est vraisemblable que l'humidité soit un facteur influant en termes de stabilité. Cependant, le Ca étant conservatif, le groupe de travail a considéré que ce critère ne sera donc pas un critère d'exclusion (critère non pris en compte dans l'évaluation).

20.3.2.1 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1A ou 1B

Aucune méthode n'a été classée en catégorie 1A ou 1B.

20.3.2.2 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

Trois méthodes ont été classées en catégorie 2 :

- La méthode n°1 basée sur l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAA Flamme)
- La méthode n°2 basée sur l'analyse par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP AES)
- La méthode n°4 basée sur l'analyse par chromatographie ionique / détection conductimétrique (IC – CD)

La méthode n°4 a été classée en catégorie 2 uniquement pour le contrôle de la VLEP-8h et le suivi des expositions court terme, mais en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15min.

20.3.2.2.1 Méthode n°1 : spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAA flamme)

Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement par pompage à l'aide d'un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable (ou alvéolaire) sur un support de prélèvement. Le support, après prélèvement, est mise en solution soit dans de l'eau ou en milieu acide pour ensuite réaliser un dosage par spectrométrie s'absorption atomique flamme (SAA flamme).

La méthode 1 est décrite par 3 protocoles : OSHA id 121, IRSST-1 et NIOSH 7020. Le protocole IRSST-1 présentant très peu de données expérimentales (<http://www.irsst.qc.ca/laboratoires/outils-references/contaminants-air-milieu-travail/substance/i/211> consulté le 10/10/2016), il n'a pas été évalué dans le cadre de cette expertise.

Prélèvement :

Le support de prélèvement proposé est la membrane en esters de cellulose (diamètre 25 ou 37 mm), avec un prélèvement en cassette fermée.

Le débit recommandé est variable : 1 à 3 L.min⁻¹ (NIOSH) et 2 L.min⁻¹ (OSHA). Il en est de même pour les volumes recommandés : 20-400 L (NIOSH) et 30 – 960 L (OSHA).

Conservation des échantillons :

Pas de données disponibles.

Domaine de validation :

La méthode a été validée par dopage des supports avec des quantités de Ca variables selon les protocoles à savoir entre 80 et 1700 µg de Ca par support pour le protocole du NIOSH 7020 et 100 à 500 µg de Ca par support pour le protocole de l'OSHA ID 121.

Le

Tableau 142 détaille les domaines de validation en masse de Ca par filtre, et exprimés en concentrations équivalentes en CaO et Ca(OH)₂ pour l'évaluation des expositions à un débit de 1,7 L.min⁻¹, pour les VLCT-15min (25,5 L) et VLEP-8 (816 L).

Tableau 142 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 1 (CaO et Ca(OH)₂)

Protocoles	Domaine de validation (µg de Ca/filtre)	Substances	VLEP-8h (816 L)			VLCT-15min (25,5 L)		
			Concentration (mg.m ⁻³)	VLEP-8h (*)	n x VLEP-8h	Concentration (mg.m ⁻³)	VLCT-15min (*)	n x VLCT-15min
NIOSH 7020	80 -1700	CaO CaO eq Ca	0,14 – 2,92 0,10 – 2,08	1 0,71	0,14- 2,92	4,39 – 93,3 3,14 – 66,7	4 2,86	1,10 – 23,3
		Ca(OH) ₂ Ca(OH) ₂ eq Ca	0,18 – 3,85 0,10 – 2,08	1 0,54	0,18 – 3,85	5,80 – 123 3,14 – 66,7	4 2,16	1,45 – 30,8
OSHA id 121	100 - 500	CaO CaO eq Ca	0,17 – 0,86 0,12 – 0,61	1 0,71	0,17 – 0,86	5,49 – 27,4 3,92 – 19,6	4 2,86	1,37 – 6,86
		Ca(OH) ₂ Ca(OH) ₂ eq Ca	0,23 – 1,13 0,12 – 0,61	1 0,54	0,23 – 1,13	7,25 – 36,3 3,92 – 19,6	4 2,16	1,81 – 9,06

En gras : valeurs dans le domaine 0.1-2 fois la valeur limite considérée

A ce débit, quel que soit la substance de Ca, le domaine de validation ne couvre donc pas l'intervalle 0,1 – 2 ou 0,5 – 2 la VLCT–15min recommandée. Le domaine du protocole du NIOSH 7020 couvre quasiment le domaine 0,1 - 2 la VLEP-8h pour CaO et Ca(OH)₂.

Une augmentation du débit de prélèvement nécessaire afin d'atteindre 0,1 fois la VLCT – 15min n'est pas envisageable (débit de l'ordre de 13 L.min⁻¹ nécessaire).

Limites de détection / limites de quantification :

Seules les limites de détection sont explicitement mentionnées dans les documents. Elles sont de 0,03 µg.mL⁻¹ (pour un volume de 25mL) soit 0,75 µg/filtre (OSHA) et 1 µg/filtre (NIOSH).

L'ensemble des limites de détection obtenues (et le calcul des limites de quantification associées), notamment au regard des volumes de solution finaux, sont répertoriées dans le tableau ci-après.

Tableau 143 : Limites de détection (LOD) et détermination des limites de quantification (LOQ) équivalentes en Ca

Protocole	LOD (µg/filtre)	Vol final (mL)	LOD (µg/mL)	VLEP-8h (816 L)		VLCT-15min (Vol 25.5 L)	
				LOD (conc. atm en mg.m ⁻³)	LOQ =LOD*3,33 (conc. atm en mg.m ⁻³)	LOD (conc. atm en mg.m ⁻³)	LOQ =LOD*3,33 (conc. atm en mg.m ⁻³)
OSHA ID 121	0,75	25	0,03	0,0009	0,003	0,03	0,097
NIOSH 7020	1	100	0.01	0,001	0,004	0,04	0,129

Les limites de détection mentionnées sont estimées et varient de 0,75 à 1 µg/filtre, ce qui équivaut à une concentration de 0,03 à 0,04 mg.m⁻³, selon le protocole utilisé, pour un volume prélevé de 25,5 L pour comparaison à une VLCT-15 min et de l'ordre de 1 µg.m⁻³, pour un volume de 816 L, pour comparaison avec la VLEP-8h recommandée.

L'estimation des LOQ associées (Tableau 143) montre qu'il est possible d'atteindre le dixième des VLEP-8h et le dixième des VLCT-15min pour le Ca(OH)₂ et le CaO recalculées en équivalent Ca avec les protocoles du NIOSH et de l'OSHA, à un débit de 1,7 L.min⁻¹, et ce sans modifications des conditions du protocole (notamment le volume de la solution finale).

Taux de récupération :

Les taux de récupération ont été évalués par dopage des supports pour le protocole de l'OSHA (N=51, gamme de 100 à 500 µg de Ca). Le taux de récupération est de 98.3% (CV=0,162). Ce rendement ne tient donc pas compte de l'efficacité de captage et du rendement de minéralisation (dépôts solubles). Le protocole du NIOSH précise que la méthode a été validée dans une gamme de 2,6 à 10,2 mg.m⁻³ en effectuant un prélèvement d'air de 85 L à la fois par dopage de filtres et génération d'atmosphère de CaO (suivie d'une vérification par titration à l'EDTA), sans davantage de précisions. L'efficacité de captage de prélèvement est de 1.00. Le biais associé est de -0.39%.

Linéarité du détecteur :

La linéarité sur la gamme d'étalonnage est de 0,08 mg par échantillon (0,029 si une flamme N₂O/C₂H₂ est utilisée) pour le protocole du NIOSH. Le protocole de l'OSHA précise une linéarité jusque 7 µg/mL (OSHA).

Spécificité de la méthode :

La méthode n'est pas spécifique au CaO et Ca(OH)₂.

Interférences

Il est précisé, dans le protocole du NIOSH que "L'utilisation de Cs 1000 pg / mL permet de contrôler l'ionisation dans la flamme provoquée par des métaux tels que Na, K, Li et Mg. La présence de Si, Al, ou H₃PO₄ nécessitent l'utilisation de 1% de La (agent de libération)".

Le protocole de l'OSHA indique que "Sulfate, aluminate, phosphate et silicate diminue la sensibilité ainsi que Si, Ti, Al et Zr qui sont également des éléments interférents. Ces interférences peuvent être contrôlées par utilisation d'une flamme N₂O/C₂H₂ ; cependant, les échantillons et les standards doivent contenir 1000 µg/mL de potassium afin de contrôler l'ionisation. L'acétone

présente dans l'acétylène diminue également la sensibilité. Les bouteilles d'acétylène doivent être changées lorsque la pression descend en dessous de 75 à 85 psig pour empêcher la présence d'acétone dans la flamme".

Incertitudes :

Les deux protocoles présentent quelques données de validation relatives au taux de récupération :

- NIOSH 7020 : biais, fidélité et précision (dans une gamme allant de 2.6 à 10.2 mg.m⁻³ pour 85 L) de -0,39%, 0,063 et ± 11,5 %, respectivement (sans précision du nombre d'échantillons),
- OSHA ID 121 : (N=51, dans une gamme de 100 à 500 µg de Ca). Le taux de récupération est de 98,3% (CV=0.162).

Pour le contrôle de la VLCT-15min alvéolaire recommandée, la méthode n'est pas validée pour le domaine de concentration 0,1 à 2 VLCT-15min par rapport à un prélèvement de 15 min à un débit de 1,7 L.min⁻¹. Les limites de quantification obtenues sont néanmoins inférieures à 0,1 VLCT-15 min. La méthode est donc adaptable. Des données pour le calcul de l'incertitude sont disponibles dans un domaine de concentration proche de la VLCT-15min recommandée.

Pour le contrôle de la VLEP-8h alvéolaire recommandée, la méthode est validée pour le domaine de concentration 0,1 à 2 VLEP-8h par rapport à un prélèvement de 8h à un débit de 1,7 L.min⁻¹. Les limites de quantification obtenues sont inférieures à 0,1 VLEP-8h Des données pour le calcul de l'incertitude sont disponibles dans un domaine de concentration proche de la VLEP-8h recommandée.

La détermination du taux de récupération moyen a été réalisée essentiellement par dopage des supports avec des solutions, ne tenant ainsi pas compte du rendement de minéralisation.

De plus, il n'existe pas de données quant à la conservation du CaO/Ca(OH)₂.

Enfin, cette méthode n'est pas spécifique aux deux substances de calcium traitées ce qui implique un classement, au mieux disant, en catégorie 2.

Cette méthode est donc classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

20.3.2.2 Méthode n°2 : spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP AES)

Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement par pompage à l'aide d'un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable (ou alvéolaire) sur un support de prélèvement. Le support après prélèvement est minéralisé en milieu acide pour réaliser un dosage par spectrométrie d'émission couplée à un plasma induit (ICP).

La méthode 2 est décrite par 6 protocoles du NIOSH (7300, 7301, 7302, 7303, 7304 et 7306), un protocole de l'INRS (MetroPol-M122) et une norme déclinée en 3 parties (ISO-15202).

Les 6 protocoles du NIOSH diffèrent selon le type de membranes de prélèvement recommandées (PVC, EC ou EC+capsule acido-soluble), le mode de digestion (plaque chauffante, micro-onde, bloc chauffant) et les acides utilisés.

Trois modes opératoires de la norme ISO 15202-2, pour lesquels il est mentionné explicitement dans le domaine d'application que la mesure du calcium est applicable, sont décrits dans les annexes C, F et G. Cependant aucune donnée de validation relative au calcium n'est indiquée

dans la partie 3 de cette même norme (ISO-15202-3). Cette norme ne fera donc pas l'objet d'une évaluation détaillée ci-après.

Prélèvement :

Deux supports de prélèvement sont décrits en fonction du protocole : membranes en esters de cellulose (NIOSH 7300, 7301, 7302, 7303), membrane en esters de cellulose avec une capsule acido-soluble (NIOSH 7306), membranes en PVC (NIOSH 7300, 7301, 7304) ou filtre en fibre de quartz (INRS M-122).

Le débit recommandé est également variable en fonction du dispositif de prélèvement recommandé: 1-4 L.min⁻¹ (NIOSH), 2 L.min⁻¹ (INRS). Il en est de même pour les volumes recommandés : 5-200L (NIOSH 7300, 7301, 7002, 7304, 7306) et 2-10000 L (NIOSH 7303) et 30 – 960L (INRS).

Conservation des échantillons :

Pas de données disponibles.

Domaine de validation :

La méthode a été validée par dopage des supports avec des quantités de Ca variables selon les protocoles : 114 – 215 µg/filtre (NIOSH 7306), 15,08 - 4500 µg/filtre (NIOSH 7304), 8,25 - 50000 µg/filtre (NIOSH 7303), 7,43-2250 µg/filtre (NIOSH 7302) 15,4 - 64 µg/filtre (NIOSH 7300 7301 EC) 15,6 - 64 µg/filtre (NIOSH 7300 7301 PVC). Le protocole de l'INRS n'a pas été validé par dopage de Ca (seules des données relatives aux limites de détection sont précisées pour le Ca).

Le Tableau 144 détaille les domaines de validation en masse de Ca par filtre et exprimés en concentrations équivalentes en CaO et Ca(OH)₂ pour l'évaluation des expositions à un débit de 1,7 L.min⁻¹ pour les VLCT-15min (25,5 L) et VLEP-8h (816 L).

Tableau 144 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 2 (CaO et Ca(OH)₂)

Protocoles	Domaine de validation (µg de Ca/filtre)	Substances	VLEP-8h (816 L)			VLCT-15min (25,5 L)		
			Concentration (mg.m ⁻³)	VLEP-8h (*)	n x VLEP-8h	Concentration (mg.m ⁻³)	VLCT-15min (*)	n x VLCT-15min
NIOSH 7300 7301 EC	15,4 - 64	CaO CaO eq Ca	0,03 – 0,11 0,02 – 0,08	1 0,71	0,03 – 0,11	0,85 – 3,51 0,60 – 2,51	4 2,86	0,21 – 0,88
		Ca(OH) ₂ Ca(OH) ₂ éq Ca	0,04 – 0,14 0,02 – 0,08	1 0,54	0,04 – 0,14	1,12 – 4,64 0,60 – 2,51	4 2,16	0,28 – 1,16
NIOSH 7300 7301 PVC	15,6 - 64	CaO CaO eq Ca	0,03 – 0,11 0,02 – 0,08	1 0,71	0,03 – 0,11	0,86 – 3,51 0,61 – 2,51	4 2,86	0,21 – 0,88
		Ca(OH) ₂ Ca(OH) ₂ éq Ca	0,04 – 0,14 0,02 – 0,08	1 0,54	0,04 – 0,14	1,13 – 4,64 0,61 – 2,51	4 2,16	0,28 – 1,16
NIOSH 7302	7,43 – 2250	CaO CaO eq Ca	0,01 – 3,86 0,01 – 2,76	1 0,71	0,01 – 3,86	0,41 – 123 0,29 – 88	4 2,86	0,10 - 31
		Ca(OH) ₂ Ca(OH) ₂ éq Ca	0,02 – 5,1 0,01 – 2,76	1 0,54	0,02 – 5,1	0,54 – 163 0,29 - 88	4 2,16	0,13 - 41
NIOSH 7303	8,25 – 50 000	CaO CaO eq Ca	0,01 – 86 0,01 - 61	1 0,71	0,01 – 86	0,02 -113 0,01 – 61	4 2,86	0,02 - 113
		Ca(OH) ₂ Ca(OH) ₂ éq Ca	0,45 - 2744 0,32 - 1961	1 0,54	0,01 – 686	0,60 – 3625 0,32 - 1961	4 2,16	0,15 - 906
NIOSH 7304	15,08 – 4 500	CaO CaO eq Ca	0,03 – 7,72 0,02 – 5,51	1 0,71	0,03 – 7,72	0,83 – 247 0,59 - 176	4 2,86	0,21 – 62
		Ca(OH) ₂ Ca(OH) ₂ éq Ca	0,03 – 10,20 0,02 – 5,51	1 0,54	0,03 – 10,20	1,09 – 326 0,59 - 176	4 2,16	0,27 – 82
NIOSH 7306	114 - 215	CaO CaO eq Ca	0,20 – 0,37 0,14 – 0,26	1 0,71	0,20 – 0,37	6,26 – 11,80 4,47 – 8,43	4 2,86	1,56 – 2,95
		Ca(OH) ₂ Ca(OH) ₂ éq Ca	0,26 – 0,49 0,14 – 0,26	1 0,54	0,26 – 0,49	8,26 – 15,59 4,47 – 8,43	4 2,16	2,07 – 3,90

en gras : valeurs dans le domaine 0.1-2 fois la valeur limite considérée

Les domaines de validation de la méthode 2 couvrent donc l'intervalle 0,1 à 2 fois la VLEP-8h alvéolaire et ce à un débit de 1,7 L.min⁻¹ pour CaO et Ca(OH)₂, et couvrent 0,1 à 2 * la VLCT-15min pour CaO. Par contre, concernant Ca(OH)₂ le domaine de validation couvre pas entièrement la gamme basse de l'intervalle 0,1 à 2 fois la VLCT-15min.

Limites de détection / limites de quantification :

Seules les limites de détection sont explicitement mentionnées dans les documents. L'ensemble des limites de détection obtenues (et le calcul des limites de quantification associées), notamment au regard des volumes de solution finaux, est répertorié dans le tableau ci-après.

Tableau 145 : Limites de détection (LOD) et détermination des limites de quantification (LOQ) en Ca

Protocole	LOD (µg /filtre)	Vol final (mL)	LOD (µg /mL)	VLEP-8h (816 L)		VLCT-15 min (25,5 L)	
				LOD (conc. atm ¹ en mg.m ⁻³)	LOQ =LOD*3,33 (conc. atm en mg.m ⁻³)	LOD (conc. atm en mg.m ⁻³)	LOQ =LOD*3,33 (conc. atm en mg.m ⁻³)
NIOSH 7300 7301 (EC)	0,908	25	0,04	0,001	0,004	0,04	0,12
NIOSH 7300 7301 (PVC)	0,908	25	0,04	0,001	0,004	0,04	0,12
NIOSH 7302	2	25	0,08	0,002	0,008	0,08	<i>0,26</i>
NIOSH 7303	2,48	25	0,10	0,003	0,010	0,10	0,32
NIOSH 7304	2	50	0,04	0,002	0,008	0,08	<i>0,26</i>
NIOSH 7306	3,9	25	0,16	0,005	0,016	0,15	0,51
INRS MétroPol M-122	200	15	13,3	0,245	0,816	7,84	26,12

En gras LOQ < 0,1 fois la valeur limite considérée en équivalent Ca
En italique : LOQ < 0,1 fois la valeur limite du CaO en équivalent Ca, mais > 0,1 fois la valeurs limite du Ca(OH)₂ en équivalent Ca.

Les limites de détection mentionnées sont estimées et varient de 0,9 à 200 µg de Ca/filtre, soit une LOD équivalente à une concentration de 0,04 à 7,84 mg de Ca.m⁻³ selon le protocole utilisé pour comparaison à la VLCT-15min (volume de 25,5L) et une concentration de 0,001 à 0,245 mg de Ca.m⁻³ selon le protocole utilisé pour comparaison à la VLEP-8h (volume de 816L). Les valeurs importantes obtenues pour le protocole INRS (M-122) sont certainement liées à la nature du filtre utilisé (filtre en fibre de quartz).

L'estimation des LOQ associées (Tableau 145) montre qu'il est possible d'atteindre le dixième des VLEP-8h et le dixième des VLCT-15min pour le Ca(OH)₂ et le CaO recalculées en équivalents Ca avec les protocoles du NIOSH, à un débit de 1,7 L.min⁻¹, et ce sans modifications des conditions du protocole (notamment le volume de la solution finale).

Taux de récupération :

Les taux de récupération ont été évalués par dopage des supports (cf. Tableau 146). Exception faite du protocole NIOSH 7303, les rendements ne tiennent donc pas compte de l'efficacité de captage et du rendement de minéralisation (dépôts solubles).

Tableau 146 : Taux de récupération déterminés pour la méthode 2 (CaO et Ca(OH)₂)

Protocole et conditions	Quantité de Ca (µg/filtre)	Taux de récupération
NIOSH 7300 (EC)	15,4 - 64	98,7 – 100,2 %
NIOSH 7301 (EC)	15,4 - 64	101,6 – 101,6 %
NIOSH 7300 (PVC)	15,6 - 64	68,1 – 96,8 %
NIOSH 7301 (PVC)	15,6 - 64	68,2 – 97,7 %
NIOSH 7302	22,5 - 2250	107 – 99,0 %
NIOSH 7303	8,25 - 50 000	Taux compris entre 90 et 110 %
NIOSH 7304 a (Fisons ARL Accuris ICP-AES)	151 - 4500	94,64 – 116,25 %
NIOSH 7304 b (Perkin Elmer Optima 3000 ICP-AES)	45 - 4500	104,82 – 98,13 %
NIOSH 7306	114 - 215	95,8 – 97,4 %
INRS M-122	Non précisé	Non déterminé

Les valeurs en gras sont uniquement données à titre indicatif ; il est mentionné dans le protocole que « d'autres méthodes de digestion doivent être alors mises en œuvre pour les éléments considérés ».

Linéarité du détecteur :

La linéarité sur la gamme d'étalonnage n'est pas indiquée sur les différents protocoles.

Spécificité de la méthode :

La méthode n'est pas spécifique au CaO ou Ca(OH)₂.

Incertitudes :

Des données d'incertitude sont uniquement disponibles pour les protocoles NIOSH 7302 et 7304 (digestion micro-onde). Les deux types de supports sont distingués :

- EC (7302) : biais, fidélité et précision sur 7,43 à 2250 µg/filtre (n=6 sans précision des concentrations) -0,0081, 0,836 % et 2,18, respectivement.
- PVC (7304) : à deux niveaux de concentrations et avec deux appareillages différents (ICP-AES Fisons ARL Accuris et Perkin Elmer Optima 3000) : de 151 ou 45 µg/filtre (avec n=6 ou n=5), respectivement à 4500 µg/filtre (n=6). Les taux de récupération sont précisés ainsi que la précision associée (S_r) allant de 0,0512 à 0,0153 pour l'ICP Fisons et 0,0090 à 0,0066 pour l'ICP Perkin Elmer.

L'incertitude globale est également mentionnée pour ces deux appareillages et pour une gamme allant de 15,08 à 4500 µg/filtre. La précision est de 13,4 % et 8,8 %, respectivement pour le Fisons et le Perkin Elmer, l'incertitude globale (S_{rT}) associée de 0,0313 et 0,0245.

- Le protocole NIOSH 7306, rapporte les résultats suivants issus de l'étude interlaboratoires sur la gamme 2,01 à 14,9 µg/filtre :
 - Biais (bias) = - 0,0367
 - Fidélité globale (Overall precision) = 0,050

- Exactitude (accuracy) = 11,9 %

Pour le contrôle de la VLCT-15min alvéolaire recommandée, la méthode est pas validée pour le domaine de concentration 0,1 à 2 * VLCT-15min et la VLEP-8h Les limites de quantification obtenues sont inférieures au dixième de chaque VLEP recommandées. La méthode est donc adaptée de ce point de vue. Les données pour le calcul de l'incertitude sont disponibles dans un domaine de concentration proche des valeurs recommandées.

La détermination du taux de récupération moyen a été très majoritairement réalisée essentiellement par dopage des supports avec des solutions, ne tenant ainsi pas compte du rendement de minéralisation.

De plus, il n'existe pas de données quant à la conservation du Ca.

Enfin, cette méthode n'est pas spécifique aux deux substances de calcium traitées ce qui implique un classement, au mieux disant, en catégorie 2.

Cette méthode est donc classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

20.3.2.2.3 Méthode n°4 : chromatographie ionique / détection conductimétrique (IC – CD)

Il s'agit d'une méthode de dosage des hydroxydes dans l'air des lieux de travail (hydroxyde de lithium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et dihydroxyde de calcium).

Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement actif par pompage à l'aide d'un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable (ou alvéolaire) sur un support de prélèvement en filtre en fibres de quartz. La mise en solution du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est réalisée par une désorption dans une solution d'acide dilué (H_2SO_4 0.005 M) avec passage aux ultrasons. Le dosage est effectué par analyse par chromatographie ionique et détection par conductimétrie (IC-ID).

Elle est décrite par 4 protocoles DFG -1, BIA 7695, BGIA 7638, NF ISO 17091 qui ont une seule et même source (IFA). Les données sont donc comparables sur les 4 documents.

Prélèvement :

Le débit recommandé est de $3.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, le volume recommandé de 420L, pour une durée de prélèvement de 2h. L'échantillonneur recommandé est le GSP (fraction inhalable). Il est vraisemblable que cette méthode soit adaptée à la fraction alvéolaire en utilisant un échantillonneur spécifique

Conservation des échantillons :

Il est mentionné que les échantillons peuvent être stockés au réfrigérateur pendant au moins 4 semaines. Une humidité supérieure à 70% n'influence pas les résultats.

Interférences :

Elles ont été étudiées et sont explicitement mentionnées dans la norme ISO 17091 de la manière suivante « Les éléments Na, K et Ca sont omniprésents dans l'environnement et, s'ils sont présents en grande quantité dans l'air prélevé, d'autres sels solubles de Na, K et Ca peuvent affecter de façon significative les mesurages de NaOH, KOH et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ effectués à l'aide de la méthodologie décrite dans la présente Norme internationale. Cependant, il existe aussi des problèmes de sensibilité et de sélectivité lors du mesurage des hydroxydes par titrimétrie. Par exemple, une exposition mixte à plusieurs hydroxydes peut se produire, et la présence de carbonates et de réaction des hydroxydes prélevés avec le CO_2 peut constituer un facteur de

confusion. La méthodologie décrite dans la présente Norme internationale a été choisie parce qu'elle donne les résultats les plus défavorables, c'est-à-dire que des résultats de type faux-positifs sont possibles alors que des résultats de type faux-négatifs ne sont pas possibles.»

Domaine de validation :

La méthode a été validée par dopage des supports avec des quantités de Ca(OH)_2 allant de 0.09 à 9.51 mg.m^{-3} pour 420 L. Soit un domaine équivalent couvrant 1,48 à 157 mg.m^{-3} pour 25.5 L et 0.046 à 4.9 mg.m^{-3} pour 816 L.

Le domaine de validation de la méthode 4 ne couvre donc pas l'intervalle $0,1 - 2 * \text{VLCT}-15\text{min}$, mais couvre l'intervalle $0,5-2 * \text{VLCT}-15 \text{ min}$ et $0.1-2 * \text{VLEP}-8\text{h}$ alvéolaire recommandée pour le Ca(OH)_2 et ce à un débit de $1,7 \text{ L.min}^{-1}$.

Cette méthode ayant été validée par dopage avec du Ca(OH)_2 , un facteur de conversion permet d'établir le domaine équivalent pour le CaO (ratio $\text{CaO/Ca(OH)}_2=0.76$) soit un domaine allant de 0.07 à 7.23 mg.m^{-3} pour 420 L. Soit un domaine équivalent couvrant 1.12 à 119 mg.m^{-3} pour 25.5 L et 0.035 à 3.7 mg.m^{-3} pour 816 L.

De même le domaine de validation de la méthode 4 ne couvre donc pas l'intervalle $0,1 - 2 * \text{VLCT}-15\text{min}$ mais couvre $0,5-2$ la $\text{VLCT}-15 \text{ min}$ et $0.1-2$ la $\text{VLEP}-8\text{h}$ alvéolaire recommandées pour le CaO et ce à un débit de $1,7 \text{ l.min}^{-1}$.

Limites de détection / limites de quantification :

La limite de quantification en Ca(OH)_2 est estimée à 0.044 mg.m^{-3} (soit 0.018 mg/filtre), soit 0.72 mg.m^{-3} pour comparaison à la $\text{VLCT}-15\text{min}$ (volume de 25,5L) et 0.023 mg.m^{-3} pour comparaison à la $\text{VLEP}-8\text{h}$ (volume de 816L). Il n'est pas possible d'atteindre 0.4 mg.m^{-3} (correspondant, à $0.1 * \text{VLCT}-15\text{min}$) mais la LOQ est bien inférieure à $0.5 * \text{VLCT}-15\text{min}$ (soit 2 mg.m^{-3}). La LOQ, conformément au domaine de validation, est bien inférieure à 0,1 mg.m^{-3} ($0.1 * \text{VLEP}-8\text{h}$) pour le Ca(OH)_2 .

De même que précédemment, la conversion $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ permet de mettre en évidence que la LOQ de cette méthode est inférieure à $0,5 * \text{VLCT}-15\text{min}$ mais pas $0,1 * \text{VLCT}-15\text{min}$ (LOQ=0,55 mg.m^{-3}). La LOQ déterminée sur 816 L est de 0,017 mg.m^{-3} et est donc, conformément au domaine de validation, bien inférieure à 0,1 mg.m^{-3} (0,1 fois la $\text{VLEP}-8\text{h}$) pour le CaO.

Taux de récupération :

Les taux de récupération ont été évalués par dopage des supports. Les rendements ne tiennent donc pas compte de l'efficacité de captage et du rendement de minéralisation (dépôts solubles).

10 filtres dopés ont été analysés à 4 niveaux de concentrations : 0.09, 0.54, 0.92 et 9.51 mg.m^{-3} , les taux de récupération (déviations standard) sont indiquées (3,4, 3.3, 1.9 et 1.4 % respectivement) ainsi que, pour chaque niveau de concentration, l'incertitude élargie associée basée sur l'EN 482 (21.5%, 21.5%, 20.8% et 20.6%, respectivement).

Linéarité du détecteur :

La linéarité sur la gamme d'étalonnage n'est pas indiquée.

Spécificité de la méthode :

La méthode n'est pas spécifique au CaO ou Ca(OH)_2 (cf. § 4.3.1).

Incertitudes :

De nombreuses données d'incertitude sont mentionnées à savoir :

- Biais analytique : la récupération analytique moyenne se situe dans la plage $100\% \pm 2\%$.

- Fidélité analytique : de 1,4 à 3.4%
- Incertitude de la méthode de prélèvement et d'analyse, en utilisant un facteur d'élargissement de 2, est < 22% pour les hydroxydes particuliers.

Pour le contrôle de la VLCT-15min alvéolaire recommandée, la méthode est pas validée pour le domaine de concentration 0,1 à 2 VLCT-15min. Les limites de quantification obtenues sont supérieures à $0.1 * VLCT-15min$ (pour $Ca(OH)_2$ et CaO). Le domaine de validation ainsi que la limite de quantification associée sont, en revanche, cohérents avec le domaine $0.5 - 2 * VLCT-15 min$ et $0.1 - 2 * VLEP-8h$ pour les deux substances. De nombreuses données pour le calcul de l'incertitude sont disponibles dans un domaine de concentration proche des valeurs recommandées.

Notons que la détermination du taux de récupération moyen a été réalisée par dopage des supports avec des solutions, ne tenant ainsi pas compte du rendement de minéralisation.

Enfin, cette méthode n'est pas spécifique aux deux substances de calcium traitées ce qui implique un classement, au mieux disant, en catégorie 2.

Rappelons que cette expertise est basée sur un prélèvement effectué à $1,7 L.min^{-1}$. Aussi, à titre d'exemple, le débit nécessaire pour que la méthode soit adaptée au contrôle réglementaire du $Ca(OH)_2$ (domaine de validation compris entre 0.1 et $2 * VLCT-15 min$) devrait être de $6.3 L.min^{-1}$ et de $3.1 L.min^{-1}$ pour que la méthode soit adaptable (LOQ inférieure à $0.1 * VLCT-15 min$). Une augmentation du débit de prélèvement permettrait ainsi de classer cette méthode en catégorie 2. Certains dispositifs permettent, en effet, d'effectuer des prélèvements de la fraction alvéolaire à de tels débits (cf.2.3.2 et Tableau 12).

Néanmoins, cette méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15 min alvéolaire et en catégorie 2 pour le suivi des expositions au regard de la VLCT-15 min alvéolaire et le contrôle de la VLEP-8h alvéolaire établies dans la directive 2017/164.

20.3.2.3 Explication de la classification des méthodes en catégorie 3

Deux méthodes ont été classées en catégorie 3 :

- Méthode n° 3 : analyse gravimétrique
- Méthode n°5 : analyse par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)

20.3.2.3.1 Méthode n°3 : analyse gravimétrique

La **méthode 3** (Gravimétrie) est décrite par un protocole (OSHA pv-2121). Elle consiste à effectuer un prélèvement actif support PVC préalablement taré et suivi d'une analyse gravimétrique. Très peu de données de validation sont disponibles (Seule mention de la LOQ de 66 µg).

20.3.2.3.2 Méthode n°5 : analyse par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)

La **méthode 5** (ICP-MS) est décrite par la norme NF ISO 30011. Cette norme fait référence aux normes ISO 15202-1 pour le prélèvement des échantillons (prélèvement actif sur support de prélèvement approprié) et à l'ISO 15202-2 pour les modes opératoires de préparation des solutions d'échantillon (minéralisation par digestion acide) en vue de leur analyse par ICP-MS.

Le calcium est mentionné, dans le paragraphe « domaine d'application » de la norme et plus précisément, dans l'énumération des métaux et de métalloïdes pour lesquels des valeurs limites

ont été fixées et le mode opératoire d'analyse décrit dans la norme sont applicables. Néanmoins, le calcium ne fait pas parti des métaux et métalloïdes analysés lors des expériences d'évaluation des performances de la méthode (pas de mention de la limite de quantification et des composantes de l'incertitude globale pour le Ca).

20.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Aucune méthode de mesure du calcium et de ses composés dans l'air intérieur n'a été recensée. Des méthodes ont été développées pour la mesure des concentrations en métaux dans l'air ambiant extérieur. En revanche, leur applicabilité (encombrement, gêne, sonore, volume de prélèvement, etc.) dans l'air intérieur est délicate.

Celles-ci font appel à un prélèvement de la fraction TSP, PM10, PM2,5 ou grossière (diamètre de particules compris entre 2,5 et 10 µm) à l'aide de différent échantillonneurs, puis une analyse du calcium par différentes techniques : spectrométrie de fluorescence au rayon X (SFX), spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS), spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (GF-AAS) ou flamme (FAAS), spectroscopie d'émission rayons X induite par particules chargée (PIXE), analyse par activation neutronique (NAA). Les protocoles de l'EPA précisent les modalités de prélèvement, de préparation et d'analyse des échantillons (Cf. Figure 39).

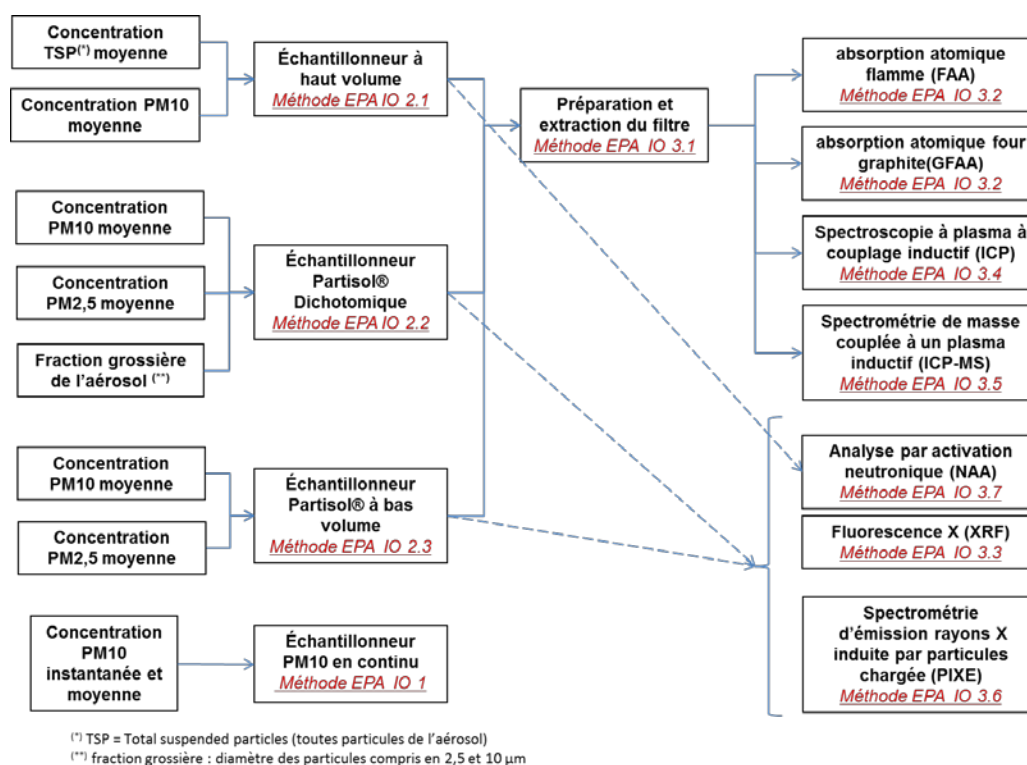


Figure 39 : Principe des différentes méthodes de mesure de la concentration en métaux décrites par l'EPA

Les limites de détection du calcium relatives aux méthodes pour lesquelles il existe une indication à ce sujet, sont mentionnées dans le tableau suivant.

Tableau 147 : limites de détection pour l'analyse du calcium des méthodes décrites par l'EPA

Méthode d'analyse	Protocoles	limite de détection (ng.m ⁻³)	Remarques
FAA	EPA IO3.2	0,1	Débit d'échantillonnage de 1,13 m ³ .min ⁻¹ pendant 24-hr (V=1627,2 m ³); facteur de 9 pour analyse partielle du filtre; minéralisation : 20mL.
GFAA	EPA IO3.2	0,05	
ICP	EPA IO3.4	22.7	
NAA	EPA IO3.7	231	Échantillonnage dichotomique, pendant 24h, filtre Téflon® 37 mm, débit : 0,9 m ³ .h ⁻¹ .
XRF	EPA IO3.3	2.71	Échantillonnage dichotomique, pendant 24h, filtre Téflon® 37 mm, débit: 0,9 m ³ .h ⁻¹ .
		23.56	Échantillonnage dichotomique, pendant 24h, filtre Nuclepore® 37 mm, débit: 0,1 m ³ .h ⁻¹ .
PIXE	EPA IO3.6	8.12	Échantillonnage dichotomique, pendant 24h, filtre Téflon® 37 mm, débit: 0,9 m ³ .h ⁻¹ .

20.4 Conclusions et recommandations

Concernant la mesure du CaO et Ca(OH)₂ dans l'air des lieux de travail, cinq méthodes ont été recensées:

- Méthode n°1 : spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAA flamme)
- Méthode n°2 : spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES)
- Méthode n°3 : analyse gravimétrique
- Méthode n°4 : chromatographie ionique / détection conductimétrique (IC – CD)
- Méthode n°5 : spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)

Les protocoles n'explicitent pas les efficacités de captage puisque les études de capacité de piégeage et de rendement de minéralisation sont essentiellement effectuées par dépôts (solutions) sur les supports considérés.

Hormis pour la méthode 4, il n'est pas fait mention d'études sur les possibles interférents et l'influence des conditions environnementales sur la capacité de piégeage. Cependant, considérant le caractère stable des métaux et plus particulièrement du Ca, le groupe de travail a décidé que ces critères ne seraient pas pris en compte dans le cadre de cette évaluation.

Les méthodes **n°3 et 5 sont classées en catégorie 3** notamment du fait de l'absence de données de validation (méthodes 1 et 3), de limites de détection/quantification (méthode 3).

L'ensemble des méthodes ne sont pas spécifiques aux deux substances de calcium traitées ce qui implique un classement, **au mieux disant, en catégorie 2.**

Cette expertise est basée sur un prélèvement de la fraction alvéolaire effectué au débit de 1,7 L.min⁻¹, débit le plus faible au regard des différents dispositifs de prélèvement de la fraction alvéolaire. Le classement des méthodes au regard des domaines de validation et des limites de quantification est donc un classement dans le cas le plus « défavorable », le débit pouvant être augmenté (et par conséquent le volume d'air prélevé, ce qui abaisse les limites de quantification) selon le dispositif de prélèvement de la fraction alvéolaire mis en œuvre.

L'expertise détaillée des méthodes montre que classement est identique pour le Ca(OH)₂ et CaO.

Le Tableau 148 synthétise les méthodes classées en catégorie 2.

Indépendamment du critère de spécificité qui déclassé toutes les méthodes en catégorie 2, le groupe de travail s'est penché sur le critère « étendue du domaine de validation et limites de quantification des méthodes ».

Ainsi le domaine de validation et les LOQ de la méthode 2 (ainsi que la méthode 4 pour le contrôle de la VLEP-8h) sont adaptés aux VLEP recommandées. La méthode 1 est, en revanche, « adaptable » (le domaine de validation n'étant pas adapté mais les LOQ < 0,1*VLEP).

Le groupe de travail considère que ce critère favorise la méthode 2 (ou 4 uniquement pour le contrôle de la VLEP-8h) au regard de la méthode 1 pour les contrôles des deux VLEP proposées.

De plus, la méthode 2 présente l'avantage d'être adaptée à la fois à la VLCT-15 min et à la VLEP-8h recommandées pour ces deux substances.

Aussi, en conclusion, le groupe de travail souligne l'intérêt de la méthode 2 (ICP-AES) pour le suivi et, pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et la VLEP-8h alvéolaires recommandées pour le CaO et le Ca(OH)₂.

Tableau 148 : Méthodes recommandées pour la mesure du Ca(OH)₂ et CaO dans l'air des lieux de travail

Méthodes		protocoles	Catégories			
			VLEP-8h alvéolaire	VLCT-15min		
N°	description	références			Contrôle technique réglementaire	Suivi expo court terme
Prélèvement actif de la fraction alvéolaire						
1	Prélèvement actif sur filtre MCE – désorption solvant – analyse par SAAF	OSHA id121 IRSST-1 NIOSH 7020		2		
2	Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES)	NF ISO 15202-1 NF ISO 15202-2 NF ISO 15202-3 NIOSH 7300 NIOSH 7301 NIOSH 7302 NIOSH 7303 NIOSH 7304 NIOSH 7306 INRS MétroPol M-122		2		
4	Prélèvement actif sur filtre de quartz – désorption eau et acide dilué – analyse par chromatographie ionique – détection conductimétrique	DFG -1 BIA 7695 BGIA 7638 NF ISO 17091	2	3		2

20.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes de mesure : juillet 2016. Ajout du protocole NIOSH 7306 suite aux commentaires reçus lors de la phase de consultation publique

Anses (2016) Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur. Rapport du groupe de travail « Métrologie ». Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

BIA 7695 Calciumhydroxid (en allemand), 1998

BGIA 7638 Kennzahl 7638 Hydroxide (LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂) Breuer, D.; Gusbeth, K

DFG (anglais) ou (DFG) (allemand) 2001 (anglais) ou 1998 (allemand) Alkali metal hydroxides and alkali earth hydroxides

DFG-1. Alkali metal hydroxides and alkaline earth hydroxides (lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, calcium hydroxid) – juin 2001 – Air Monitoring Methods, Vol 8

EPA (1999) Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air - Compendium Method IO-3.2 Determination of metal in ambient particulate matter using atomic absorption (AA) spectroscopy - 1999

(<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-2.pdf> , accédé le 01/03/2016)

EPA (1999) Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air - Compendium Method IO-3.3 DETERMINATION OF METALS IN AMBIENT PARTICULATE MATTER USING X-RAY FLUORESCENCE (XRF) SPECTROSCOPY - 1999

(<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-3.pdf>, accédé le 10/10/2016)

EPA (1999) Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air - Compendium Method IO-3.4 Determination of metal in ambient particulate matter using inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy - 1999

(<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-io-3.4.pdf> , accédé le 10/10/2016)

EPA (1999) Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air Compendium - Method IO-3.6 DETERMINATION OF METALS IN AMBIENT PARTICULATE MATTER USING PROTON INDUCED X-RAY EMISSION (PIXE) SPECTROSCOPY – 1999

(<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-6.pdf>, accédé le 10/10/2016)

EPA (1999) Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air - Compendium Method IO-3.7 DETERMINATION OF METALS IN AMBIENT PARTICULATE MATTER USING NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS (NAA) GAMMA SPECTROMETRY – 1999

INRS MétroPol M-122. Prélèvement en mode Actif sur cassette et l'analyse par spectrométrie d'émission à plasma de la (des) substance(s) : Métaux – Métalloïdes, filtre en fibres de quartz

(http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_122 , accédé le 27/10/2016)

IRSST - 1Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), « Calcium, oxyde de » (<http://www.irsst.qc.ca/laboratoires/outils-references/contaminants-air-milieu-travail/substance/i/211> , accédé le 27/10/2016)

NF EN 482 +A1 Novembre 2015 : Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques

NF ISO 15202-1 : Juillet 2012 - Air des lieux de travail – Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif – Partie 1 : Échantillonnage

NF ISO 15202-2 : mars 2012 - Air des lieux de travail – Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif – Partie 2 : Préparation des échantillons

NF ISO 15202-3 : décembre 2005 - Air des lieux de travail – Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif – Partie 3 : Analyse

NF ISO 30011 : décembre 2010 - Air des lieux de travail – Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif

NF-ISO 17091 : Novembre 2013 - Air des lieux de travail – Détermination de la teneur en hydroxyde de lithium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et dihydroxyde de calcium - Méthode par mesurage des cations correspondants utilisant la chromatographie ionique

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 3/15/03, Method 7300, issue 3 : Elements by ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing) (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7300.pdf> , accédé le 01/03/2016)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 3/15/03, Method 7301, issue 3 : Elements by ICP (Aqua Regia Ashing) (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7301.pdf> , accédé le 01/03/2016)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition, 7/21/14, Method 7302, issue 1 : Elements by ICP (Microwave Digestion) (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7302.pdf> , accédé le 01/03/2016)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 3/15/03, Method 7303, issue 1 : Elements by ICP (Hot Block/HCl/HNO₃ Digestion) (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7303.pdf> , accédé le 27/10/2016)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition, 6/25/14, Method 7304, issue 1 : Elements by ICP (Microwave Digestion) (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7304.pdf> , accédé le 01/03/2016)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition, 10/09/15, Method 7306, issue 1 : Elements by Cellulosic Internal Capsule Sampler (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7306.pdf> accede le 15/02/2018)

OSHA Sampling and analytical methods – Method n°ID121 : Metal & Metalloid Particulates In Workplace Atmospheres (Atomic Absorption) – February 2002 (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id121/id121.pdf> , accédé le 01/03/2016)

OSHA PV2121 OSHA Sampling and analytical methods – Method n°PV2121 - Gravimetric Determination – (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2121/pv2121.html> , accédé le 27/10/2016)

Thomas N. Blanton and Craig L. Barnes, 2005, QUANTITATIVE ANALYSIS OF CALCIUM OXIDE DESICCANT CONVERSION TO CALCIUM HYDROXIDE USING X-RAY DIFFRACTION , International Centre for Diffraction Data 2005, Advances in X-ray Analysis, Volume 48, 45-51

21 Dioxyde de soufre

21.1 Informations générales

21.1.1 Identification de la substance

Tableau 149 : Identification du dioxyde de soufre

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	Dioxyde de soufre	ECHA (https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.028.359 , accédé avril 2015) INERIS 2011
Synonymes :	anhydride sulfureux, sulfur dioxide, sulfur oxide, sulfurous anhydride, sulfurous oxide, sulphur dioxide	
N° CAS :	7446-09-5	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	231-195-2	
Formule brute :	SO ₂	
Formule développée :	O=S=O	
Famille chimique	Composés inorganiques	

21.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 150 : Propriétés physico-chimiques du dioxyde de soufre

Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Gaz incolore	HSDB
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) :	64,064	HSDB
Point d'ébullition (°C) :	-10,05	HSDB
Point de fusion (°C) :	-75,5	HSDB
Densité vapeur (air=1)	2,619 2,26	HSDB Fiche toxicologique de l'INRS FT 41 (2006)
Densité relative (eau=1) :	NR	-
Tension de vapeur (kPa) :	100 kPa à -10 °C 225 kPa à 10 °C 850 kPa à 50°C	Fiche toxicologique de l'INRS FT 41 (2006)
Solubilité (g.L ⁻¹) :	Dans l'eau : 1,13.10 ⁵ à 20°C Dans les alcools : 25%. Dans le méthanol: 32%. soluble dans le chloroforme et autres solvants (acides acétique et sulfurique, éther éthylique, acétone, toluène...)	HSDB
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa :	1 ppm = 2,66 mg.m ⁻³	INERIS 2011
Principales impuretés	NR	-


HSDB : <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~Hb6vo2:1>, accédé avril 2015

21.1.3 Réglementation

Classification et étiquetage : Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP :

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (CLP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves et est toxique par inhalation (Cf. Tableau 151).

Tableau 151 : Classification du dioxyde de soufre

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00	Press. Gas Skin Corr. 1B – Corrosion/irritation cutanée catégorie 1B Acute Tox. 3 – toxicité aiguë par inhalation catégorie 3	H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves. H331 - Toxique par inhalation.	Danger	

(Source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/115657>, novembre 2015)

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

Cette substance fait l'objet d'un dossier d'enregistrement pour un tonnage compris entre 100000 et 1000000 tonnes par an.

Le SO₂ n'est pas soumis à restriction au sens du règlement (CE) n°1907/2006.

21.1.4 Utilisations professionnelles

Le dioxyde de soufre est utilisé pour la fabrication l'acide sulfurique, des sulfites, bisulfites, métabisulfites, hydrosulfites, des composés thionyles et sulfuryles, des sulfones, du sulfure de carbone, du thiofène...

Il est utilisé dans le secteur du raffinage des pétroles (sous forme liquide comme extracteur), et en tant qu'agent de :

- blanchiment dans l'industrie de la pâte à papier ;
- réduction (sucrieries, féculeries, tanneries, teintureries,...) ;
- blanchiment du sucre et de certaines fibres ; antichlore dans l'industrie textile ;
- antiparasitaire et antiseptique dans l'industrie alimentaire, dans le stockage des grains et dans le traitement des vins ;
- agent réfrigérant dans l'industrie du froid ;

De nombreuses opérations industrielles sont susceptibles de dégager du dioxyde de soufre :

- oxydation du soufre, des sulfures ;
- réduction à chaud des sulfates métalliques ;
- combustion des fuels et charbons ;
- combustion de l'hydrogène sulfuré ;
- décomposition des thiosulfates, des thionates.

(Source INRS Fiche toxicologique FT41-édition 2006)

21.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

21.2.1 VLEP françaises

La circulaire du Ministère chargé du travail du 19 juillet 1982 établit les VLEP indicatives non réglementaires suivantes :

- VLEP-8h = 5 mg.m⁻³
- VLCT-15min = 10 mg.m⁻³
- Mention peau : non retenue

21.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 1,3 mg.m⁻³ (0,5 ppm)
- VLCT-15min = 2,7 mg.m⁻³ (1 ppm).

21.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

21.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Le tableau suivant présente les méthodes et les protocoles de mesure associés de la concentration de la substance dans l'air des lieux de travail et l'air extérieur recensés.

Tableau 152 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du dioxyde de soufre dans l'air des lieux de travail et dans l'air extérieur

Méthodes Air des lieux de travail					référence protocoles
N°	Type de prélèvement	support	Désorption	Analyse	
1	actif	tube anasorb 747 imprégné KOH (100/50 mg, type SKC 226-80) + préfiltre téflon ou quartz	Solution de NaOH + H ₂ O ₂	Chromatographie ionique avec détecteur de conductivité et colonne de suppression	DFG sulfur dioxide method 1 BIA 8570 OSHA ID200
2		filtre imprégné d'une solution de Na ₂ CO ₃ et glycérol + préfiltre en ester cellulose	solution de Na ₂ CO ₃ / NaHCO ₃		NIOSH 6004
3		tube en verre contenant (en série) un filtre en fibre de verre (non-imprégné), un filtre imprégné d'une solution de Na ₂ CO ₃ et deux couches de silicagel imprégné de nitrate d'argent (100/50 mg, type SKC 226-177)	solution de Na ₂ CO ₃ / NaHCO ₃ + H ₂ O ₂		OSHA 1011
4		Barbotage dans solution H ₂ O ₂	-	OSHA ID104	
5		filtre fibre de quartz imprégné de KOH + préfiltre	Solution de H ₂ O + H ₂ O ₂	chromatographie ionique avec ou sans colonne de suppression ou électrophorèse capillaire	INRS MétroPol 008 + 009 (analyse)
6		Détecteur électrochimique			
Méthodes Air extérieur					
7	actif	Analyse en continue par fluorescence UV			NF EN 14212 NF X 43-019 40 CFR 50 _ A1 ISO 10498
8		barbotage dans solution H ₂ O ₂	Ajout d'excès de Ba ₂ Cl ₂ O ₈	Analyse par spectrométrie au thorin	NF X 43-011 et NF X 43-013 ISO 4221
9		barbotage dans une solution de tétrachloromercurate (TMC)	Ajout de pararosaniline et formaldéhyde	Analyse par spectrophotométrie	ISO 6767 40 CFR 50 _ A2

La substance relevant du programme de travail VLEP seules les méthodes air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 21.3.2.

Trois méthodes de mesure du SO₂ dans l'air extérieur ont été recensées (Cf. Tableau). Aucune méthode spécifique à la mesure du SO₂ dans l'air intérieur n'a été identifiée auprès des sources reconnues proposées dans la méthodologie du GT Métrologie.

Les principales caractéristiques des méthodes de mesures dans l'air extérieur sont synthétisées dans la partie 21.3.3.

21.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164.

Exigences : Compte tenu des VLEP proposées, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- 0,1 à 2*VLEP-8h = 0,13-2,6 mg.m⁻³ pour le suivi de la VLEP-8h
- 0,5 à 2*VLCT-15min = 1,35-5,4 mg.m⁻³ pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min
- 0,1 à 2*VLCT-15min = 0,27- 5,4 mg.m⁻³ pour le suivi des expositions court terme

Remarques générales :

- La plupart des méthodes utilise comme principe l'oxydation du SO₂ (SO₃²⁻ en SO₄²⁻) et détermination du sulfate.
- Ceci implique que chaque substance pouvant être oxydée en sulfate est une interférence potentielle.
- L'élimination de ces agents sous forme de particules se fait par filtration (pas de filtre en fibres de verre).
- Le SO₃ ne peut être présent que dans l'air très sec.

Le tableau suivant présente le classement des méthodes recensées et évaluées pour l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 153 : Classement des méthodes de mesure du SO₂ dans l'air des lieux de travail

méthodes		référence protocoles	Évaluation		
N°	principe		VLEP-8h	VLCT-15min	
				Contrôle technique réglementaire	Suivi expo court terme
1	Prélèvement actif sur un tube anasorb 747 imprégné KOH (100/50 mg, type SKC 226-80) + préfiltre téflon ou quartz) désorption avec solution de NaOH + H ₂ O ₂ , analyse par chromatographie ionique.	DFG sulfur dioxide method 1 BIA 8570 OSHA ID200		3	
2	Prélèvement actif sur un filtre imprégné d'une solution de Na₂CO₃ et glycérol (précédé par un préfiltre en cellulose) désorption avec Solution de NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ , analyse par chromatographie ionique.	NIOSH 6004		3	
3	Prélèvement sur un tube en verre contenant (en série) un filtre en fibre de verre (non-imprégné), un filtre imprégné d'une solution de Na₂CO₃ et deux couches de silicagel imprégné de nitrate d'argent (100/50 mg, type SKC 226-177, désorption avec solution de Na ₂ CO ₃ / NaHCO ₃ + H ₂ O ₂ , analyse par chromatographie ionique.	OSHA 1011		1B	
4	Barbotage dans une solution d'eau oxygénée, analyse par chromatographie ionique	OSHA ID104		1B (*)	
5	Prélèvement sur un filtre de quartz imprégné de KOH + préfiltre PTFE, PVC ou fibres de quartz, désorption avec solution H ₂ O / H ₂ O ₂ , analyse par chromatographie ionique.	INRS MétroPol 008 + 009 (analyse)		3	
6	Détecteur électrochimique	IRSST 8-B		3	
(*) méthode non recommandée					

Les 2 figures suivantes présentent les domaines de mesure accessibles et les limites de quantification des méthodes au regard de la VLEP-8h et de la VLCT-15min.

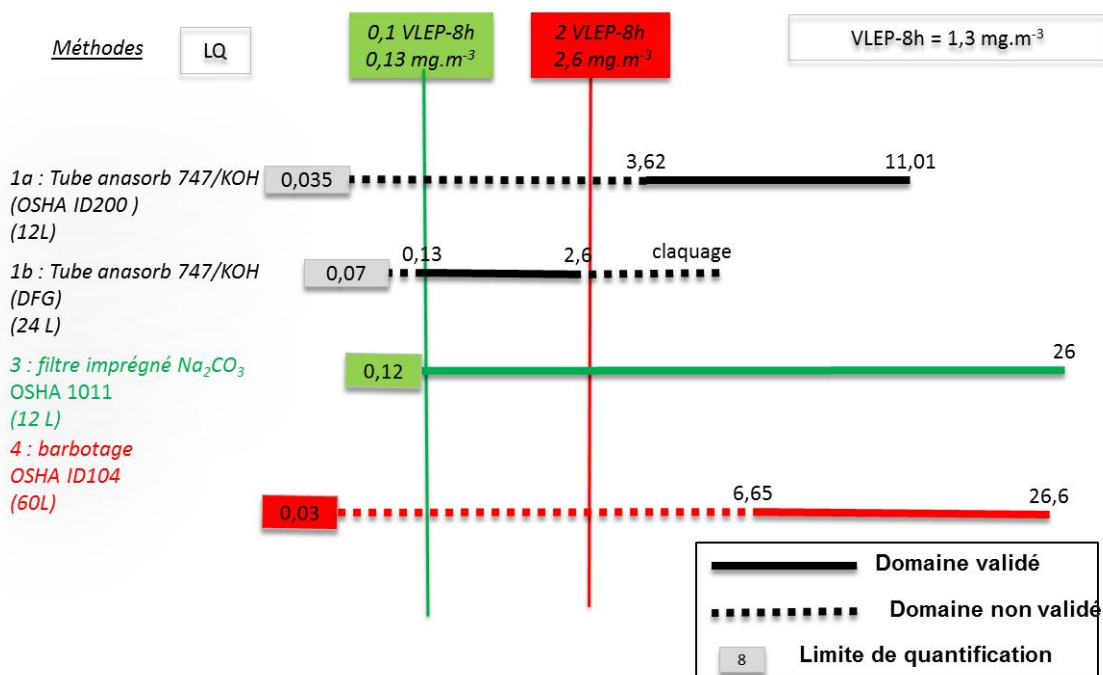


Figure 40 : Dioxyde de soufre - Domaine de validité et limites de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

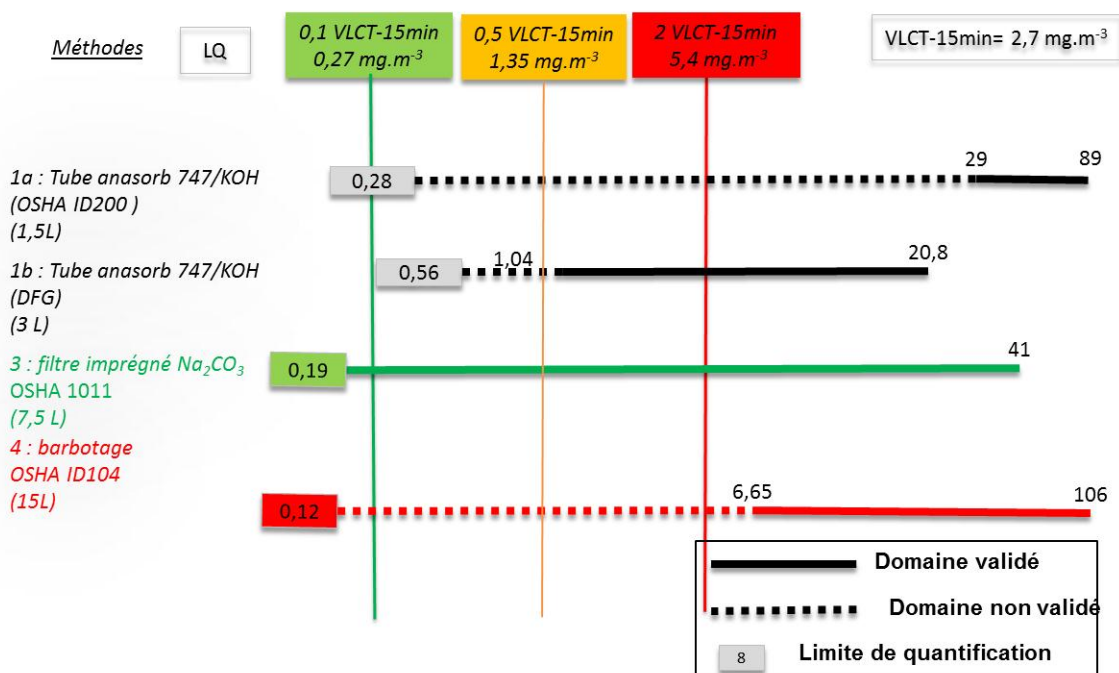


Figure 41 : Dioxyde de soufre - Domaine de validité et limites de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15 min

21.3.2.1 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1A ou 1B

Deux méthodes ont été classées en catégorie 1B pour le suivi de la VLEP-8h, le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme :

- Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube en verre contenant (en série) un filtre en fibre de verre (non-imprégné), un filtre imprégné d'une solution de Na_2CO_3 et deux couches de silicagel imprégné de nitrate d'argent, désorption dans une solution de solution de Na_2CO_3 / $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, analyse par chromatographie ionique
- Méthode n°4 : Barbotage dans une solution d'eau oxygénée, analyse par chromatographie ionique

21.3.2.1.1 Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube en verre contenant (en série) un filtre en fibre de verre (non-imprégné), un filtre imprégné d'une solution de Na_2CO_3 et deux couches de silicagel imprégné de nitrate d'argent, désorption dans une solution de solution de Na_2CO_3 / $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, analyse par chromatographie ionique.

Cette méthode est décrite dans le protocole OSHA 1011 (2007, addendum 2012). Elle consiste à effectuer un prélèvement actif sur un tube en verre contenant (en série) un filtre en fibre de verre (non-imprégné), un filtre imprégné d'une solution de Na_2CO_3 et deux couches de silicagel imprégné de nitrate d'argent²⁴.

Débit de prélèvement : 0,05 L.min⁻¹ pour la VLEP-8h et 0,5L.min⁻¹ pour la VLCT-15min.

Volume recommandé: 12 L pour la VLEP-8h (240 minutes) et 7,5 L pour la VLCT-15min (15 min à 0,5 L.min⁻¹)

Durée de prélèvement : 15min (VLCT-15min) à 240 minutes (VLEP-8h)

Seul le filtre imprégné est analysé. Le tube de gel de silice imprégné de nitrate d'argent sert pour l'analyse concomitante d' H_2S . La désorption du filtre imprégné est réalisée dans 10 mL d'une solution de Na_2CO_3 / $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$. Le récipient est chauffé durant 20 minutes à 100 °C, puis agité durant 30 minutes.

Technique d'analyse: Chromatographie ionique avec membrane de suppression, détecteur conductimétrique.

Paramètres analytiques: chromatographie ionique éluent: 3,5 mM Na_2CO_3 et 1 mM NaHCO_3 1,2 mL.min⁻¹.

Domaine de validation/étendue de mesure:

- 0,12-26 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 12 L, ce qui correspond à 0,1 à 20*VLEP-8h
- 0,19 - 41 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 7,5 L, ce qui correspond à 0,07 à 15*VLCT-15min

Coefficient de désorption/efficacité de désorption:

Le coefficient de désorption moyen sur l'intervalle 0,12 à 26 mg.m⁻³ est de 99,4 % Ce coefficient a été déterminé par dopage de tube.

Taux de récupération :

²⁴ Ce tube a été conçu pour le prélèvement d'hydrogène sulfuré: OSHA méthode 1008

Le taux de récupération moyen est de 101,6% après stockage 16 jours à température ambiante d'échantillons prélevés en atmosphère contrôlée ($[\text{SO}_2] = 12,87 \text{ mg.m}^{-3}$, HR = 80%, T = 21°C)

Capacité / volume de claquage:

Il n'est pas observé de claquage après prélèvement pendant 8 heures à $58,1 \text{ mg.m}^{-3}$ (HR = 78%, T=22°C), ce qui correspond à une capacité d'au moins 1,39 mg de SO_2 sur le support de prélèvement.

Linéarité de réponse du détecteur :

La réponse du détecteur est linéaire sur le domaine étudié.

Essais de conservation et stockage avant analyse:

Les échantillons sont stables pendant au moins 16 jours, stockés à température ambiante ou à température réfrigérée (Cf. taux de récupération).

La stabilité des échantillons après extraction a également été étudiée : la différence entre les 2 analyses réalisées à 24h d'intervalle est de +0,40%.

Conditions environnementales:

Une série des tests a été effectuée en atmosphère contrôlée sous différentes conditions : Température = 19 à 23°C, débit = 0,05 ou 0,5 L.min⁻¹, humidité relative =20 ou 80%, durée de prélèvement = 15 ou 240 min. Pour l'ensemble de ces essais, les taux de collecte sont supérieurs à 91,5% (moyenne = 94%).

L'influence de différents interférents, notamment autres composés soufrés (H_2S , SO_3 , différents thiols) et soufre élémentaire, a été étudiée en réalisant des prélèvements en atmosphère contrôlée. Le trioxyde de soufre est une interférence positive, l'élément soufre peut causer une interférence légèrement positive, les thiols n'interfèrent pas de même que le sulfure d'hydrogène.

Sélectivité:

La sélectivité est assurée par l'optimisation des paramètres chromatographiques.

Limite de détection

La limite de détection est de 0,42 µg de SO_2 par échantillon, ce qui correspond à :

- 0,04 mg.m⁻³ pour 12 L d'air prélevé (prélèvement de 4h pour la VLEP-8h)
- 0,06 mg.m⁻³ pour 7,5 L d'air prélevé (VLCT-15min)

Limite de quantification :

La limite de quantification est de 1,41 µg de SO_2 par échantillon, ce qui correspond à :

- 0,12 mg.m⁻³ pour 12 L prélevé (prélèvement de 4h pour la VLEP-8h)
- 0,19 mg.m⁻³ pour 7,5 L d'air prélevé (VLCT-15min)

Incertitudes :

La fidélité élargie est de ± 9,96%. Cette donnée de fidélité a été établie lors des essais de conservation des échantillons après stockage 16 jours et inclut une erreur de 5% correspond au prélèvement.

La méthode de mesure, décrite dans le protocole OSHA 1011, consistant à prélever de l'air au travers d'un tube en verre contenant (en série) un filtre en fibre de verre (non-imprégné), un filtre imprégné d'une solution de Na_2CO_3 et deux couches de silicagel imprégné de nitrate d'argent, puis après désorption avec une solution de Na_2CO_3 / NaHCO_3 + H_2O_2 à

réaliser une analyse par chromatographie ionique répond à la plupart des exigences de la norme NF EN 482 sur le domaine de validation 0,1 à 2* VLEP-8h et 0,1 à 2*VLCT-15min. Les données d'incertitudes disponibles sont une donnée de fidélité élargie mais n'ont pas été déterminées selon l'EN 482. C'est pourquoi la méthode est classée en catégorie 1B pour la comparaison à la VLEP-8h, ainsi que pour le suivi des expositions court terme et le contrôle technique de la VLCT-15min.

21.3.2.1.2 Méthode n°4 : Barbotage dans une solution d'eau oxygénée, analyse par chromatographie ionique

La méthode n°4 est décrite dans le protocole OSHA ID104.

Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement actif d'air par barbotage à travers une solution d'eau oxygénée avec un débit de $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ puis à effectuer une analyse par chromatographie ionique avec membrane à suppression.

Le volume d'air recommandé de 15 à 60 L correspond à des durées de prélèvement de 15 min à 1h.

Les principales données de validation de la méthode sont rappelées ci-dessous.

Domaine de validation :

- 6,65 à 26,6 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 60L d'air prélevé, ce qui correspond à 5 à 20*VLEP-8h
- 26,6 à 106,4 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 15L d'air prélevé, ce qui correspond à 9,8 à 39*VLCT-15min

Coefficient de désorption/efficacité de désorption:

Le coefficient de désorption moyen sur l'intervalle 5,2 à 21,2 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ est de 95,4%. Ce coefficient a été déterminé à partir de prélèvements d'1h (60L) en atmosphère contrôlée.

Ceci correspond à un intervalle de 20,8 à 84,8 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 15L d'air prélevé.

Taux de récupération :

Le taux de récupération moyen est de 94,4% après stockage 31 jours à température ambiante après prélèvement d'une heure (60L) à 10,017 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ((ce qui correspond à environ 40 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 15L d'air prélevé).

Capacité / Volume de claquage :

Il n'est pas observé de claquage après prélèvement pendant 4h à 25 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (soit 240 L d'air prélevé), ce qui correspond à une capacité minimale de 6 mg.

Cette capacité permet un prélèvement de 15 min (soit 15L) à une concentration de 400 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Linéarité de réponse du détecteur :

La réponse du détecteur est linéaire sur le domaine étudié.

Conservation :

Les échantillons sont stables pendant au moins 31 jours, stockés à Température ambiante (Cf. taux de récupération).

Conditions environnementales / Interférences :

La présence de particules soufrées et d'acide sulfurique constituent des interférences qui peuvent être négligées en utilisant un préfiltre modifié.

Le trioxyde de soufre en atmosphère sèche constitue une interférence positive.

Sélectivité:

La sélectivité est assurée par l'optimisation des paramètres chromatographiques.

Limite de détection

La limite de détection est de 0,65 µg de SO₂ par échantillon, ce qui correspond à :

- 0,01 mg.m⁻³ pour 60 L d'air prélevé (prélèvement de 1h pour la VLEP-8h)
- 0,04 mg.m⁻³ pour 15 L d'air prélevé (VLCT-15min)

Limite de quantification :

La limite de quantification est de 1,7 µg de SO₂ par échantillon, ce qui correspond à :

- 0,03 mg.m⁻³ pour 60 L d'air prélevé (prélèvement de 1h pour la VLEP-8h)
- 0,11 mg.m⁻³ pour 15 L d'air prélevé (VLCT-15min)

Incertitudes :

Le biais est de -0,046 sur l'intervalle étudié et l'erreur globale est de ±7%.

Il est précisé que le biais observé est probablement dû aux difficultés à générer une atmosphère contenant une concentration déterminée de SO₂ plutôt qu'un réel biais de la méthode.

La méthode de mesure, décrite dans le protocole OSHA ID104, consistant à prélever de l'air au travers d'un barbotage dans une solution de H₂O₂, puis à réaliser une analyse par chromatographie ionique répond à la plupart des exigences de la norme NF EN 482 sur le domaine de validation 0,1 à 2* VLEP-8h et 0,1 à 2*VLCT-15min.

Le protocole OSHA ID104 dans sa version initiale de 1981 préconisait un volume de prélèvement de 60L, soit une heure de prélèvement, pour le suivi des VLEP-8h (la PEL de l'OSHA était alors de 5 ppm soit 13mg.m⁻³). Toutefois, ce protocole a fait l'objet d'une mise à jour en 1989 qui mentionne que les durées de prélèvement peuvent être allongées, notamment dans le cas de faibles concentrations, ce qui est confirmé par les études sur le claquage. La méthode permet donc de réaliser des prélèvements d'une durée comprise entre 1 et 4h. Les données d'incertitudes disponibles, à savoir un biais et une erreur globale, n'ont pas été déterminées selon l'EN 482.

D'après ces données, la méthode relève de la catégorie 1B pour la comparaison à la VLEP-8h, ainsi que pour le suivi des expositions court terme et le contrôle technique de la VLCT-15min. Toutefois, le système de prélèvement par barbotage n'est pas recommandé en raison des contraintes de mise en œuvre pratique de la méthode sur le terrain et des risques encourus (déversement accidentel de la solution de barbotage, bris du dispositif de prélèvement notamment avec les barboteurs en verre, perte d'échantillon...).

21.3.2.2 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

Aucune méthode n'a été classée en catégorie 2.

21.3.2.3 Explication de la classification des méthodes en catégorie 3

Quatre méthodes ont été classées en catégorie 3 pour le suivi de la VLEP-8h, le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme :

- Méthode N°1 : prélèvement actif sur tube de charbon actif Anasorb 747, imprégné de KOH précédé par un filtre en quartz, désorption solution NaOH/H₂O₂, analyse par chromatographie ionique avec colonne de suppression
- Méthode N° 2 : prélèvement sur un filtre imprégné d'une solution de Na₂CO₃ et glycérol, désorption avec une solution de Na₂CO₃ et NaHCO₃ puis analyse par chromatographie ionique avec un détecteur de conductivité
- Méthode N°5 : prélèvement actif sur Filtre en fibres de quartz imprégné de KOH, désorption avec solution H₂O/H₂O₂ puis analyse par chromatographie ionique avec ou sans membrane de suppression, détecteur conductimétrique ou électrophorèse capillaire
- Méthode N° 6 : détecteur électrochimique

21.3.2.3.1 Méthode N°1 : prélèvement actif sur tube de charbon actif Anasorb 747, imprégné de KOH précédé par un filtre en quartz, désorption solution NaOH/H₂O₂, analyse par chromatographie ionique avec colonne de suppression.

La méthode n°1 est décrite dans les protocoles DFG Sulfur dioxide Method 1, BGIA 8570 et OSHA ID 200.

Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement actif d'air sur un tube de charbon actif Anasorb 747, imprégné de KOH précédé par un filtre en quartz, puis une désorption à l'aide d'une solution NaOH/H₂O₂, et une analyse par chromatographie ionique avec colonne de suppression

Les données relatives au prélèvement et à l'analyse sont présentées en annexe 3.

Le coefficient de désorption fourni dans le protocole OSHA ID 200 diminue pour des concentrations < à 34 mg.m⁻³ :

- Il est de 99,9% à environ 34 mg.m⁻³ pour 12L d'air prélevé (soit 4*VLEP-8h) ou à environ 275 mg.m⁻³ pour 1,5 L d'air prélevé (soit 13*VLCT-15min)
- Il est de 88,4% à environ 11 mg.m⁻³ pour 12L d'air prélevé (soit 1,4*VLEP-8h) ou à environ 88 mg.m⁻³ pour 1,5 L d'air prélevé (soit 4,4*VLCT-15min)
- Il est de 83,2% à environ 5,4 mg.m⁻³ pour 12L d'air prélevé (soit 0,7*VLEP-8h) ou à environ 43 mg.m⁻³ pour 1,5 L d'air prélevé (soit 2,1*VLCT-15min)
- Il est de 80,5% à environ 2,7 mg.m⁻³ pour 12L d'air prélevé (soit 0,3*VLEP-8h) ou à environ 21 mg.m⁻³ pour 1,5 L d'air prélevé (soit 1,1*VLCT-15min)

Le protocole OSH ID200 mentionne qu'une correction de l'efficacité de désorption est nécessaire pour des concentrations inférieures à 33 mg.m⁻³. Les protocoles DFG sulfur dioxide method 1 et BIA 8570 mettant en œuvre le même support de prélèvement ne mentionnent pas cette baisse d'efficacité de désorption.

Le GT s'interroge sur l'adaptabilité de la méthode sur les domaines 0,1 à 2*VLEP-8h et 0,1 à 2*VLCT-15min, et classe cette méthode en catégorie 3 pour le suivi des VLEP-8h, le suivi des expositions court-terme et le contrôle technique de la VLCT-15min.

21.3.2.3.2 Méthode N° 2 : prélèvement sur un filtre imprégné d'une solution de Na_2CO_3 et glycérol, désorption avec une solution de Na_2CO_3 et NaHCO_3 puis analyse par chromatographie ionique avec un détecteur de conductivité

Cette méthode est décrite dans le protocole NIOSH 6004.

Vu l'absence de données de validation, notamment les données relatives à la conservation des échantillons, le taux de récupération, l'efficacité de désorption ainsi que les données d'incertitudes, cette méthode est classée en catégorie 3 pour le suivi des VLEP-8h, le suivi des expositions court-terme et le contrôle technique de la VLCT-15min.

21.3.2.3.3 Méthode N°5 : prélèvement actif sur Filtre en fibres de quartz imprégné de KOH, désorption avec solution $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ puis analyse par chromatographie ionique avec ou sans membrane de suppression, détecteur conductimétrique ou électrophorèse capillaire

Cette méthode est décrite pour la partie prélèvement dans le protocole INRS MétroPol 008 et pour la partie analyse dans le protocole INRS MétroPol009.

Vu l'absence de données de validation concernant la capacité de piégeage; la conservation de échantillons; le taux de récupération et les données d'incertitudes, la méthode est classée en catégorie 3 pour le suivi des VLEP-8h, le suivi des expositions court-terme et le contrôle technique de la VLCT-15min.

21.3.2.3.4 Méthode N° 6 : détecteur électrochimique

Cette méthode par détection électrochimique est décrite dans le protocole IRSST-8-B.

Les données de validation ne sont pas renseignées dans ce protocole. De plus la méthode manque de sélectivité et la limite de quantification est insuffisante. La méthode est donc classée en catégorie 3 pour le suivi des VLEP-8h, le suivi des expositions court-terme et le contrôle technique de la VLCT-15min.

21.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

En l'absence de méthodes de mesure du SO_2 dans l'air intérieur, les méthodes de mesure dans l'air extérieur ont été recensées. Leurs principales caractéristiques sont présentées ci-après et résumées dans le Tableau 154.

La première méthode est basée sur l'analyse directe du SO_2 par fluorescence UV sur un pas de temps court et fait l'objet d'une norme spécifique à l'analyse du NO_2 . Cette méthode constitue la **méthode de référence** européenne pour la mesure de NO_2 dans l'air extérieur (NF EN 14212)²⁵ mais aussi aux États-Unis (Federal reference methods (FMR) – Annexe A1 40 CFR Part 50). Le principe de mesure de cette méthode repose sur l'émission de lumière par les molécules de dioxyde de soufre préalablement excitées par un rayonnement UV, lors d'un mécanisme secondaire, une radiation bien caractéristique (longueur d'onde entre 320 et 380 nanomètres) en retombant à son état initial.

²⁵ Cette référence normative est listée à l'Annexe VI de la Directive 2008/50/CE qui a fusionné les précédentes directives en matière de qualité de l'air (Directive cadre 96/62/CE et Directives filles dont la directive 99/30/CE, cette dernière préconise la référence normative ISO 10498 pour la mesure du SO_2 reposant aussi sur la méthode par fluorescence dans l'ultraviolet)

Il convient de noter que ces appareils ont l'avantage de permettre une réponse "rapide", avec un temps de réponse de quelques minutes et une fréquence de mesure programmable. Il est ainsi possible d'avoir un suivi dynamique de la concentration en SO₂. Afin d'éviter tout dégagement gazeux lié à la mise en œuvre des analyseurs, ces derniers sont équipés de filtres mais il convient de veiller à leur maintenance. En revanche, la taille des analyseurs ne permet pas de les utiliser dans n'importe quel type d'environnement intérieur ni même l'application en système portatif qui constitue un paramètre essentiel d'évaluation des méthodes de mesure pour l'air des lieux de travail.

La deuxième et troisième méthode repose sur la mesure indirecte du SO₂.

La deuxième méthode consiste à effectuer un prélèvement actif d'air par barbotage à travers une solution d'eau oxygénée (NF X 43-011) puis à effectuer une analyse par spectrophotométrie au thiorin²⁶ (NF X 43-013) pour mesurer la concentration d'ions baryum après ajout d'un excès de perchlorate de baryum dans un solvant organique précipitant les ions sulfates sous forme de sulfate de baryum.

La troisième méthode, décrite dans la norme NF X 43-019 et l'annexe A2 de la réglementation américaine repose sur le dosage à la pararosaniline. Elle correspond à l'autre méthode de référence aux États-Unis pour la mesure du SO₂ (Federal reference methods (FMR) – Annexe A2 40 CFR Part 50) et il s'agit aussi de la précédente méthode de référence européenne proposée dans le cadre de la directive 80/779/CEE (ISO 4219 et ISO DP-6767 listées en Annexe III et détaillées en Annexe V). Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement par barbotage dans une solution de tétrachloromercurate (HgCl₄²⁻) de sodium pour former un complexe stable de dichlorosulphitomercurate (HgSO₃Cl₂²⁻) et une analyse basée sur le principe de la réaction colorimétrique à la pararosaniline (réaction de Schiff) par spectrophotométrie.

²⁶ sel sodique de l'acide disulfonique 4-(ortho-arsénophényl-azo)-3-hydroxy-2,7-naphtalène

Tableau 154 : Principales caractéristiques des méthodes de mesure de dioxyde de soufre pour l'air extérieur

Méthode			Domaine de validation*	Limite de quantification	Commentaires (niveau de description, contraintes particulières, disponibilité de données de validation)
N°	Descriptif	Protocole			
7	Analyse en continue par fluorescence UV	NF EN 14212	<i>Jusqu'à 1000 µg.m⁻³</i>	NR	<p>Interférences : hydrocarbures aromatiques tels que xylènes et naphthalène et NOx dans des concentrations élevées (disponibilité de filtres pour s'en affranchir)</p> <p>La grande sensibilité, l'absence de réactif et le temps de réponse sont mises en avant pour la mesure dans l'air ambiant. Parmi les inconvénients, la durée de vie des lampes UV, de l'ordre de 6 mois nécessite de fréquentes opérations de maintenance.</p> <p>La taille des analyseurs ne permet pas de les utiliser dans n'importe quel type d'environnement intérieur ni même l'application en système portatif qui constitue un paramètre essentiel d'évaluation des méthodes de mesure pour l'air des lieux de travail.</p>
		NF X 43-019	<i>teneurs faibles, 10⁻⁹ - 10⁻⁶ µg.m⁻³</i>		
		40 CFR 50 _ A1	NR		
		ISO 10498	<i>quelques µg.m⁻³ à quelques mg.m⁻³</i>		
8	Prélèvement par barbotage dans solution H ₂ O ₂ Ajout d'excès de Ba ₂ Cl ₂ O ₈ Analyse par spectrométrie au thorin	NF X 43-011 et NF X 43-013 ISO 4221	<i>3,5 – 150 µg.m⁻³</i>		<p>Interférence pour des concentrations exceptionnellement élevées en ammoniac et sulfure d'hydrogène.</p> <p>Filtration au moment du prélèvement pour éviter les interférences de matières particulaires</p>
9	Prélèvement par barbotage dans une solution de tétrachloromercure (TMC) Ajout de pararosaniline et formaldéhyde Analyse par spectrophotométrie	ISO 6767	<i>20 - 500 µg.m⁻³</i>		<p>Prélèvement de 30 minutes à 24 heures</p> <p>Interférences affranchissables : NOx (ajout d'acide sulfamique) Métaux lourds (ajout sel EDTA et acide phosphorique) Ozone : time delay.</p> <p>Une grande sensibilité, une flexibilité sur les durées de prélèvements (généralement comprises entre 30 minutes et 24 heures moyennant l'adaptation des débits d'air et du volume de réactif) sont mises en avant pour la mesure dans l'air ambiant. Parmi les inconvénients, l'analyse doit être effectuée au plus tard 3 jours après le prélèvement (réaction avec la pararosaniline) et la solution de tétrachloromercure de sodium est un produit dangereux – pour la santé et l'environnement – qui nécessite des précautions d'usage.</p>
		40 CFR 50 _ A2	<p>1130 µg.m⁻³ (V30 L, prélèvement de courte durée)</p> <p>590 µg.m⁻³ (288 L prélèvement de longue durée)</p>	<p>25 µg.m⁻³ (30 L prélèvement de courte durée)</p> <p>13 µg.m⁻³ (288 L prélèvement de longue durée)</p>	

* Seules des étendues de mesure sont renseignées dans les protocoles de mesure pour l'air ambiant et sont rapportées en italique dans la colonne « Domaine de validation » en l'absence de cette donnée de validation.

21.4 Conclusions et recommandations

Six méthodes de mesure du dioxyde de soufre dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- Méthode 1 : Prélèvement actif sur un tube anasorb 747 imprégné KOH, désorption avec une solution de NaOH + H₂O₂, analyse par chromatographie ionique.
- Méthode 2 : Prélèvement actif sur un filtre imprégné d'une solution de Na₂CO₃ et glycérol, désorption avec une solution de NaOH + H₂O₂, analyse par chromatographie ionique.
- Méthode 3 : Prélèvement sur un tube en verre contenant (en série) un filtre en fibre de verre (non-imprégné), un filtre imprégné d'une solution de Na₂CO₃ et deux couches de silicagel imprégné de nitrate d'argent, désorption avec solution de Na₂CO₃ / NaHCO₃ + H₂O₂, analyse par chromatographie ionique.
- Méthode 4 : Barbotage dans une solution d'eau oxygénée, analyse par chromatographie ionique
- Méthode 5 : Prélèvement sur un filtre de quartz imprégné de KOH + préfiltre PTFE, PVC ou fibres de quartz, désorption avec solution H₂O / H₂O₂, analyse par chromatographie ionique.
- Méthode 6 : Détecteur électrochimique

Les méthodes n°1, n°2, n°5 et n°6 sont classées en catégorie 3 pour le suivi des VLEP-8h, le suivi des expositions court-terme et le contrôle technique de la VLCT-15min du fait de l'absence de données de validation et notamment de données relatives à l'efficacité de désorption et des données d'incertitudes.

La méthode n°4, décrite par le protocole OSHA ID104, a été classée en catégorie 1B pour le suivi des VLEP-8h, le suivi des expositions court-terme et le contrôle technique de la VLCT-15min. Toutefois, cette méthode n'est pas recommandée par le groupe de travail, du fait du principe de prélèvement. Le barbotage n'est en effet pas recommandé pour des raisons de sécurité.

La méthode n°3, décrite dans le protocole OSHA1011, présente l'ensemble des données de validation.

Le groupe de travail recommande donc pour le suivi des VLEP-8h et VLCT-15min (contrôle technique ou suivi des expositions courtes terme) la mise en œuvre de la méthode n°3 (Cf. Tableau 155).

Tableau 155 : Méthode recommandée pour la mesure du dioxyde de soufre dans l'air des lieux de travail

N°	méthodes	protocoles	VLEP-8h	VLCT-15min	
				contrôle technique réglementaire	Suivi expo court-terme
3	Prélèvement actif sur tube en verre contenant (en série) un filtre en fibre de verre (non-imprégné), un filtre imprégné d'une solution de Na ₂ CO ₃ et deux couches de silicagel imprégné de nitrate d'argent Désorption avec solution de Na ₂ CO ₃ / NaHCO ₃ + H ₂ O ₂ Analyse par chromatographie ionique avec colonne de suppression	OSHA 1011	1B	1B	1B

21.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes de mesure : avril 2015

Anses (2016) Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur. Rapport du groupe de travail « Métrologie ». Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

BIA 8570 Stand: Lfg.27 - X/2001 – Schwefeldioxid (<http://www.ifa-arbeitsmappdigital.de/8570>, accédé le 03/04/2015)

Breuer, D. and Gusbeth, K. 2012. Sulfur dioxide [Air Monitoring Methods, 2003]. The MAK Collection for Occupational Health and Safety. 229–240. (<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.am744609e0008/pdf>, accédé le 03/04/2015)

INERIS (2011) - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques Dioxyde de soufre - DRC-11-117259-10352A, version n°2.2 septembre 2011 (<https://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0ahUKEwihj4WJ8d3UAhXRaVAKHV5VCSQQFggUuMAE&url=http%3A%2F%2Fwww.ineris.fr%2Fsubstances%2Ffr%2Fsubstance%2FgetDocument%2F2787&usq=AFQjCNHfS3uGRPJdRCnCcUc3XVD2Z2dZ9w>, accédé le 03/04/2015)

INRS Fiche toxicologique FT41 : dioxyde de soufre – édition 2006

INRS MétoPol 008/V01 : 25/01/06 – Anhydride sulfureux ([http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/inrs01_metropol_view/0AE06B658D332957C1256D5C00424997/\\$File/008.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/inrs01_metropol_view/0AE06B658D332957C1256D5C00424997/$File/008.pdf)[http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/inrs01_metropol_view/183E9349CD6B42C0C1256D5C00424E51/\\$File/021.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/inrs01_metropol_view/183E9349CD6B42C0C1256D5C00424E51/$File/021.pdf), accédé le 03/04/2015)

INRS MétoPol 009/V01.02 : 23/07/10 – anions minéraux ([http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/fbee3914e198ac2ec1256d1e00412273/b5cea5a5440a81d8c1256d5c0041c546/\\$FILE/009.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/fbee3914e198ac2ec1256d1e00412273/b5cea5a5440a81d8c1256d5c0041c546/$FILE/009.pdf)[http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/fbee3914e198ac2ec1256d1e00412273/b5cea5a5440a81d8c1256d5c0041c546/\\$FILE/009.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/fbee3914e198ac2ec1256d1e00412273/b5cea5a5440a81d8c1256d5c0041c546/$FILE/009.pdf)

[pub/inrs01.nsf/inrs01_metropol_view/183E9349CD6B42C0C1256D5C00424E51/\\$File/021.pdf](http://pub/inrs01.nsf/inrs01_metropol_view/183E9349CD6B42C0C1256D5C00424E51/$File/021.pdf),
accédé le 03/04/2015)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94, Method 6004, issue 2 :
Sulfur dioxide (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6004.pdf>, accédé le 03/04/2015)

OSHA Sampling and analytical methods – Method n°1011 : Sulfur dioxide – November 2007
(<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/validated/1011/1011.pdf>, accédé le 03/04/2015)

OSHA Sampling and analytical methods – Method n°ID104 : Sulfur dioxide in workplace
atmospheres (bubbler) – December 1989
(<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id104/id104.html>, accédé le 03/04/2015 + Sulfur
dioxide backup data (ID104) (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id104/id104bkr.html>,
accédé le 03/04/2015))

OSHA Sampling and analytical methods – Method n°ID200: Sulfur dioxide in workplace
atmospheres (impregnated activated beaded carbon) – April 1992
(<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id200/id200.html>, accédé le 03/04/2015)

22 Hydrure de lithium

22.1 Informations générales

22.1.1 Identification de la substance

Tableau 156 : Identification de l'hydrure de lithium

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	Hydrure de lithium	ECHA (https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.028.623 , consulté 15/04/16)
Synonymes :	/ Nom anglais : lithium hydride	
N° CAS :	7580-67-8	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	231-484-3	
Formule brute :	LiH	

22.1.2 Propriétés physico-chimiques

Le LiH est un solide de formes variables, blanc à grisâtre, hygroscopique, sans odeur. Il devient sombre en présence de lumière.

Tableau 157 : Propriétés physico-chimiques de l'hydrure de lithium, du lithium et de l'hydroxyde de lithium

	Hydrure de lithium	Lithium	Hydroxyde de Lithium
Formule	LiH	Li	LiOH
N° CAS	7580-67-8	7439-93-2	1310-65-2
État Physique	Solide	Solide	Solide
Solubilité	Réaction dangereuse avec l'eau et les alcools.	Réaction dangereuse avec l'eau et les alcools ; soluble dans l'ammoniac liquide.	Soluble dans l'eau (216 g/l à 20 °C) légèrement soluble dans l'éthanol.
Masse molaire (g.mol⁻¹)	7,95	6,941	41.06
Point de fusion	680 °C	180,5 °C	462°C
Point d'ébullition	Décomposition 850 °C	1336	Décomposition 924 °C (anhydre)
Densité	0,82 (20 °C)	0,534 (20 °C)	1,51 (20°C)

Masse atomique : 7,949 g.mol⁻¹ (avec la masse atomique du lithium de 6,941 g.mol⁻¹; soit un ratio atomique Li/LiH de 0,87).

Formation : le lithium (Li) réagit avec l'hydrogène à environ 500°C pour former l'hydruure de lithium.

Réactivité : LiH réagit très vivement au contact de l'eau, à 20°C, avec formation d'hydroxyde de lithium et dégagement d'hydrogène, selon la réaction suivante : $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2$


Avec les alcools et les acides organiques, il se produit également un dégagement d'hydrogène qui peut être source d'incendie et d'explosion. LiH est un agent réducteur, il réagit vivement avec la plupart des oxydants, brutalement à chaud avec l'azote, le dioxyde de carbone et les silicates.

(Source : INRS Fiche Toxicologique FT 183 Lithium et composés – édition 2000)

22.1.3 Réglementation

La classification fournie par les entreprises à l'ECHA dans le cadre des enregistrements REACH identifie cette substance comme dégageant au contact de l'eau des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément et comme provoquant des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves (Cf. Tableau 158).

Tableau 158 : Classification et étiquetage de l'hydruure de lithium

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
Self classification	<p>water-react 1 - Substances et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables, catégorie 1</p> <p>skin corr 1B - Corrosion/irritation cutanée, catégorie 1B</p>	<p>H260 - Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément</p> <p>H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves</p>	Danger	

(<http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/notification-details/64011/48390259> consulté 15/04/2016)

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

L'hydruure de lithium a fait l'objet d'un dossier de pré-enregistrement au sens du règlement (CE) n°1907/2006. IL s'agit d'une substance à usage intermédiaire ; le tonnage n'est pas renseigné.

Le LiH n'est pas soumis à restriction au sens du règlement (CE) n°1907/2006.

22.1.4 Utilisations professionnelles

L'hydrure de lithium a une importance industrielle en tant que source d'hydrogène, agent dessicant et agent réducteur dans la synthèse organique, notamment sous la forme de ses dérivés, l'hydrure de lithium et d'aluminium et le borohydrure de lithium (SCOEL, 2010).

L'hydrure de lithium est également utilisé dans la fabrication des tubes électronique, dans le secteur de la céramique (HSDB, <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~kio2IT:1>, consulté 15/04/16).

22.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

22.2.1 VLEP françaises

La circulaire du Ministère chargé du travail du 13 mai 1987 établit la valeur indicative non réglementaire suivante :

- VLEP-8h = 0,025 mg.m⁻³
- VLCT-15min = non établie
- Valeur plafond = non établie
- Mention peau : non retenue

22.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = non établie
- VLCT-15min = 0,02 mg.m⁻³ (fraction inhalable).

22.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

22.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Il n'existe pas de méthode(s) spécifique(s) au LiH.

De manière générale : la(les) méthode(s) globale(s) pour la détermination des métaux dans l'air est applicable au lithium (et donc au LiH), voire, par extension de cette non-spécificité, les méthodes dédiées à la détermination du LiOH (seul autre composé à base de Li pour lequel il existe des méthodes de mesure de la concentration dans l'air des lieux de travail)

Une recherche dans la littérature (à la fois dans le domaine de l'hygiène industrielle et étendue à d'autres domaines) n'a pas permis de mettre en évidence une méthode d'analyse spécifique du LiH adaptable aux méthodes de prélèvements utilisées en hygiène industrielle.

22.3.1.1 Méthodes de mesurage du Li

Le ratio atomique Li/LiH a permis d'évaluer les méthodes dédiées au Li et ainsi les transposer au cas du LiH.

Seules les méthodes de mesure des métaux pour lesquelles nous disposons de données sur le Li sont donc ici recensées. Trois méthodes de mesures ont ainsi été identifiées. Pour chacune des méthodes, le prélèvement d'air est réalisé à l'aide d'un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable (voire alvéolaire) sur une membrane en esters de Cellulose (EC) ou en polychlorure de vinyle (PVC). Une capsule acido-soluble associée à une membrane en esters de cellulose peut être utilisée. Il est également mentionné l'utilisation de filtres en fibres de quartz. La mise en solution du Li est réalisée par une minéralisation acide à l'aide de différents mélanges d'acides possibles. Ces méthodes diffèrent donc essentiellement que par la technique analytique utilisée et sont, pour la suite de ce rapport, discriminées selon la technique d'analyse préconisée.

Le Tableau 159 présente les méthodes et protocoles recensés de mesure de la concentration du Li dans l'air des lieux de travail, et le Tableau 160 présente le principe détaillé de ces méthodes.

Tableau 159 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du lithium dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode	Protocoles
Prélèvement actif de la fraction inhalable – minéralisation acide		
1	Prélèvement actif sur membrane MCE – désorption eau – analyse par SAA	OSHA id121
2	Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP – AES)	NF ISO 15202-1 NF ISO 15202-2 NF ISO 15202-3 NIOSH 7300 NIOSH 7301 NIOSH 7302 NIOSH 7304 NIOSH 7306
3	Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NF ISO 30011 : 2010

Tableau 160 : Principe détaillé des méthodes de mesurage du Li dans l'air des lieux de travail.

N°	Méthode				Protocoles
	Prélèvement	Support	Minéralisation	Analyse	
1	Actif de la fraction inhalable	Membrane EC	eau	SAA	OSHA id121
2		Filtre en fibres de quartz, membrane EC ou PVC	Différents mélanges et modes de minéralisation ²⁷	spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP – AES)	NF ISO 15202-1 NF ISO 15202-2 NF ISO 15202-3 NIOSH 7300 NIOSH 7301 NIOSH 7302 NIOSH 7303 NIOSH 7304
		membrane EC + capsule acido-soluble			NIOSH 7306
3	Filtre en fibres de quartz, membrane EC ou PVC	spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)		NF ISO 30011	

22.3.1.2 Méthodes de mesurage du LiOH

De la même façon que précédemment, le ratio atomique LiOH/LiH devrait permettre l'évaluation les méthodes dédiées au LiOH et ainsi, le cas échéant, les transposer au cas du LiH si ces méthodes se révèlent techniquement transposables (réactivité).

Une méthode de mesure du LiOH a ainsi été identifiée. Le prélèvement d'air est réalisé à l'aide d'un dispositif de prélèvement actif de la fraction inhalable sur un filtre en fibre de quartz ou en PTFE. La mise en solution du LiOH est réalisée par une désorption dans une solution d'acide dilué (H₂SO₄ 0,005 M). La technique analytique utilisée est la chromatographie ionique avec détection conductimétrique.

Le Tableau 161 présente la méthode et protocoles recensés de mesure de la concentration du LiOH dans l'air des lieux de travail.

²⁷ Voir en annexe pour le détail

Tableau 161 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du LiOH dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocoles			
N°	Description	Référence	Support	Désorption	Analyse
4	Prélèvement actif sur filtre de quartz, Désorption éluant – analyse par Chromatographie ionique - Détection par conductimétrie	DFG-1 NF ISO 17091	Cassette 37mm / filtre quartz	H ₂ SO ₄ dilué et ultrasons	IC - CD

Les principales caractéristiques des méthodes de mesures dans l'air intérieur sont synthétisées dans la partie 22.3.3.

22.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

Étant donné qu'il existe une VLEP-8h indicative non réglementaire française mais pas de VLCT-15min, et que la directive européenne 2017/164 n'établit pas de VLEP-8h mais une VLCT-15min, le ministère chargé du travail a été sollicité pour statuer sur le choix des VLEP à retenir pour pouvoir effectuer l'évaluation des méthodes de mesure.

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard de la VLCT-15min établie dans la directive 2017/164.

Exigences : Compte tenu de la VLCT-15min établie dans la directive, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- **0,1 à 2*VLCT-15min** = 0,002 à 0,04 mg.m⁻³ (soit 2 µg.m⁻³ à 40 µg.m⁻³) en LiH, soit une équivalence en Li couvrant la gamme allant de 0,0017 à 0,035 mg.m⁻³ (soit 1,74 µg.m⁻³ à 34,8 µg.m⁻³) pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min.
- **0,5 à 2*VLCT-15min** = 0,01 à 0,04 mg.m⁻³ (soit 10 µg.m⁻³ à 40 µg.m⁻³) en LiH, soit une équivalence en Li couvrant la gamme allant de 0,0085 à 0,035 mg.m⁻³ (soit 8,5 µg.m⁻³ à 34,8 µg.m⁻³) pour le suivi des expositions court terme.

Critères d'exclusion (cf. § 22.3.2.3 pour plus de détails) :

Parmi ces critères, on retiendra que les méthodes 1 (analyse SAA) et 3 (analyse ICP-MS) présentent un critère d'exclusion relatif aux données de validation, inexistantes pour ces deux méthodes (seules les limites de détection et quantification sont mentionnées dans la méthode 1, méthode uniquement décrite par le protocole de l'OSHA id 121). La méthode 4 (analyse IC) spécifique au LiOH présente, notamment, une limite de quantification supérieure à 2 fois la VLCT-15 min proposée. Le domaine de validation n'est donc pas adapté.

Ces trois méthodes sont donc classées en catégorie 3 et n'ont pas été évaluées dans le cadre de cette expertise.

L'évaluation a donc uniquement porté sur la méthode 2 et est explicitée dans les paragraphes suivants.

Le tableau suivant présente le classement des méthodes de mesure du Li/LiOH recensées pour l'air des lieux de travail en vue de leur adaptabilité à la mesure du LiH.

Tableau 162 : Classement des méthodes de mesure du Li et LiOH (LiH) dans l'air des lieux de travail

Méthodes		référence protocoles	Évaluation	
N°	Descriptif		contrôle technique réglementaire VLCT-15min	Suivi des expositions court terme
Prélèvement actif de la fraction inhalable				
1	Minéralisation eau – analyse par SAA	OSHA id121	3	
2	Minéralisation acide – analyse par ICP – AES	NF ISO 15202-1 NF ISO 15202-2 NF ISO 15202-3 NIOSH 7300 NIOSH 7301 NIOSH 7302 NIOSH 7304 NIOSH 7306	2	
3	Minéralisation acide – analyse par ICP – MS	NF ISO 30011 : 2010	3(*)	
4	Minéralisation acide – analyse par Chromatographie ionique - Détection par conductimétrie	DFG-1 NF ISO 17091	3	
(*) Classement en catégorie 3 par manque de données de validation				

La Figure 42 présente les domaines de validation et limites de quantification associées aux différents protocoles de la seule méthode évaluée (méthode 2) pour un débit de prélèvement de 2 L.min⁻¹.

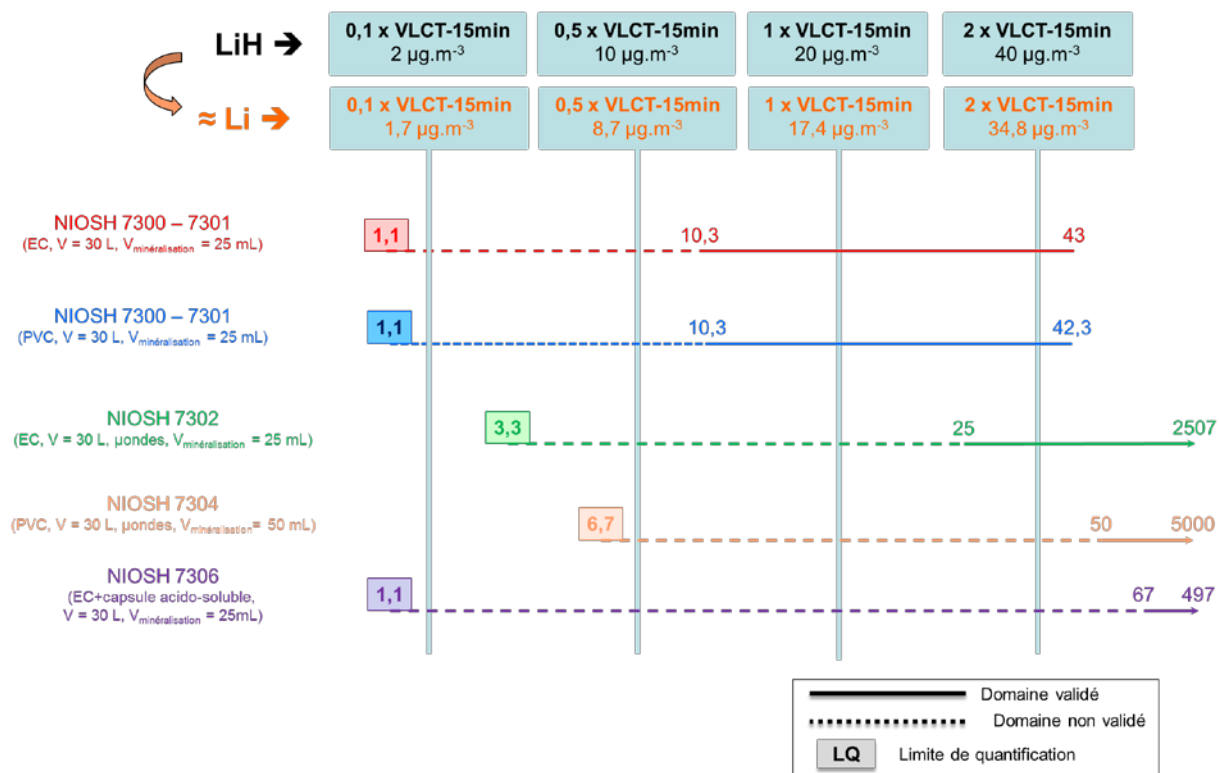


Figure 42 : LiH - Domaines de validité et limites de quantification des protocoles de la méthode 2 comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min (pour LiH et VLCT-15min équivalente en Li) pour la fraction inhalable établie dans la directive européenne 2017/164 – débit de 2 L.min⁻¹ – 15 min (30 L)

Remarques générales :

- Capacité de piégeage (rétention) et rendement de minéralisation : en référence au guide méthodologique « Métrologie » adopté par le groupe, il est mentionné que :
 - o la capacité de piégeage doit être « étudiée par injection d'un aliquote directement sur le support ou dans un flux d'air, déterminée dans les conditions opératoires et suffisante pour mesurer au moins 2 fois la valeur de référence sur une durée, dans un cas idéal, supérieure à 4h ». Sans étude de ce critère, la méthode est classée en catégorie 3.
 - o le rendement de minéralisation doit être déterminé sur le domaine de validation, si il n'est pas déterminé ou la valeur est non conforme aux exigences des normes, la méthode est classée en catégorie 3.

Il est à rappeler à ce titre que dans les référentiels normatifs applicables aux métaux, métalloïdes (EN 482, EN 13890), il est mentionné que « le biais associé au taux de récupération analytique est éliminé lors de la mise au point de la méthode analytique, mais cela n'est pas toujours possible. Conformément à l'ENV 13005, s'il est significatif, il convient de corriger le biais sur les résultats de mesurages. Cependant, cela est souvent impossible dans la pratique, par exemple dans des procédures de mesure de métaux et de métalloïdes dans des échantillons d'air prélevés sur les lieux de travail, du fait de la variation du biais analytique avec la matrice d'échantillon. Le biais analytique doit par conséquent être estimé et traité comme une composante d'incertitude ». La composante d'incertitude systématique du biais d'analyse peut être estimée à partir notamment, des résultats de l'analyse des matériaux de référence certifiés (MRC) et/ou des composés purs ou des résultats des essais de récupération réalisés sur les blancs de laboratoire dopés.

Dans les méthodes recensées ici, le taux de récupération est principalement évalué par dopage des supports avec des solutions (le groupe a donc opté pour un classement de la méthode évaluée, au regard de ce critère, au plus favorable, en 1B).

- L'influence des conditions environnementales et interférences sur la capacité de piégeage « doit être précisée : température, humidité, orientation du dispositif de prélèvement... » (guide méthodologique « Métrologie »). Sans mention particulière, la méthode est classée en catégorie 2. Les conditions environnementales sont peu décrites dans les méthodes recensées. Il est cependant fait mention d'éviter les pertes de poussière durant le transport et de prendre en compte le dépôt sur les parois si nécessaire. De la même manière, si on se réfère aux normes en vigueur, s'agissant des procédures pour le mesurage des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air, il est mentionné que « Les métaux et métalloïdes et leurs composés inorganiques sont généralement stables. Cependant, si nécessaire, l'incertitude associée au stockage de l'échantillon peut être estimée par l'analyse d'échantillons à la perte d'échantillon du substrat collecteur pendant le transport (...) S'il est raisonnablement possible de supposer une perte d'échantillon négligeable pendant le transport, la composante d'incertitude sur le transport peut être ignorée ». Le groupe a donc décidé de ne pas prendre en compte ces deux critères dans l'évaluation des méthodes ici recensées.
- S'agissant de la conservation des échantillons, les méthodes ne présentent pas de données, les métaux étant généralement considérés comme stables dans des conditions de stockage appropriées. Par ailleurs, LiH réagissant avec H₂O, il est vraisemblable que l'humidité soit un facteur influant en termes de stabilité du LiH. Cependant, le Li étant conservatif, le groupe de travail a considéré que ce critère ne sera donc pas un critère d'exclusion (critère non pris en compte dans l'évaluation).

22.3.2.1 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1A ou 1B

Aucune méthode est classée en catégorie 1A ou 1B.

22.3.2.2 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

Une méthode a été classée en catégorie 2 : **Méthode 2 : spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP AES)**

Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement par pompage à l'aide d'un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable (ou alvéolaire) sur un support de prélèvement. Le support après prélèvement est minéralisé en milieu acide pour réaliser un dosage par spectrométrie d'émission couplée à un plasma induit (ICP).

La méthode 2 est décrite par 5 protocoles du NIOSH (7300, 7301, 7302, 7304 et 7306) et une norme déclinée en 3 parties (ISO-15202).

Le seul mode opératoire de la norme ISO 15202-2, pour lequel il est mentionné explicitement dans le domaine d'application que la mesure du lithium est applicable, est la « mise en solution fondée sur l'utilisation d'acide nitrique et d'acide perchlorique sur plaque chauffante » (Annexe F). Il est, par ailleurs, mentionné que ce mode opératoire est similaire à celui décrit dans la méthode du NIOSH 7300. La norme 15202 n'apportant pas d'éléments supplémentaires pour le Li, à ceux mentionnés dans le protocole 7300 du NIOSH, ne fera pas l'objet d'une évaluation détaillée ci-après.

De plus, s'agissant du protocole 7300 (NIOSH), il est précisé que certains éléments, parmi lesquels le lithium, nécessitent un traitement spécial de l'échantillon sans information complémentaire quant à la nature du traitement.

Concernant le protocole NIOSH 7306, il est recommandé de mettre en œuvre les conditions de minéralisation décrites par les protocoles NIOSH 7300, 7301, 7302 ou 7303. Les conditions de validation rapportées pour ce protocole sont issues d'une étude interlaboratoires, dans laquelle les différentes méthodes de minéralisation ont été utilisées.

Prélèvement :

Deux supports de prélèvement sont décrits en fonction du protocole : membranes en esters de cellulose (NIOSH 7300, 7301, 7302), membrane en esters de cellulose associée à une capsule acido-soluble (NIOSH 7306) et membranes en PVC (NIOSH 7300, 7301, 7304).

Le débit recommandé est également variable en fonction du dispositif de prélèvement recommandé: 1-4 L.min⁻¹ (NIOSH). Il en est de même pour les volumes recommandés : 100-2000L (NIOSH). À noter qu'en termes de dispositif de la fraction inhalable à 4 L.min⁻¹, seul l'échantillonneur « bouton » est envisageable. Ce dispositif implique l'utilisation de filtres/membranes de diamètre 25 mm.

Conservation des échantillons :

Pas de données disponibles.

Domaine de validation :

La méthode a été validée par dopage des supports avec des quantités de Li variables selon les protocoles (Cf. Tableau 163).

Tableau 163 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 2 (Li)

Protocole	Quantité de Li (µg/filtre)	Vol recommandé (L)	Fraction inhalable - débit 2 L.min ⁻¹		Fraction inhalable- débit 4 L.min ⁻¹	
			Conc. atm ⁽¹⁾ (µg.m ⁻³)	n * VLCT-15min	Conc. atm ⁽²⁾ (µg.m ⁻³)	n * VLCT-15min
			Vol = 30 L ⁽¹⁾		Vol = 60 L ⁽²⁾	
NIOSH 7300 7301 (EC)	0,31 – 1,29	100-2000	10,3 - 43,0 (11,8 – 49,3)	0,6 - 2,5	5,2 - 21,5 (6,0 – 24,6)	0,3 - 1,2
NIOSH 7300 7301 (PVC)	0,31 – 1,27	100-2000	10,3 - 42,3 (11,8 – 48,5)	0,6 - 2,4	5,2 - 21,2 (6,0 – 24,3)	0,3 - 1,2
NIOSH 7302	0,75 – 75,2	100-2000	25 – 2507 (28,7 – 2873)	1,4 - 144	12,5 -1253 (14,3 – 1436)	0,7 - 72
NIOSH 7304	1,5 - 150	100-2000	50 – 5000 (57,3 – 5730)	2,9 - 287	25 – 2500 (28,7 – 2865)	1,4 - 144
NIOSH 7306	2,01 – 14,9	<1 - 1000	67 – 497 (76,8 – 569)	3,85 – 29	33,5 – 248 (38,4 – 284)	1,9 – 14,3

¹ Prélèvement à 2 L.min⁻¹ pendant 15 min pour comparaison à une VLCT-15min / Li (entre parenthèse équivalent LiH)

² Prélèvement à 4 L.min⁻¹ pendant 15 min pour comparaison à une VLCT-15min/ Li (entre parenthèse équivalent LiH)

Le domaine de validation ne couvre donc pas l'intervalle 0,1 – 2 la VLCT–15min inhalable recommandée. Le domaine de validation du protocole 7300 couvre néanmoins 0,6 à 2,5 et 0,3 à 1,2 fois la VLCT–15min pour respectivement un débit de prélèvement de 2 et 4 L.min⁻¹.

Limite de détection et de quantification :

L'ensemble des limites de détection obtenues, notamment au regard des volumes de solution finaux, sont répertoriées dans le tableau ci-après.

Tableau 164 : Limites de détection (LOD) et détermination des limites de quantification (LOQ) équivalente (Li)

Protocole	LOD (µg/filtre)	Vol final (mL)	LOD (ng/mL)	Fraction inhalable - débit 2 L.min ⁻¹		Fraction inhalable- débit 4 L.min ⁻¹	
				LOD (conc. atm ¹ en µg.m ⁻³)	LOQ =LOD*3,33 (conc. atm ¹ en µg.m ⁻³)	LOD (conc. atm ² en µg.m ⁻³)	LOQ =LOD*3,33 (conc. atm ² en µg.m ⁻³)
				Vol = 30 L ⁽¹⁾	Vol = 30 L ⁽¹⁾	Vol = 60 L ⁽²⁾	Vol = 60 L ⁽²⁾
NIOSH 7300 7301 (EC)	0,01	25	0,4	0,3	1,1	0,2	0,6
NIOSH 7300 7301 (PVC)	0,01	25	0,4	0,3	1,1	0,2	0,6
NIOSH 7302	0,03	25	1,2	1,0	3,3	0,5	1,7
NIOSH 7304	0,06	50	1,2	2,0	6,7	1,0	3,3
NIOSH 7306	0,01	25	0,4	0,3	1,1	0,2	0,6

¹ Prélèvement à 2 L.min⁻¹ pendant 15 min

² Prélèvement à 4 L.min⁻¹ pendant 15 min

Les limites de détection mentionnées sont estimées et varient de 0,01 à 0,06 µg/filtre. Soit une LOD équivalente à une concentration de 0,2 à 2,0 µg.m⁻³ selon le volume prélevé (30 ou 60 L) ou le protocole utilisé. La limite de détection mentionnée par le protocole NIOSH 7306 est une des plus basses reportées bien que le protocole implique la minéralisation d'une part de la membrane EC et d'autre part de la capsule acido-soluble. Elle a été obtenue en suivant le mode de minéralisation décrit par le protocole NIOSH 7302.

L'estimation des LOQ associées (Tableau 164) montre qu'il est possible d'atteindre 1,1 µg.m⁻³ (correspondant à 0,06 fois la VLCT-15min proposée recalculée en équivalent Li) avec les protocoles du NIOSH 7300, 7301 et 7306, à un débit de 2 L.min⁻¹, et ce sans modifications des conditions du protocole (notamment le volume de la solution finale).

Les limites de quantification estimées qui ont été utilisées pour définir le domaine de validation des protocoles (3 et 300 fois la LOQ estimées) pour les protocoles NIOSH 7302 et 7304 nous amène aux valeurs suivantes : NIOSH 7302 : 0,25 µg/filtre et NIOSH 7304 : 0,5 µg/filtre.

(Note : pour les protocoles NIOSH 7300 et 7301, il est mentionné que le domaine de validation est cette fois basé sur les limites de détection instrumentales).

Taux de récupération :

Les taux de récupération ont été évalués par dopage des supports (cf. Tableau). Ces rendements ne tiennent donc pas compte de l'efficacité de captage et du rendement de minéralisation (dépôts solubles).

Tableau 165 : Taux de récupération déterminés pour la méthode 2 (Li)

Protocole	Quantité de Li (µg/filtre)	Taux de récupération
NIOSH 7300 (EC)	0,31 - 1,29	110 – 97,7%
NIOSH 7301 (EC)	0,31 - 1,29	104,3 – 99,3 %

NIOSH 7300 (PVC)	0,31 - 1,27	107,7- 110,4 %
NIOSH 7301 (PVC)	0,31 - 1,27	76,3 – 96 %
NIOSH 7302	0,75 - 75,2	92,4 - 98,8 %
NIOSH 7304	1,5 – 150	97,51 – 81,96 %
NIOSH 7306	2,01 – 14,9	93,0 – 98,6

Linéarité du détecteur :

La linéarité sur la gamme d'étalonnage n'est pas indiquée sur les différents protocoles.

Spécificité de la méthode :

La méthode n'est pas spécifique à l'hydrure de lithium.

Incertitudes :

Des données d'incertitude sont uniquement disponibles pour les protocoles NIOSH 7302 et 7304 (digestion micro-onde). Les deux types de supports sont distingués :

- EC (7302) : biais, fidélité et précision sur 0,25 à 75,2 µg/filtre (n=6 sans précision des concentrations) 0.2241, 1.209 % et 24.4, respectivement.
- PVC (7304) : à deux niveaux de concentrations : 1,5 µg/filtre (n=5) et à 150 µg/filtre (n=6). Taux de récupération de 97.51 et 81.96 % respectivement et précision (S_r) de 0.0253 et 0.0378 respectivement.
- Le protocole NIOSH 7306, rapporte les résultats suivants issus de l'étude interlaboratoires sur la gamme 2,01 à 14,9 µg/filtre :
 - Biais (bias) = - 0,0447
 - Fidélité globale (Overall precision) = 0,064
 - Exactitude (accuracy) = 14,9%

La norme ISO 15202 précise que des expériences de laboratoire ont été réalisées pour démontrer que la procédure de mesurage dans son ensemble est conforme aux exigences générales de performance spécifiées dans la norme NF EN 482 concernant l'incertitude globale des mesurages réalisés pour comparaison avec les valeurs limites, mais ce uniquement pour une liste de métaux et métalloïdes déterminés, dont le lithium ne fait pas partie.

Pour le contrôle de la VLCT-15min inhalable recommandée, la méthode n'est pas validée pour le domaine de concentration 0,1 à 2 VLCT-15min par rapport à un prélèvement de 15 min. Les limites de quantification obtenues sont néanmoins inférieures à 0,1 VLCT-15min. La méthode est donc adaptable. Les données pour le calcul de l'incertitude sont disponibles dans un domaine de concentration proche de la VLCT-15min recommandée.

Notons que la détermination du taux de récupération moyen a été réalisée essentiellement par dopage des supports avec des solutions, ne tenant ainsi pas compte du rendement de minéralisation.

De plus, il n'existe pas de données quant à la conservation du Li (et/ou LiH).

Enfin, cette méthode n'est pas spécifique au LiH.

Cette méthode est donc classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15 min.

22.3.2.3 Explicitation de la classification des méthodes en catégorie 3

Trois méthodes ont été classées en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme :

- Méthode1 : Prélèvement actif sur filtre MCE – minéralisation eau – analyse par SAA
- Méthode 3 : Prélèvement actif sur filtre – minéralisation acide - analyse par ICP-MS
- Méthode 4 : Prélèvement actif sur filtre – minéralisation acide - Analyse par Chromatographie ionique détection par conductimétrie

La **méthode 1** (SAA) est décrite par un protocole (OSHA ID-121). Elle consiste à effectuer un prélèvement actif sur cassette 37 mm (filtre en ester de cellulose, 0.8 µm) suivie d'une extraction avec de l'eau déionisée avant analyse par absorption atomique ou absorption à émission de flamme.

La **méthode 3** (ICP-MS) est décrite par la norme NF ISO 30011. Cette norme fait référence aux normes ISO 15202-1 pour le prélèvement des échantillons (prélèvement actif sur support de prélèvement approprié) et à l'ISO 15202-2 pour les modes opératoires de préparation des solutions d'échantillon (minéralisation par digestion acide) en vue de leur analyse par ICP-MS.

Ces deux méthodes présentent un critère d'exclusion relatif aux données de validation, qui sont inexistantes pour ces deux méthodes (seules les limites de détection et quantification sont mentionnées dans la méthode 1 (SAA)). De plus la méthode 1 préconise une désorption dans de l'eau, ce qui peut, en présence de la substance d'intérêt (en l'occurrence le LiH) provoquer une réaction violente (cf. §22.1.2).

La **méthode 4** a été validée dans un domaine inadapté bien supérieur à 2*VLCT-15min. À titre d'exemple, le tableau 10 précise les limites de quantification de la méthode 4 en fonction du volume de prélèvement. Les LOQ sont également bien supérieures à 2*VLCT-15min (40 µg.m⁻³) qu'il s'agisse d'un prélèvement à 30 ou 60 L. De plus, la minéralisation s'effectue dans une solution d'acide très diluée ce qui peut, cette fois encore, en présence de LiH provoquer une réaction violente (cf. § 22.1.2).

Tableau 166 : LOQ (en µg.m⁻³) de la méthode 4 en fonction du volume de prélèvement

(Volume de désorption = 10 mL)

Conditions de prélèvement	Vol (litre)	LOQ en µg.m ⁻³	LOQ LiOH en µg.m ⁻³	LOQ LiH µg.m ⁻³
15 min à 2 l.min ⁻¹	30	167	571	500
15 min à 4 l.min ⁻¹	60	83	286	250
2 h à 3,5 l.min ⁻¹ (*)	420	12	41	36

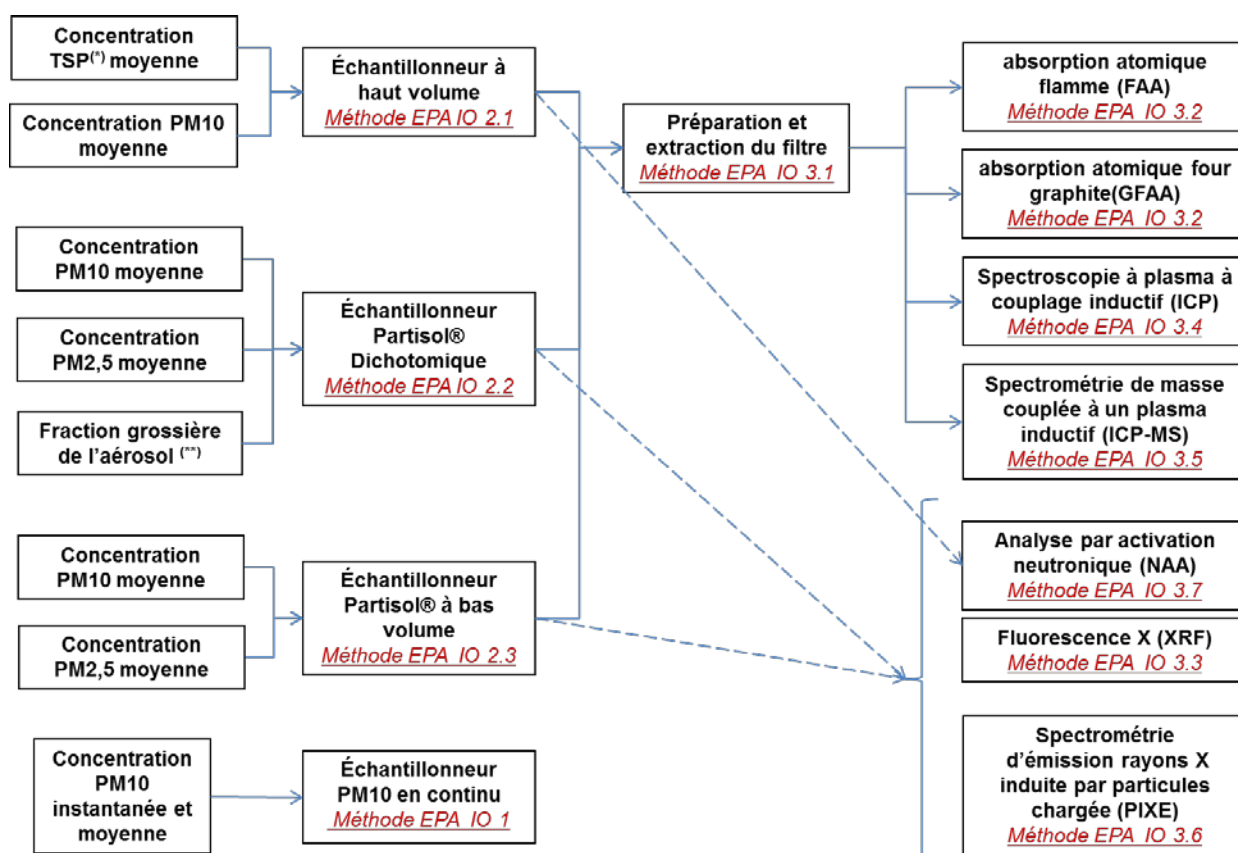
(*) : Conditions préconisées dans la méthode 4

De ce fait, ces trois méthodes sont classées en catégorie 3 pour le contrôle de la VLCT15min inhalable du LiH.

22.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Aucune méthode de mesure du lithium et de ses composés dans l'air intérieur n'a été recensée. Des méthodes ont été développées pour la mesure des concentrations en métaux dans l'air ambiant extérieur. En revanche, leur applicabilité (encombrement, gêne, sonore, volume de prélèvement, etc.) dans l'air intérieur est délicate.

Celles-ci font appel à un prélèvement de la fraction TSP, PM10, PM2,5 ou grossière (diamètre de particules compris entre 2,5 et 10 µm) à l'aide de différents échantillonneurs, puis une analyse du lithium par différentes techniques : spectrométrie de fluorescence au rayon X (SFX), spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS), spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (GF-AAS) ou flamme (FAAS), spectroscopie d'émission rayons X induite par particules chargée (PIXE), analyse par activation neutronique (NAA). Les protocoles de l'EPA précisent les modalités de prélèvement, de préparation et d'analyse des échantillons (Cf. Figure).



(*) TSP = Total suspended particles (toutes particules de l'aérosol)
 (**) fraction grossière : diamètre des particules compris en 2,5 et 10 µm

Figure 43 : Principe des différentes méthodes de mesure de la concentration en métaux décrites par l'EPA

Les limites de détection du lithium relatives aux deux méthodes pour lesquelles il existe une indication à ce sujet, sont mentionnées dans le tableau suivant.

Tableau 167 : limites de détection pour l'analyse du lithium des méthodes décrites par l'EPA

Méthode d'analyse	Protocoles	limite de détection (ng.m ⁻³)	Remarques
FAA	EPA IO3.2	0,1	Débit d'échantillonnage de 1,13 m ³ .min ⁻¹ pendant 24-hr (V=1627,2 m ³); facteur de 9 pour analyse partielle du filtre; minéralisation : 20mL.
ICP	EPA IO3.4	0,7	

22.4 Conclusions et recommandations

Quatre méthodes potentiellement adaptables à la mesure du LiH dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées.

Les méthodes ont été recensées selon la technique d'analyse associée :

- Méthode n°1 : spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAA flamme)
- Méthode n°2 : spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP–AES)
- Méthode n°3 : spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)
- Méthode n°4 : chromatographie ionique / détection conductimétrique (IC – CD)

Il s'agit de méthodes non sélectives puisque non spécifiques au LiH. Les méthodes sont, en effet, toutes basées sur la mesure du Lithium ou de l'hydroxyde.

De plus, les protocoles n'explicitent pas les efficacités de captage puisque les études de capacité de piégeage et de rendement de minéralisation sont effectuées par dépôts (solutions) sur les supports considérés.

Il n'est pas fait mention d'études sur les possibles interférents et l'influence des conditions environnementales sur la capacité de piégeage. Cependant, considérant le caractère stable des métaux et plus particulièrement du Li, le groupe de travail a décidé que ces critères ne seraient pas pris en compte dans le cadre de cette évaluation.

Les méthodes **n°1, 3 et 4 sont classées en catégorie 3** notamment du fait de l'absence de données de validation (méthodes 1 et 3), de limites de détection/quantification (méthode 3) et de l'inadaptabilité du domaine de validation (méthode 4).

La méthode **n°2 est classée en catégorie 2** car elle n'est pas validée pour le domaine de concentration 0,1 à 2 VLCT-15min par rapport à un prélèvement de 15 min. Les limites de quantification obtenues sont néanmoins inférieures à 0,1 VLCT-15min à un débit de 2 L.min⁻¹. La méthode est donc adaptable. Les données pour le calcul de l'incertitude sont disponibles dans un domaine de concentration proche de la VLCT-15min recommandée.

Aussi, le groupe recommande la méthode n°2 (ICP-AES) pour le suivi de la VLCT-15min inhalable du LiH, pour le contrôle technique réglementaire et le suivi des expositions court terme.

Tableau 168 : Méthode recommandée pour la mesure du Li (LiH) dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode	Protocoles	Évaluation	
			Contrôle technique réglementaire VLCT-15min	suivi exposition court terme
2	Prélèvement de la fraction inhalable – minéralisation acide spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP – AES)	NF ISO 15202-1	2	
		NF ISO 15202-2		
		NF ISO 15202-3		
		NIOSH 7300		
		NIOSH 7301		
		NIOSH 7302		
		NIOSH 7304		
		NIOSH 7306		

22.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes de mesure : novembre 2015. Ajout du protocole NIOSH 7306 suite aux commentaires reçus lors de la phase de consultation publique

DFG-1 : Alkali metal hydroxides and alkaline earth hydroxides (lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, calcium hydroxid) – juin 2001 – Air Monitoring Methods, Vol 8

EPA (1999) Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air - EPA/625/R-96/010a – June 1999 (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/iocompen.pdf>, accédé le 01/03/2016)

EPA. 1999. "IO Compendium Method IO-2.1: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Sampling of Ambient Air for Total Suspended Particulate Matter (SPM) and PM₁₀ Using High Volume (HV) Sampler." EPA/625/R-96/010a. (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-2-1.pdf>, accédé le 01/03/2016)

EPA. 1999. "IO Compendium Method IO-2.2: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Sampling of Ambient Air for PM₁₀ Using an Andersen Dichotomous Sampler Method." EPA/625/R-96/010a. (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-2-2.pdf>, accédé le 01/03/2016)

EPA. 1999. "IO Compendium Method IO-2.3: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Sampling of Ambient Air for PM₁₀ Concentration Using the Rupprecht and Patashnick (R&P) Low Volume Partisol® Sampler." EPA/625/R-96/010a. (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-2-3.pdf>, accédé le 01/03/2016)

EPA. 1999. "IO Compendium Method IO-3.1: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Selection, Preparation and Extraction of Filter Material." EPA/625/R-96/010a. (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-1.pdf>, accédé le 01/03/2016)

EPA. 1999. "IO Compendium Method IO-3.2: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Atomic Absorption

(AA) Spectroscopy." EPA/625/R-96/010a. (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-2.pdf>, accédé le 01/03/2016)

EPA. 1999. "IO Compendium Method IO-3.3: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using X-Ray Fluorescence (XRF) Spectroscopy." EPA/625/R-96/010a. (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-3.pdf>, accédé le 01/03/2016)

EPA. 1999. "IO Compendium Method IO-3.4 Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Inductively Coupled Plasma (ICP) Spectroscopy." EPA/625/R-96/010a. (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-4.pdf>, accédé le 01/03/2016)

EPA. 1999. "IO Compendium Method IO-3.5: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Determination of Metals in Ambient Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (ICP/MS)." EPA/625/R-96/010a. (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-5.pdf>, accédé le 01/03/2016)

EPA. 1999. "IO Compendium Method IO-3.6 : Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Proton Induced X-Ray Emission (PIXE) Spectroscopy." EPA/625/R-96/010a. (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-6.pdf>, accédé le 01/03/2016)

EPA. 1999. "IO Compendium Method IO-3.7: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Determination of Metals in Ambient Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Neutron Activation Analysis (NAA) Gamma Spectrometry." EPA/625/R-96/010a. (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-7.pdf>, accédé le 01/03/2016) NF ISO 15202-1 : Juillet 2012 - Air des lieux de travail – Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif – Partie 1 : Échantillonnage

NF ISO 15202-2 : mars 2012 - Air des lieux de travail – Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif – Partie 2 : Préparation des échantillons

NF ISO 15202-3 : décembre 2005 - Air des lieux de travail – Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif – Partie 3 : Analyse

NF-ISO 17091 : Novembre 2013 - Air des lieux de travail – Détermination de la teneur en hydroxyde de lithium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et dihydroxyde de calcium - Méthode par mesurage des cations correspondants utilisant la chromatographie ionique

NF ISO 30011 : décembre 2010 - Air des lieux de travail – Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 3/15/03, Method 7300, issue 3 : Elements by ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing) (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7300.pdf>, accédé le 01/03/2016)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 3/15/03, Method 7301, issue 3 : Elements by ICP (Aqua Regia Ashing) (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7301.pdf>, accédé le 01/03/2016)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition, 7/21/14, Method 7302, issue 1 : Elements by ICP (Microwave Digestion) (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7302.pdf>, accédé le 01/03/2016)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition, 6/25/14, Method 7304, issue 1 : Elements by ICP (Microwave Digestion) (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7304.pdf><http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7302.pdf>, accédé le 01/03/2016)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition, 10/09/15, Method 7306, issue 1 : Elements by Cellulosic Internal Capsule Sampler (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7306.pdf> accede le 15/02/2018)

OSHA Sampling and analytical methods – Method n°ID121 : Metal & Metalloid Particulates In Workplace Atmospheres (Atomic Absorption) – February 2002
(<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id121/id121.pdf>, accédé le 01/03/2016)

23 Monoxyde d'azote

23.1 Informations générales

23.1.1 Identification de la substance

Tableau 169 : Identification du monoxyde d'azote

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	Monoxyde d'azote	INRS 2006
Synonymes :	Oxyde nitrique, Nitrogen monoxide	SCOEL 2014
N° CAS :	10102-43-9	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	233-271-0	
Formule brute :	NO	
Formule développée	N=O	

23.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 170 : Propriétés physico-chimiques du monoxyde d'azote

Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante (20°C)	Gaz incolore, brun à haute concentration, odeur douceâtre à piquante, perceptible dès 0,3 ppm	Fiche INERIS-DRC-08-94398-12846A Base de données HSDB (https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~P0i4RF:1), consultée le 02/02/2017) INRS 2006
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) :	30,006	
Point d'ébullition (°C) :	-151,74	
Point de fusion (°C) :	-163,6	
Densité vapeur (air=1)	1,04	
Tension de vapeur (Pa) :	54,1 kPa (-156,8°C) 45600 mm Hg soit 6079,48 kPa à -90°C	
Solubilité (g.L ⁻¹) :	Peu soluble dans l'eau. 0,057 g. L ⁻¹ 7,38 mL/ 100 mL eau à 0°C 4,6 mL/ 100 mL eau à 20 °C	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa :	1 ppm = 1,25 mg.m ⁻³	

23.1.3 Réglementation

Cette substance ne fait pas l'objet d'une classification harmonisée.

Six notifications agrégées sont disponibles. Selon la classification fournie par les entreprises à ECHA dans ces notifications CLP, cette substance est mortelle par inhalation, cause des graves brûlures de la peau et des lésions oculaires graves, peut provoquer ou aggraver un incendie, se présente sous forme de gaz sous pression et peut exploser sous l'effet de la chaleur (Cf. Tableau 171).

Tableau 171 : Classification du monoxyde d'azote transmise par les entreprises

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
Classification transmise par les entreprises (classification par la plupart des notifiants)	Ox. Gas 1 - Gaz comburant catégorie 1 Press. Gas (comp.) - Gaz sous pression, gaz comprimé Skin Corr. 1B Corrosion/irritation cutanée, catégorie 1B Acute Tox. 1 (ou acute tox. 2 selon notifiant) - Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 1 (ou catégorie 2)	H270 - Peut provoquer ou aggraver un incendie ; comburant H280 Contient un gaz sous pression ; peut exploser sous l'effet de la chaleur. H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves H330 - Mortel par inhalation	Danger	
Classification complémentaire selon certains notifiants	Eye Dam 1 Lésions oculaires graves/irritation oculaire catégorie 1 Acute tox.3 Toxicité aiguë (par inhalation) catégorie 3 STOT RE 2 Toxicité spécifique pour certains organes cibles - Exposition répétée, catégorie 2	H318 - Provoque des lésions oculaires graves H331 – Toxique par inhalation H373 - Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée		

(<https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.030.233> consulté le 02/02/2017)

Le règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement Reach :

Le monoxyde d'azote fait partie des substances préenregistrées auprès de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA). La date limite d'enregistrement était fixée au 30 novembre 2010, mais la substance n'a toujours pas été enregistrée à ce jour.

(<https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.030.233> consulté le 02/02/2017).

23.1.4 Utilisations professionnelles

La principale source d'oxydes d'azote, comme polluants de l'air, provient de la combustion des combustibles fossiles (véhicules à moteur, centrales thermiques, etc.)

Le monoxyde d'azote (NO) étant oxydé en dioxyde d'azote (NO₂) en présence d'oxygène ils sont le plus souvent rencontrés ensemble, avec des concentrations plus élevées de NO que de NO₂.

En milieu professionnel, de nombreuses opérations peuvent exposer les travailleurs aux oxydes d'azote notamment :

- -soudages au gaz ou à l'arc électrique
- -déflagrations d'explosifs
- -fabrication et utilisation de l'acide nitrique
- -opérations de nitration
- -combustion de composés azotés,...

Le monoxyde d'azote est également utilisé dans les réactions de nitration et à l'hôpital comme stimulant respiratoire dans le traitement de soins intensifs ou comme vasodilatateur.

(Sources : Fiche toxicologique INRS n°133 (2006), SCOEL SUM 89 (2014) et fiche INERIS)

23.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

23.2.1 VLEP françaises

La circulaire du 13 mai 1987 établit les VLEP indicatives non réglementaires suivantes :

- VLEP-8h = 30 mg.m⁻³ (25 ppm)
- VLCT - 15min : non déterminée

23.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 2,5 mg.m⁻³ (2 ppm)
- VLCT-15 min : non déterminée

23.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

23.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Le tableau suivant présente les méthodes et les protocoles de mesure associés de la concentration de la substance dans l'air des lieux de travail recensés.

Tableau 172 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du monoxyde d'azote dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocoles
N°	Descriptif	
1	Prélèvement actif sur tube(s) imprégné(s) de triéthanolamine–désorption solvant - analyse spectrométrie visible	NIOSH 6014
2	Prélèvement actif sur tube(s) imprégné(s) de triéthanolamine – désorption solvant - analyse chromatographie ionique	OSHA id 190

Des appareils à lecture directe de la concentration en monoxyde d'azote existent également :

- Détection à pile électrochimique : le protocole IRSST 06-a propose la mise en œuvre de cette méthode, mais ne précise pas les conditions opératoires et les données de validation, hormis une quantité minimale rapportée. De nombreux détecteurs portables sont disponibles dans le commerce, toutefois les informations disponibles dans les notices d'utilisation ne permettent pas d'appréhender la conformité des performances avec les exigences de la norme NF EN 45544.
- Analyse par chimiluminescence : cette méthode, décrite par le protocole NF EN 14211, est la méthode normalisée à mettre en œuvre pour le mesurage en continu de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote dans l'air ambiant. Cette méthode est basée sur la réaction du monoxyde d'azote avec l'ozone. L'air est introduit dans un convertisseur où le dioxyde d'azote est réduit en monoxyde d'azote, puis est mélangé avec un excédent d'ozone pour la détermination du monoxyde d'azote. La réaction avec l'ozone produit une émission de photons dont l'intensité est proportionnelle à la somme des concentrations en dioxyde d'azote et en monoxyde d'azote. La quantité de dioxyde d'azote est calculée à partir de la différence entre cette concentration et celle obtenue pour le monoxyde d'azote uniquement (lorsque l'air prélevé n'a pas traversé le convertisseur). Cette méthode permet un suivi en continu des concentrations, cependant le bruit et l'encombrement des analyseurs ne permettent pas d'effectuer des mesures individuelles ou dans la plupart des environnements intérieurs.

La substance relevant du programme de travail VLEP, seules les méthodes air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 23.3.2.

Les principales caractéristiques des méthodes de mesures dans l'air intérieur sont synthétisées dans la partie 23.3.3.

23.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164.

Exigences : Compte tenu de la VLEP-8h proposée, les méthodes doivent être validées sur l'intervalle de concentration suivant :

- 0,1 à 2*VLEP-8h = 0,25 – 5 mg.m⁻³ pour le suivi de la VLEP-8h :

Le tableau suivant présente le classement des méthodes recensées et évaluées pour l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 173 : Classement des méthodes de mesure du monoxyde d'azote dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocole	Évaluation
			VLEP-8h
1	Prélèvement actif sur tube imprégné de Triéthanolamine (TEA) – désorption solvant - analyse spectrométrie visible	NIOSH 6014 : 1994	2
2	Prélèvement actif sur tube imprégné de Triéthanolamine (TEA) – désorption solvant - analyse chromatographie ionique	OSHA id 190 : 1991	2

Les deux méthodes mettent en œuvre le même support de prélèvement et solvant de désorption mais diffèrent par la technique analytique.

Le graphique ci-dessous présente le domaine pour lequel les différentes méthodes ont été testées, ainsi que leur limite de quantification au regard de la VLEP-8h.

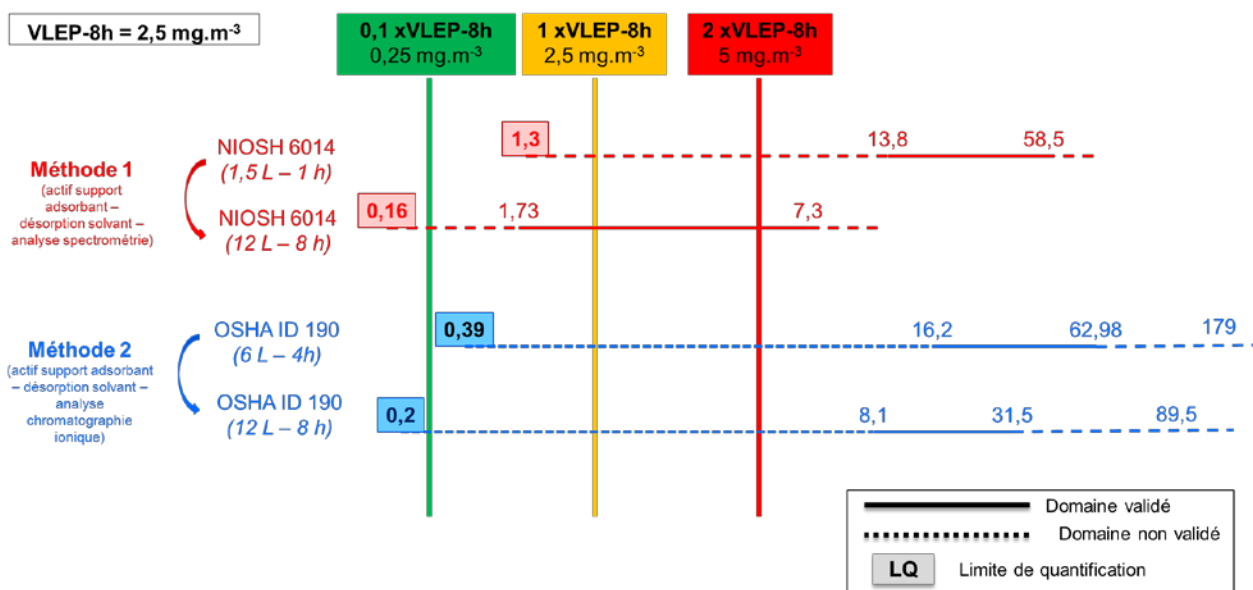


Figure 44 : Monoxyde d'azote - Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h.

Remarque préalable relative au prélèvement :

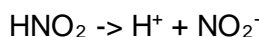
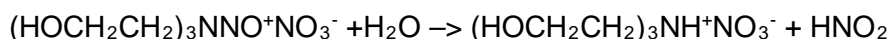
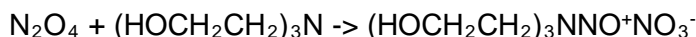
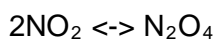
Les deux méthodes recensées mettent en œuvre le même support de prélèvement constitué de trois tubes en série :

- le 1^{er} tube contient 400mg de tamis moléculaire imprégné de TEA et sert à piéger le dioxyde d'azote,

- le 2^{ème} tube constitué d'un oxydant (800 – 1000 mg de chromate) permet d'oxyder NO en NO₂
- le 3^{ème} tube est identique au 1^{er} tube et contient donc 400 mg de tamis moléculaire imprégné de TEA qui sert à piéger le dioxyde d'azote ainsi formé.

La possibilité d'utiliser les tubes SKC-226-40 ou équivalents est évoquée dans les deux méthodes.

Ces méthodes se basent sur les réactions suivantes (Gold ; 1977):



La formation de NO₂⁻ nécessite un facteur stœchiométrique de 0,5 pour la conversion du NO₂ gazeux en NO₂⁻, cependant les expérimentations montrent que le facteur de 0,5 est uniquement rencontré lorsque les concentrations en NO₂ sont supérieures à 10 ppm (19,1 mg.m⁻³). Lorsque la concentration en NO₂ est inférieure, le facteur de conversion est déterminé expérimentalement et pris comme étant égal à 0,63.

Ainsi il faut prendre en compte ce facteur de conversion concentration-dépendant pour mesurer NO₂ et en déduire NO.

La concentration en NO est donc obtenue à l'aide du ratio molaire NO/NO₂⁻ (0,652) et du facteur de conversion F de 0,63 jusqu'à 19,1 mg.m⁻³ et 0,5 à partir de 19,1 mg.m⁻³.

$$C_{\text{NO}} = \frac{(m_{\text{NO}_2^-} - m_{\text{NO}_2^-/\text{blanc}}) * 0,652}{F * V}$$

Il est à noter qu'une détermination expérimentale du facteur de conversion à des concentrations comprises entre environ 12,5 à 200 ppm (RH = 50%, T = 25°C) soit entre environ 23 et 375 mg.m⁻³ a été réalisée dans le protocole OSHA id 190 : entre 12 et 100 ppm le facteur de conversion moyen est de 0,5 à 200 ppm il est d'environ 0,37.

Le protocole OSHA id 190 spécifie également qu'il est nécessaire de poursuivre les études afin de mieux documenter ce facteur de conversion, notamment pour des concentrations en NO₂ inférieures à 1 ppm.

Les deux protocoles mettant en jeu le même support de prélèvement, les données de validation relatives à ce support de prélèvement disponibles dans un protocole peuvent être transposées à l'autre protocole.

23.3.2.1 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1A ou 1B

Aucune méthode n'a été classée en catégorie 1A ou 1B pour le contrôle de la VLEP-8h.

23.3.2.2 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

Les deux méthodes recensées ont été classées en catégorie 2 pour le suivi de la VLEP-8h.

23.3.2.2.1 *Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant - analyse spectrométrie visible*

La méthode n°1 est décrite dans le protocole NIOSH 6014.

Cette méthode consiste en un prélèvement actif par pompage au travers de trois tubes en série (Cf. ci-dessus). Les tubes sont ensuite désorbés chimiquement par un mélange de triéthanolamine et de butanol puis les ions nitrite NO_2^- ainsi formés sont analysés par spectrométrie d'absorption UV-Visible. Pour la détermination de NO, seul le 3^{ème} tube est analysé.

Le protocole précise que le débit de prélèvement doit être de $0,025 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, et le volume d'air prélevé compris entre 1,5 L et 6 L.

Domaine de validation :

La méthode est validée entre 13,8 et 58,5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour un prélèvement d'air de 1,5 L (correspondant à 1h au débit recommandé), ce qui correspond à un domaine compris entre 5,5 et 234 fois la VLEP-8h proposée.

Limite de détection :

La limite de détection pour la méthode est 1 μg de NO_2^- par échantillon ce qui correspond à 0,69 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ de NO pour un prélèvement de 1,5 L. Le niveau de contamination résiduel de nitrites dans les tubes semble suffisamment stable d'après les données du fabricant SKC pour ne pas interférer sur les limites de détection et de quantification de la méthode.

Limite de quantification :

Le protocole précise que la méthode est applicable de 1,3 à 61 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour un prélèvement de 1,5 L. La limite de quantification de la méthode est donc 1,3 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ de NO pour un prélèvement de 1,5 L (1,95 μg d'échantillon sur le support).

Capacité de piégeage/volume de claquage :

Le protocole NIOSH mentionne que le 2^{ème} tube contenant 1,2 g d'oxydant est suffisant pour oxyder NO en NO_2 pour 1,5 L d'air prélevé dans la gamme de concentration étudiée.

Il n'est pas mentionné d'étude de claquage. Toutefois, compte tenu de la plage de validation, la méthode permet de mesurer sur 1h jusqu'à 23 fois la VLEP-8h, il est possible de piéger 87,75 μg de NO en 1h.

Domaine de mesure accessible :

Compte tenu des données de validation (notamment relatives au claquage), il est possible de prélever au débit recommandé jusqu'à 87,75 μg de NO, ce qui correspond, pour un prélèvement de 8h, à une concentration de 7,3 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 12 L d'air prélevé.

Pour un prélèvement de 12 L d'air (8h), la limite de quantification serait abaissée à 0,16 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Ainsi, pour un prélèvement de 8h au débit recommandé de $0,025 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, le domaine de mesure accessible est de 0,16 à 7,3 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ et couvre donc 0,1 à 2*VLEP-8h.

Spécificité de la méthode :

La méthode de prélèvement permettant d'oxyder le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote et de le différencier du dioxyde d'azote initialement présent en analysant uniquement le 2nd tube, cette méthode permet de mesurer spécifiquement le monoxyde d'azote.

Interférences :

Le protocole NIOSH 6014 précise que tous les composés réagissant avec le réactif colorimétrique peuvent interférer.

Influence des conditions environnementales :

Le protocole NIOSH 6014 ne mentionne pas d'information concernant l'influence des conditions environnementales.

Cependant, le protocole OSHA id 190 qui utilise le même type de système de prélèvement présente des données relatives à l'influence de l'humidité sur le support de prélèvement en atmosphère contrôlée (RH= 30, 50 et 80% et [NO] = 25 ppm) : l'humidité relative ne semble pas avoir d'influence sur la capacité de l'échantillonneur.

Conservation des échantillons – Taux de récupération :

Le protocole NIOSH précise que les échantillons sont stables au moins 7 jours à température ambiante avec un taux de récupération de 99,5% sur le domaine de validation.

Le protocole OSHA mentionne des données quant à la stabilité d'échantillons prélevés en atmosphère contrôlée à 25 ppm et stockés à température ambiante. Les échantillons sont stables au moins 30 jours.

Efficacité de désorption :

Le taux de récupération déterminé lors des essais de conservation est de 99,5%.

Linéarité du détecteur :

La linéarité de réponse du détecteur doit être testée tous les jours sur une gamme allant de 1 à 18 µg pour 10 mL.).

Incertitudes :

L'incertitude a été étudiée pour la gamme 13,8 à 58,5 mg.m⁻³ (prélèvement de 1,5 L). Les valeurs estimées sont (NIOSH 6014) :

- erreur de justesse (bias) = 4,1%,
- fidélité globale pour la méthode (overall precision) = 8,3%
- exactitude (accuracy)= ± 20,4%

Il est à noter que ces valeurs d'incertitudes ne prennent pas en compte l'incertitude liée au facteur de conversion qui est dépendant des concentrations en NO.

Capacité de la méthode pour le suivi de la VLEP-8h :

La méthode fournit des éléments détaillés de validation à travers le protocole étudié. Ces données ont été établies pour une heure de prélèvement, mais dans une gamme de concentrations nettement plus élevées que celle à considérer. La méthode peut donc être adaptée et permettre de mesurer 0,1 à 2* VLEP-8h avec un prélèvement de 8h au débit recommandé, soit un volume de 12 L.

Les interférents sont mentionnés mais l'étude n'est pas détaillée. Les données d'incertitudes sont décrites mais non calculées conformément à la norme NF EN 482 et ne prennent pas en compte l'incertitude liée au facteur de conversion. Ce facteur est dépendant des concentrations en NO et a été déterminé pour des concentrations supérieures à la gamme d'intérêt. La méthode est donc considérée comme indicative et classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h.

23.3.2.2 Méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant - analyse par chromatographie ionique

La méthode n°2 est décrite dans le protocole OSHA id 190. Le support de prélèvement et la solution de désorption sont identiques à ceux mis en œuvre dans la méthode 1.

Les ions nitrites NO_2^- formés sont analysés par chromatographie ionique.

Comme pour le protocole NIOSH 6014, les solutions d'étalonnage sont préparées à partir d'une solution à 100 $\mu\text{g/mL}$ de NO_2^- préparée en dissolvant NaNO_2 dans de l'eau désionisée. La calibration doit s'effectuer chaque jour à partir de solutions diluées permettant d'obtenir une gamme de 0,5 à 50 $\mu\text{g/mL}$ de NO_2^- .

Domaine de validation :

La méthode est validée entre 16,2 et 62,98 mg.m^{-3} pour un prélèvement d'air de 6 L (entre 6,5 et 25 fois la VLEP-8h).

Limite de détection :

La limite de détection pour la méthode est de 0,137 mg.m^{-3} pour un prélèvement de 6 L. Le niveau de contamination résiduel de nitrites dans les tubes semble suffisamment stable d'après les données du fabricant SKC pour ne pas interférer sur les limites de détection et de quantification de la méthode.

Limite de quantification :

La limite de quantification est de 0,39 mg.m^{-3} pour 6 L d'air prélevé.

Capacité de piégeage/volume de claquage :

Le volume de claquage a été étudié dans le protocole OSHA. Aucun claquage n'a été mis en évidence après prélèvement pendant 240 min à 0,025 L.min^{-1} (soit 6 L d'air prélevé) à une concentration de 179 mg.m^{-3} (RH = 30% et T=25°C).

La capacité minimale du support est donc de 1,07 mg de NO.

Domaine de mesure accessible :

Compte tenu des données relatives au claquage, il est possible de prélever au débit recommandé jusqu'à 1,07 mg de NO, ce qui correspond pour un prélèvement de 8 h à une concentration de 89,5 mg.m^{-3} pour 12 L d'air prélevé.

Dans ces conditions (8 h, 12L d'air prélevé) la limite de quantification serait abaissée à 0,2 mg.m^{-3} .

Ainsi, pour un prélèvement de 8 h au débit recommandé de $0,025 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, le domaine de mesure accessible est de 0,2 à $89,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ et couvre donc 0,1 à 2^*VLEP-8h .

Spécificité de la méthode :

La méthode de prélèvement, permettant d'oxyder le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote et de le différencier du dioxyde d'azote initialement présent en analysant uniquement le 2nde tube, permet de mesurer le monoxyde d'azote.

Sélectivité / interférences :

Les sels de chlorure potentiellement présents en grande quantité dans les tamis moléculaires commerciaux peuvent interférer. Il y est donc précisé qu'avant imprégnation avec la TEA il faut nettoyer ces tamis moléculaires avec de l'eau désionisée.

Tous les composés ayant le même temps de rétention que NO_2^- peuvent interférer (les interférences peuvent être minimisées en modifiant la concentration de l'éluant, la colonne et/ou les débits de prélèvement).

Le protocole OSHA id 190 précise que les contaminants anioniques normalement trouvés dans le tamis moléculaire, tels que NO_3^{2-} , SO_4^{2-} et PO_4^{3-} n'interfèrent pas.

Influence des conditions environnementales :

Dans le protocole OSHA ID 190, l'influence de l'humidité sur le support de prélèvement a été testée en atmosphère contrôlée (RH= 30, 50 et 80% et $[\text{NO}] = 25 \text{ ppm}$ soit $\sim 31 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) : l'humidité relative n'a pas d'influence sur la capacité de l'échantillonneur.

Conservation des échantillons Taux de récupération :

La stabilité des échantillons a été évaluée dans des échantillons prélevés en atmosphère contrôlée à environ $31 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ et stockés à température ambiante. Les échantillons sont stables au moins 30 jours avec un taux de récupération supérieur à 95%.

Efficacité de désorption :

Le coefficient de désorption a été déterminé en dopant 18 tubes de TEA-IMS (6 pour chaque niveau testé) à 12,5 ; 25 et 50 ppm (soit 15,6 à $62,4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$). Le taux de recouvrement mesuré est de 107,3%.

Linéarité du détecteur :

La linéarité de réponse du détecteur doit être testée tous les jours sur une gamme allant de 0,5 à $50 \mu\text{g}/\text{mL}$ de NO_2^- (soit 0,9 à $87,8 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$).

Incertitudes :

L'incertitude de mesure a été étudiée avec des prélèvements effectués en atmosphère contrôlée (RH = 50%, Température = 25°C) sur la gamme 16,25 et $62,98 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (prélèvement de 6 L). Les valeurs estimées sont :

- coefficient de variation CVt = 8,2%
- erreur de justesse (bias) = 3,3%,
- erreur globale élargie (overall error) = $\pm 19.7\%$

Il est à noter que ces valeurs d'incertitudes ne prennent pas en compte l'incertitude liée au facteur de conversion qui est dépendant des concentrations en NO.

Capacité de la méthode pour le suivi de la VLEP-8h :

Le protocole OSHA ID 190 fournit des éléments détaillés de validation. La méthode a été validée pour 4 h de prélèvement sur une gamme de concentration supérieure à 2*VLEP-8h. Au vu des limites de quantification et données relatives au claquage, la méthode peut être adaptée et permettre de mesurer 0,1* à 2* VLEP-8h avec un prélèvement de 8h au débit recommandé, soit un volume de 12 L, avec un domaine de validation qui reste supérieur à 2*VLEP-8h.

Les interférents sont mentionnés mais l'étude n'est pas détaillée.

Les données d'incertitudes sont décrites mais non calculées conformément à la norme NF EN 482 et ne prennent pas en compte l'incertitude liée au facteur de conversion. Ce facteur est dépendant des concentrations en NO et a été déterminé pour des concentrations supérieures à la gamme d'intérêt. La méthode est donc considérée comme indicative et classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h.

23.3.2.3 Explicitation de la classification des méthodes en catégorie 3

Aucune méthode n'a été classée en catégorie 3 pour le contrôle de la VLEP-8h.

23.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Aucune méthode de mesure du NO dans l'air intérieur n'a été recensée.

Des campagnes de mesures effectuées dans des écoles respectivement en France et à Hong Kong (Poupard ; 2005 et Lee ; 1999) mettent en évidence des concentrations en monoxyde d'azote dans l'air intérieur atteignant jusqu'à 304 $\mu\text{g.m}^{-3}$ sur une heure et entre 1,9 - 71 $\mu\text{g.m}^{-3}$ sur 2 semaines.

Les mesures dans les deux cas ont été réalisées avec des analyseurs en continu par chimiluminescence.

23.4 Conclusions et recommandations

Deux méthodes de mesure de la concentration en monoxyde d'azote dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées au regard de la VLEP-8h :

- Méthode n°1 : Prélèvement actif sur support imprégné de TEA – désorption solvant - analyse spectrométrie visible.
- Méthode n°2 : Prélèvement actif sur support imprégné de TEA – désorption solvant - analyse chromatographie ionique.

La plupart des exigences de performance sont satisfaites mais les méthodes ont été validées sur des domaines de concentration supérieurs à 2 fois la VLEP-8h.

Ces deux méthodes peuvent être adaptées pour permettre de mesurer 0,1 à 2 fois la VLEP-8h avec un prélèvement de 8h. Les incertitudes de mesure ne sont pas calculées conformément à la norme NF EN 482, les interférents sont mentionnés mais l'étude n'est pas détaillée. De plus les méthodes nécessitent le recours à un facteur de conversion qui varie en fonction des concentrations en NO. Ces deux méthodes ont donc été classées en catégorie 2 pour le suivi la VLEP-8h.

Tout en restant attentif au fait qu'un prélèvement au travers de trois tubes en série est difficile à mettre en œuvre sur le terrain de par la taille et la fragilité du dispositif, le groupe de travail recommande les méthodes indicatives suivantes :

Tableau 174 : Méthodes recommandées pour la mesure du monoxyde d'azote dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocole	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire VLEP-8h
1	Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant - analyse spectrométrie visible	NIOSH 6014	2
2	Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant - analyse chromatographie ionique	OSHA id 190	2

23.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes de mesure : mars 2016 (mise à jour janvier 2017).

Publications

Anses (2016) Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur. Rapport du groupe de travail « Métrologie ». Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

Gold, Avram. 1977. "Stoichiometry of nitrogen dioxide determination in triethanolamine trapping solution." *Analytical Chemistry* 49 (9):1448-1450. doi: 10.1021/ac50017a039.

O. Poupard; P. Blondeau; V. Iordache et F. Allard. 2005. "Statistical analysis of parameters influencing the relationship between outdoor and indoor quality in schools." *Atmospheric Environment* 39; 2071-2080.

S.C. Lee et M. Chang. 1999. "Indoor air quality investigations at five classrooms." *Indoor Air* 9; 134-138.

INRS Fiche toxicologique FT 133 : Oxydes d'azote – édition 2006

http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_133, accédé juin 2016

INERIS- – Émissions accidentelles de substances chimiques dangereuses dans l'atmosphère – Seuils de toxicité aiguë - DRC-08-94398-12846A

(<https://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwj5mp6hIN7UAhWI6xoKHZjBCBsQFggnMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.ineris.fr%2Fsubstanc>)

[es%2Ffr%2Fsubstance%2FgetDocument%2F2646&usq=AFQjCNF9fIYaTqoFubBUWCInovEpOpUzBQ](#), accédé juin 2016)

SCOEL(2014) - Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Nitrogen Monoxide - SCOEL/SUM/89 June 2014 – 14 p.

(https://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKewjtqprkIN7UAhVG1xoKHRlXBMAQFggjMAA&url=http%3A%2F%2Fec.europa.eu%2Fsocial%2FblobServlet%3FdocId%3D12432%26langId%3Den&usq=AFQjCNExqttz_aatAWHCxznJj_6ZmNMnDQ, accede juin 2016)

Protocoles

AFNOR NF EN 482+A1 Novembre 2015 - Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques.

AFNOR NF EN 14211 Octobre 2012 - Air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote par chimiluminescence - Qualité de l'air ambiant.

IRSST 06-a - Contaminants de l'air en milieu de travail : Fiches des substances - Monoxyde d'azote (<http://www.irsst.qc.ca/laboratoires/outils-references/contaminants-air-milieu-travail/substance/i/26>, accédé janvier 2017)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/1994, Method 6014 - NITRIC OXIDE and NITROGEN DIOXIDE(<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6014-1.pdf>, accede janvier 2017)

OSHA Sampling and analytical methods – Method n°ID190 - Nitric Oxide In Workplace Atmospheres - April 1989, Revised May 1991

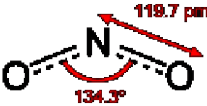
(<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id190/id190.pdf>, accédé janvier 2017)

24 Dioxyde d'azote

24.1 Informations générales

24.1.1 Identification de la substance

Tableau 175 : Identification du dioxyde d'azote

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	Dioxyde d'azote	Fiche toxicologique INRS n°133 édition 2006
Synonymes :	Peroxyde d'azote	
N° CAS :	10102-44-0	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	233-272-6	
Formule brute :	NO ₂	
Formule développée		

24.1.2 Propriétés physico-chimiques





Tableau 176 : Propriétés physico-chimiques du dioxyde d'azote

Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Gaz	Fiche toxicologique INRS n°133 édition 2006
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) :	46,01	
Point d'ébullition (°C) :	21,15	
Point de fusion (°C) :	- 11,2	
Densité vapeur (air=1)	1,448 à 20°C	
Tension de vapeur (Pa) :	96 kPa (20°C)	
Solubilité (g.L ⁻¹) :	47 mL par L d'eau à 25°C réagit avec H ₂ O pour former HNO ₃ et HNO ₂	
Facteurs de conversion	1 ppm = 1,91 mg.m ⁻³ à 20°C et 101,3 kPa 1 ppm = 1,88 mg.m ⁻³ à 25°C et 101,3 kPa	
Principales impuretés	/	

24.1.3 Réglementation

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (ATP01) approuvés par l'Union européenne, cette substance peut provoquer ou aggraver un incendie ; provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves et est mortelle par inhalation.

Tableau 177 : Classification du dioxyde d'azote

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes	Limites de concentration spécifiques, facteur M	Notes
CLP00/ATP01	Press. Gas – Gaz sous pression Ox. Gas 1 - Gaz comburant catégorie 1 Skin Corr. 1B Corrosion/irritation cutanée, catégorie 1B Acute Tox. 2 Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 2	H270 - Peut provoquer ou aggraver un incendie ; comburant H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves H330 - Mortel par inhalation	/	   	STOT SE 3 – Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition unique, catégorie 3 : irritation des voies respiratoires; H335 : peut irriter les voies respiratoires : C ≥ 0,5 %	Note 5

(<https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.030.234> consulté le 03/02/2017)

le

Le règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement Reach :

Le dioxyde d'azote fait partie des substances préenregistrées auprès de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA). La date limite d'enregistrement était fixée au 30 novembre 2010 mais la substance n'a toujours pas été enregistrée à ce jour.

(<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/pre-registered-substances/-/dislist/substance/100.030.234> consulté le 03/02/2017).

24.1.4 Utilisations professionnelles

Le dioxyde d'azote est utilisé pour la réalisation de mélanges étalons servant au contrôle de la pollution atmosphérique et des gaz de combustion. Il est également employé comme agent de nitration, d'oxydation et comme agent comburant, notamment dans les combustibles de fusées. Le dioxyde d'azote peut être employé pour la fabrication de l'acide nitrique (procédé Ostwald).

(Source : INERIS–DRC-08-94398-13333A)

Le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote peuvent se former par combinaison de l'oxygène et de l'azote de l'air lors de phénomènes naturels (orages, éruptions volcaniques).

La principale source d'oxydes d'azote, comme polluants de l'air, provient de la combustion des combustibles fossiles (véhicules à moteur, centrales thermiques, etc.).

En milieu professionnel, de nombreuses opérations peuvent exposer les travailleurs aux oxydes d'azote notamment :

- soudage au gaz et à l'arc électrique ;
- déflagrations d'explosifs ;
- fabrication et utilisation de l'acide nitrique ;
- opérations de nitration ;
- combustion de composés azotés,...
- utilisation de véhicules à moteur

(Source : fiche toxicologique INRS FT133, édition 2006).

24.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

24.2.1 VLEP françaises

La circulaire du 19 juillet 1982 établit les VLEP indicatives non réglementaires suivantes :

- VLEP-8h = non déterminée
- VLCT - 15min = 6 mg.m⁻³ (3 ppm)

24.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 0,96 mg.m⁻³ (0,5 ppm)
- VLCT-15min = 1,91 mg.m⁻³ (1 ppm).

24.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

24.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Le tableau suivant présente les méthodes et les protocoles de mesure associés de la concentration de la substance dans l'air des lieux de travail recensés.

Tableau 178 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du dioxyde d'azote dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocoles
N°	Descriptif	
1	Prélèvement actif par pompage au travers d'un barboteur en verre contenant le réactif d'absorption – Analyse par spectrométrie visible	NF X 43-009 (décembre 1973)
2	Prélèvement actif sur tube imprégné de Triéthanolamine (TEA) – désorption solvant – Analyse spectrométrie visible	NIOSH 6014 (1994)
3	Prélèvement actif sur tube imprégné de Triéthanolamine (TEA) – désorption solvant – Analyse chromatographie ionique	OSHA id 182 (1991)
4	Prélèvement passif sur tube imprégné de Triéthanolamine (TEA) – désorption solvant - Analyse spectrométrie visible	NIOSH 6700 (1998)

Des méthodes permettant la lecture directe de la concentration de NO₂ existent également.

- Détection à pile électrochimique : le protocole IRSST 06-a propose la mise en œuvre de cette méthode, mais ne précise aucune condition opératoire ni donnée de validation, hormis une quantité minimale rapportée. De nombreux détecteurs portables sont disponibles dans le commerce, toutefois les informations disponibles dans les notices d'utilisation ne permettent pas d'appréhender la conformité des performances avec les exigences de la norme NF EN 45544.
- le protocole NF ISO 8761 qui consiste à prélever NO₂ sur un tube contenant de la N,N-diphénylbenzidine puis à connaître la quantité piégée sur le tube par la longueur de la coloration (pour une gamme allant approximativement de 1 à 50 mg.m⁻³).

Ces deux protocoles décrivent des techniques peu précises et peu sensibles et ne seront donc pas décrits plus précisément dans la suite de ce rapport même si ces techniques permettent d'obtenir une indication immédiate de la concentration.

- Analyse par chimiluminescence : Cette méthode, décrite par le protocole NF EN 14211, est la méthode de référence européenne pour la mesure du NO₂ en continu dans l'air ambiant. Cette méthode est basée sur la réaction du monoxyde d'azote avec l'ozone. L'air est introduit dans un convertisseur où le dioxyde d'azote est réduit en monoxyde d'azote, puis est mélangé avec un excédent d'ozone pour la détermination du monoxyde d'azote. La réaction avec l'ozone produit une émission de photons dont l'intensité est proportionnelle à la somme des concentrations en dioxyde et monoxyde d'azote. La quantité de dioxyde d'azote est calculée à partir de la différence entre cette concentration et celle obtenue pour le monoxyde d'azote uniquement (lorsque l'air prélevé n'a pas traversé le convertisseur). Cette méthode permet un suivi en continu des concentrations, cependant le bruit et l'encombrement des analyseurs ne permettent pas d'effectuer des mesures individuelles ou dans la plupart des environnements intérieurs.

La substance relevant du programme de travail VLEP, seules les méthodes air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 24.3.2.

Les principales caractéristiques des méthodes de mesures dans l'air intérieur sont synthétisées dans la partie 24.3.3.

24.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164.

Exigences : Compte tenu des VLEP proposées, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- 0,1 à $2 \times \text{VLEP-8h} = 0,096 - 1,92 \text{ mg.m}^{-3}$ pour le suivi de la VLEP-8h :
- 0,1 à $2 \times \text{VLCT-15min} = 0,19 - 3,82 \text{ mg.m}^{-3}$ pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min
- 0,5 à $2 \times \text{VLCT-15min} = 0,96 - 3,82 \text{ mg.m}^{-3}$ pour le suivi des expositions court-terme :

Le tableau suivant présente le classement des méthodes recensées et évaluées pour l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 179 : Classement des méthodes de mesure du dioxyde d'azote dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocole	Évaluation		
			Contrôle technique réglementaire		Expositions court - terme
			VLEP-8h	VLCT-15min	
1	Prélèvement dans un barboteur contenant le réactif d'absorption – analyse spectrométrie visible	NF X 43-009	3		
2	Prélèvement actif sur tube imprégné de Triéthanolamine (TEA) – désorption solvant – analyse spectrométrie visible	NIOSH 6014	2	3	2
3	Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant – analyse chromatographie ionique	OSHA id 182	2	3	2
4	Prélèvement passif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant - analyse spectrométrie visible	NIOSH 6700	3		

Les méthodes 2 et 3 mettent en œuvre le même support de prélèvement et solvant de désorption mais diffèrent par la technique analytique.

Les deux graphiques ci-dessous présente le domaine pour lesquelles les différentes méthodes ont été testées, ainsi que leur limite de quantification au regard de la VLEP-8h et de la VLCT-15min établies dans la directive européenne 2017/164.

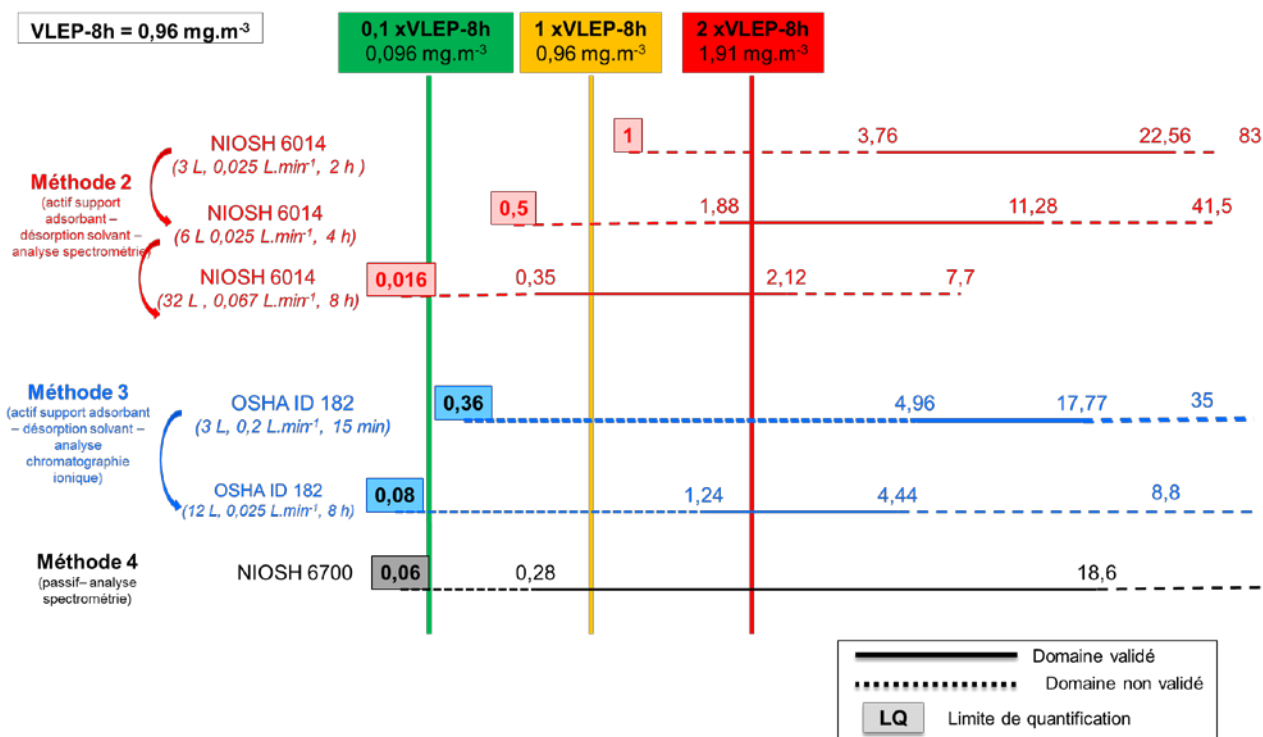


Figure 45 : Dioxyde d’azote - Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h établie dans la directive européenne 2017/164

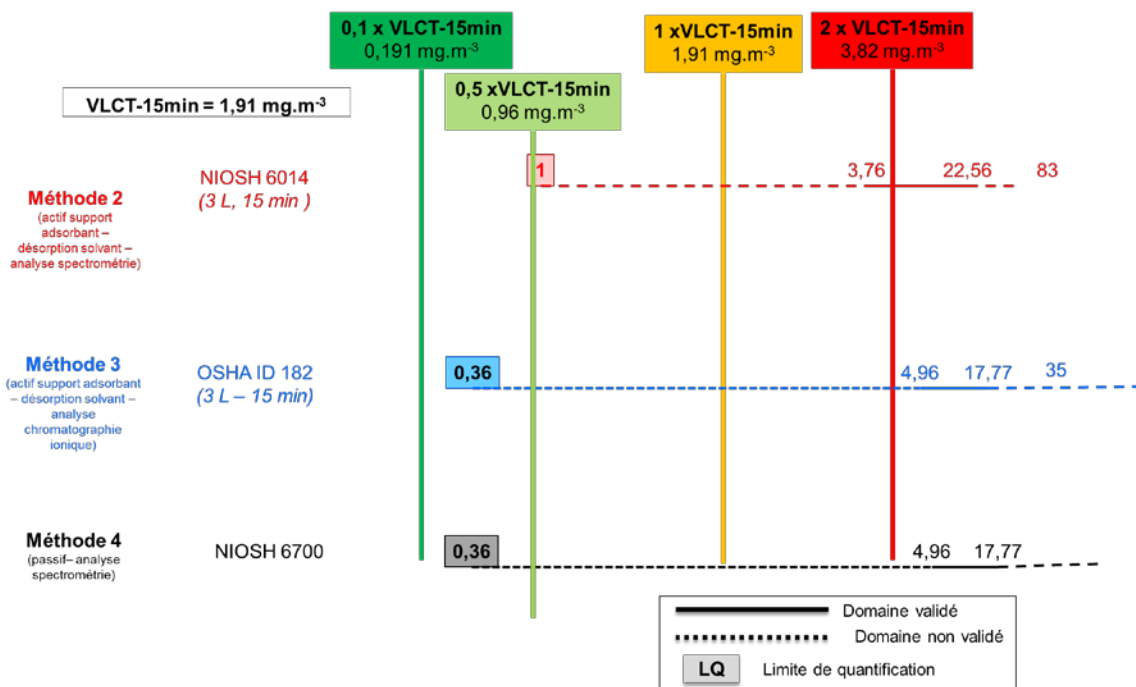


Figure 46 : Dioxyde d’azote - Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min établie dans la directive européenne 2017/164

24.3.2.1 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1A ou 1B

Aucune méthode n'a été classée en catégorie 1A ou 1B pour le contrôle de la VLEP-8h.

24.3.2.2 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

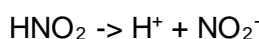
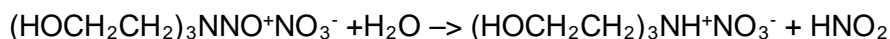
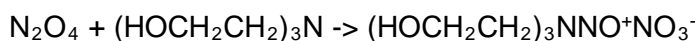
Les méthodes n°2 et n°3 ont été classées en catégorie 2 pour le contrôle de la VLEP-8h et pour le suivi des expositions court-terme, mais en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min.

Remarque préalable relative au prélèvement :

Les méthodes n°2 et 3, décrites respectivement par les protocoles NIOSH 6014 et OSHA id 182, mettent en œuvre le même support de prélèvement constitué d'un tube unique si la mesure concerne uniquement le dioxyde d'azote et de trois tubes en série si la mesure concerne à la fois le dioxyde et le monoxyde d'azote:

- le 1^{er} tube contient 400 mg de tamis moléculaire imprégné de TEA et sert à piéger le dioxyde d'azote,
- le 2^{ème} tube constitué d'un oxydant (800 – 1000 mg de chromate) permet d'oxyder NO en NO₂
- le 3^{ème} tube est identique au 1^{er} tube et contient donc 400 mg de tamis moléculaire imprégné de TEA qui sert à piéger le dioxyde d'azote ainsi formé.

Ces méthodes se basent sur les réactions suivantes (Gold ; 1977):



La formation de NO₂⁻ nécessite un facteur stœchiométrique de 0,5 pour la conversion du NO₂ gazeux en NO₂⁻, cependant les expérimentations montrent le facteur de 0,5 est uniquement rencontré lorsque les concentrations en NO₂ sont supérieures à 10 ppm (19,1 mg.m⁻³). Lorsque la concentration en NO₂ est inférieure le facteur de conversion a été déterminé expérimentalement et est pris comme étant égal à 0,63.

Ainsi il faut prendre en compte ce facteur de conversion concentration-dépendant pour mesurer NO₂.

La concentration en NO₂ est donc obtenue à l'aide du facteur de conversion F de 0,63 jusqu'à 19,1 mg.m⁻³ et 0,5 à partir de 19,1 mg.m⁻³.

$$C_{\text{NO}_2} = \frac{(m_{\text{NO}_2^-} - m_{\text{NO}_2^-/\text{blanc}})}{F * V}$$

Les deux protocoles mettant en jeu le même support de prélèvement, les données de validation relatives à ce support de prélèvement disponibles dans un protocole peuvent être transposées à l'autre protocole.

Il est à noter qu'une détermination expérimentale du facteur de conversion à des concentrations comprises entre environ 12,5 et 200 ppm (RH = 50 %, T = 25°C), soit entre environ 23 et 375 mg.m⁻³, a été réalisée dans le protocole OSHA id 182 : entre 12 et 100 ppm le facteur de conversion moyen est de 0,5, à 200 ppm il est d'environ 0,37. Le protocole OSHA id 190 détaillant plus spécifiquement cette étude du facteur de conversion, spécifie également qu'il est nécessaire de poursuivre les études afin de mieux documenter ce facteur de conversion, notamment pour des concentrations en NO₂ inférieures à 1 ppm.

24.3.2.2.1 Méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant – analyse par spectrométrie visible

La méthode n°2 est décrite dans le protocole NIOSH 6014.

Cette méthode consiste en un prélèvement actif par pompage au travers de trois tubes en série (Cf. ci-dessus). Les tubes sont ensuite désorbés chimiquement par un mélange de triéthanolamine et de butanol puis les ions nitrite NO₂⁻ ainsi formés sont analysés par spectrométrie d'absorption UV-Visible. Pour la détermination de NO₂, seul le 1^{er} tube est analysé.

Le protocole précise que le débit de prélèvement doit être compris entre 0,025 et 0,2 L.min⁻¹, et le volume d'air prélevé compris entre 1,5 L et 6 L.

Domaine de validation :

La méthode est validée entre 2 et 12 ppm pour un prélèvement d'air de 3 L soit entre 3,82 et 22,92 mg.m⁻³ pour 3 L, ce qui correspond à :

- 4 à 24 fois la VLEP-8h proposée pour un prélèvement de 3 L d'air (soit 120 min au débit minimal recommandé de 0,025 L.min⁻¹)
- 2 à 12 fois la VLCT-15min proposée pour un prélèvement de 3 L d'air (soit 15 min au débit maximal recommandé de 0,2 L.min⁻¹)

Limite de détection :

La limite de détection pour la méthode est de 1 µg de NO₂⁻ par échantillon ce qui correspond à 0,333 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 3 L. Le niveau de contamination résiduel de nitrites dans les tubes semble suffisamment stable d'après les données du fabricant SKC pour ne pas interférer sur les limites de détection et de quantification de la méthode.

Limite de quantification :

Le protocole précise que la méthode est applicable de 0,5 à 25 ppm soit de 0,96 à 47,75 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 3 L. La limite de quantification de la méthode est donc 0,96 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé.

Capacité de piégeage/volume de claquage :

Le volume de claquage a été étudié dans le protocole NIOSH pour une concentration de 11,59 ppm soit 22,14 mg.m⁻³ prélevée à 0,064 L.min⁻¹ pendant 60 et 180 min (RH = 84%). Un perçage de 1 % a été mesuré après 60 min et 2,4 % après 180 min.

Il est donc possible de piéger au moins 0,255 mg de NO₂.

Domaine de mesure accessible :

Pour la VLEP-8h :

Compte tenu de la limite de quantification, pour pouvoir atteindre le dixième de la VLEP-8h (soit $0,096 \text{ mg.m}^{-3}$), il faudrait pouvoir prélever 32 L d'air, ce qui pour un prélèvement de 8 h implique la mise en œuvre d'un débit de $0,067 \text{ mL.min}^{-1}$. Cette valeur de débit est comprise dans la gamme de débit recommandé.

Dans ces conditions (32 L d'air prélevé pendant 8 h), et compte tenu des données relatives au claquage, le domaine de mesure accessible serait de 0,09 à $7,97 \text{ mg.m}^{-3}$, ce qui correspond à 0,1 à 8 fois la VLEP-8h.

Pour la VLCT-15min :

Pour un prélèvement de 15 min au débit le plus élevé recommandé, à savoir $0,2 \text{ L.min}^{-1}$ (soit un volume d'air de 3 L), le domaine de mesure accessible couvre $0,96$ à 85 mg.m^{-3} , soit 0,5 à 44 fois la VLCT-15min recommandée.

Spécificité de la méthode :

La méthode permet de mesurer spécifiquement le dioxyde d'azote et pas le monoxyde d'azote.

Sélectivité / interférences :

Le protocole NIOSH précise que tous les composés réagissant avec le réactif colorimétrique peuvent interférer.

Influence des conditions environnementales :

La méthode a été évaluée à haute humidité relative (84 %) pour une concentration en NO_2 de $22,14 \text{ mg.m}^{-3}$ et un volume de prélèvement de 3,9 L (protocole NIOSH). L'humidité relative ne semble pas avoir d'influence sur la capacité de l'échantillonneur.

Conservation des échantillons / taux de récupération :

Le protocole NIOSH précise que les échantillons sont stables au moins 7 jours à 25°C .

Efficacité de désorption :

Le protocole NIOSH ne mentionne pas de taux de récupération.

Toutefois, le protocole OSHA id 182 qui utilise un système de prélèvement identique mentionne que le coefficient de désorption a été déterminé en dopant 20 tubes TEA-IMS à l'aide d'un banc de génération d'atmosphère ($\text{RH} = 50 \%$ et $T = 25^\circ\text{C}$) correspondants approximativement à des concentrations de 2,5, 5 et 10 ppm (soit 4,7 ; 9,4 et $18,8 \text{ mg.m}^{-3}$). Le taux de recouvrement mesuré est de 106 %.

Linéarité du détecteur :

La linéarité de réponse du détecteur est dans le cas du protocole NIOSH testée tous les jours sur une gamme allant de 0,1 à $1,8 \mu\text{g/mL}$ de NO_2^- .

Incertitudes :

Dans le protocole NIOSH l'incertitude a été étudiée pour la gamme 3,82 à $22,92 \text{ mg.m}^{-3}$ (prélèvement de 3 L). Les valeurs estimées sont :

- erreur de justesse (bias) = -2 %,
- fidélité globale pour la méthode (overall precision) 6,3%.
- exactitude (accuracy) = $\pm 14,6 \%$

Il est à noter que par la gamme de concentration étudiée l'incertitude liée au facteur de conversion (qui est dépendant des concentrations en NO_2) est prise en compte.

Capacité de la méthode pour le suivi de la VLEP-8h :

La méthode fournit des éléments détaillés de validation à travers le protocole étudié.

La méthode a été validée pour 2 h de prélèvement sur une gamme de concentration supérieure à 2 fois la VLEP-8h. Au vu des limites de quantification et données relatives au claquage, la méthode peut être adaptée et permettre de mesurer 0,1* à 2* VLEP-8h avec prélèvement de 8h et un volume de 32 L.

Par ailleurs, les interférents sont mentionnés, mais l'étude n'est pas détaillée, et les données d'incertitude élargie sont disponibles mais non calculées conformément à la norme NF EN 482.

Du fait de la nécessité d'utiliser un facteur de conversion dépendant des concentrations en NO_2 , et déterminé expérimentalement pour des concentrations supérieures à la gamme de concentrations d'intérêt, la méthode est considérée comme indicative est classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Capacité de la méthode pour le suivi de la VLCT-15min :

Du fait du facteur de conversion évoqué plus haut, et compte tenu du fait que la méthode permette de mesurer 0,5 à 2*VLCT-15min mais ne permette pas d'atteindre le dixième de la VLCT-15min, la méthode est également classée en catégorie 2 pour le suivi des expositions court-terme, mais en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min.

24.3.2.2 Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant - analyse par chromatographie ionique

La méthode n°3 est décrite dans le protocole OSHA id 182.

Cette méthode permettant de prélever et analyser NO et NO_2 consiste en un prélèvement actif par pompage au travers de trois tubes en série ou un seul tube contenant les trois phases (Cf. ci-dessus). Les tubes sont ensuite désorbés chimiquement par un mélange de triéthanolamine et de butanol puis les ions nitrite NO_2^- ainsi formés sont analysés par chromatographie ionique.

Il est précisé que s'il s'agit d'analyser uniquement NO_2 , un simple tube de tamis moléculaire imprégné de TEA peut être utilisé.

Le protocole OSHA précise que le débit de prélèvement doit être de $0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et le volume d'air prélevé de 3 L (soit un prélèvement de 15 min).

L'extraction est réalisée à l'aide d'une solution préparée en diluant dans 1 L, 15 g de triéthanolamine (TEA) dans 500 mL d'eau désionisée et 0,5 mL de butanol.

Les solutions d'étalonnage sont préparées à partir d'une solution à $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de NO_2^- préparée en dissolvant NaNO_2 dans de l'eau désionisée. La calibration doit s'effectuer chaque jour à partir de solutions diluées permettant d'obtenir une gamme 0,5 à $20 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de NO_2^- .

Domaine de validation :

La méthode est validée entre 4,96 et 17,77 mg.m⁻³ pour un prélèvement d'air de 3 L

Soit :

- 5,1 à 18,5 fois la VLEP-8h proposée pour un prélèvement de 3 L d'air
- 2,6 à 9,3 fois la VLCT-15min proposée pour un prélèvement de 3 L d'air

Limite de détection :

La limite de détection pour la méthode est de 0,13 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 3 L dans le protocole OSHA. Le niveau de contamination résiduel de nitrites dans tubes semble suffisamment stable d'après les données du fabricant SKC pour ne pas interférer sur les limites de détection et de quantification de la méthode.

Limite de quantification :

Le protocole précise que la limite de quantification de la méthode est de 0,36 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 3 L.

Capacité de piégeage/volume de claquage :

Le volume de claquage a été étudié dans le protocole OSHA. Aucun claquage n'a été mis en évidence après prélèvement pendant 15 min à 0,2 L.min⁻¹ (soit 3 L d'air prélevé) à une concentration d'environ 35 mg.m⁻³ (RH = 30% et T = 25°C).

La capacité minimale du support est donc de 105 µg de NO₂.

Domaine de mesure accessible :

Pour la VLEP-8h :

La capacité minimale du support dépassant 2 fois la VLEP-8h, il est possible d'augmenter le volume d'air prélevé.

Compte tenu de la limite de quantification, pour pouvoir atteindre le dixième de la VLEP-8h (soit 0,096 mg.m⁻³), il faudrait pouvoir prélever 12 L d'air, ce qui pour un prélèvement de 8 h implique la mise en œuvre d'un débit de 0,025 mL.min⁻¹. Cette valeur de débit correspond au débit recommandé pour la mesure conjointe de NO et NO₂.

Dans ces conditions (12 L d'air prélevé pendant 8h), et compte tenu des données relatives au claquage, le domaine de mesure accessible serait de 0,09 à 8,75 mg.m⁻³, ce qui correspond à 0,1 à 9 fois la VLEP-8h.

Pour la VLCT-15min :

Pour un prélèvement de 15 min au débit recommandé, à savoir 0,2 L.min⁻¹ (soit un volume d'air de 3 L), le domaine de mesure accessible couvre 0,36 à 35 mg.m⁻³, soit 0,19 à 18 fois la VLCT-15min recommandée.

Spécificité de la méthode :

La méthode permet de mesurer spécifiquement le dioxyde d'azote.

Sélectivité / interférences :

Les chlorures en grande quantité, supérieure à 4 µg.mL⁻¹, peuvent interférer. Le protocole OSHA indique qu'ils sont potentiellement présents en grande quantité dans les tamis moléculaires

commerciaux et précise, qu'avant imprégnation avec la TEA, le tamis doit être nettoyé avec de l'eau désionisée.

De plus, de par la méthode d'analyse du protocole OSHA tous composés ayant le même temps de rétention que NO_2^- peuvent interférer (les interférences peuvent être minimisées en modifiant la concentration de l'éluant, la colonne et/ou les débits de prélèvement) et les contaminants anioniques normalement trouvés dans le tamis moléculaire, tels que NO_3^{2-} , SO_4^{2-} et PO_4^{3-} n'interfèrent pas.

Influence des conditions environnementales :

La méthode a été évaluée en réalisant des prélèvements d'atmosphère générée à RH = 30, 50 et 80 % et T = 25°C avec des concentrations en NO_2 d'environ 5,4 mg.m^{-3}

L'humidité relative ne semble pas avoir d'influence sur la capacité de l'échantillonneur.

Conservation des échantillons / taux de récupération :

Les essais de conservation montrent que les échantillons sont stables 29 jours à 20-25°C.

Efficacité de désorption :

Le protocole OSHA id 182 identique mentionne que le coefficient de désorption a été déterminé en dopant 20 tubes TEA-IMS à des concentrations en NO_2 d'environ 2,5, 5 et 10 ppm (soit 4,7 ; 9,4 et 18,8 mg.m^{-3}). L'efficacité de désorption moyenne déterminée est de 106 %.

Linéarité du détecteur :

La linéarité de réponse du détecteur est testée tous les jours sur une gamme allant de 1 à 20 $\mu\text{g/mL}$ de NO_2^- .

Incertitudes :

L'incertitude a été étudiée pour la gamme 4,96 et 17,77 mg.m^{-3} (prélèvement de 3 L). Les valeurs estimées sont :

- Coefficient de variation CVt = 3,4 %
- erreur de justesse (bias) = 0,13 %,
- overall error \pm 19,8 %

Il est à noter que par la gamme de concentration étudiée l'incertitude liée au facteur de conversion (qui est dépendant des concentrations en NO_2) n'est pas prise en compte.

Capacité de la méthode pour le suivi de la VLEP-8h :

Le protocole OSHA ID 182 fournit des éléments détaillés de validation. La méthode a été validée pour 15 min de prélèvement sur une gamme de concentration supérieure à 2*VLEP-8h. Au vu des limites de quantification et données relatives au claquage, la méthode peut être adaptée et permettre de mesurer 0,1* à 2* VLEP-8h avec un prélèvement de 8h au débit de 0,025 mL.min^{-1} , soit un volume de 12 L.

Les données d'incertitudes sont décrites mais non calculées conformément à la norme NF EN 482.

Du fait de la nécessité d'utiliser un facteur de conversion dépendant des concentrations en NO₂, et déterminé expérimentalement pour des concentrations supérieures à la gamme de concentrations d'intérêt, la méthode est considérée comme indicative et classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h.

Capacité de la méthode pour le suivi de la VLCT-15min :

La méthode permet de mesurer 0,19 à 2*VLCT-15min mais ne permet pas d'atteindre le dixième de la VLCT-15min. De ce fait, la méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min.

La méthode est classée en catégorie 2 pour le suivi des expositions court-terme, car les données d'incertitudes ne prennent pas en compte l'incertitude liée au facteur de conversion évoqué plus haut.

24.3.2.3 Explicitation de la classification des méthodes en catégorie 3

Deux méthodes ont été classées en catégorie 3 pour le contrôle de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que le suivi des expositions court terme :

- Méthode n°1 : Prélèvement dans un barboteur contenant le réactif d'absorption – analyse spectrométrie visible
- Méthode n°4 : Prélèvement passif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant - analyse spectrométrie visible

24.3.2.3.1 Méthode n°1 : Prélèvement dans un barboteur contenant le réactif d'absorption – analyse spectrométrie visible

La méthode n°1, décrite par le protocole NF X 43-009, consiste à effectuer un prélèvement actif par pompage au travers d'un barboteur en verre contenant le réactif d'absorption puis à effectuer une analyse par spectrométrie visible.

Cette norme de l'AFNOR date de 1973 et est basée sur la méthode de Griess-Saltzman. Il est précisé dans son avant-propos que cette méthode présente par rapport à d'autres méthodes un manque de précision et de fiabilité certain.

Les incertitudes ne sont pas mentionnées, de même qu'aucune information relative à la capacité de piégeage n'est disponible.

De ce fait, la méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que le suivi des expositions court terme.

24.3.2.3.2 Méthode n°4 : Prélèvement passif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant - analyse spectrométrie visible

La méthode n°4, décrite dans le protocole NIOSH 6700, consiste en un prélèvement passif sur tube à diffusion de type Palmes contenant 3 grilles traitées à la triéthanolamine. Les tubes sont ensuite désorbés chimiquement puis les ions NO₂⁻ ainsi formés sont analysés par spectrométrie.

Le protocole NIOSH précise que le temps de prélèvement doit être estimé de façon à ce que la quantité de NO₂ collectée soit comprise entre 1,2 et 80 ppm-h (0,13 et 8,5 µg NO₂).

Pour un prélèvement de 8 h la quantité de NO₂ collectée doit donc être comprise entre 0,15-10 ppm (0,28-18,8 mg.m⁻³).

La désorption est ensuite réalisée en ajoutant une solution colorimétrique (solution préparée à partir de sulfanilamide, H₃PO₄ et solution N(Naphtyl)éthylène diamine (NEDA)) directement dans le préleveur et en agitant celui-ci.

L'étalonnage est préparé quotidiennement avec des solutions de NO₂⁻ sur la gamme 0-1,84 µg de NO₂⁻.

Domaine de validation – débit de diffusion :

La méthode est validée entre : 1,2 et 80 ppm-h (0,13 et 8,5 µg de NO₂ par échantillon).

Pour un prélèvement de 8 h la quantité de NO₂ collectée doit donc être comprise entre 0,15 et 10 ppm (0,28 et 18,8 mg.m⁻³) soit entre 0,29 et 19,6 fois la VLEP-8h.

Pour un prélèvement de 15 min la quantité de NO₂ collectée doit donc être comprise entre 4,8 et 320 ppm (9 et 600 mg.m⁻³) soit entre 4,7 et 314 fois la VLCT-15min.

Le débit de diffusion déterminé d'après les données de validation est de 0,95 mL.min⁻¹ :

- 0,13 µg correspondant à 1,2 ppm-h soit à 2,256 mg.m⁻³-h, le débit d'échantillonnage est de 0,0576 L.h⁻¹, soit 0,96 mL.min⁻¹
- 8,5 µg correspondant à 80 ppm-h soit à 144 mg.m⁻³-h, le débit d'échantillonnage est de 0,0565 L.h⁻¹, soit 0,94 mL.min⁻¹

Limite de détection :

La limite de détection pour la méthode est estimée à 0,01 µg de NO₂ par échantillon. Aucune donnée sur le niveau de contamination résiduel de nitrites dans les tubes n'est disponible pour évaluer ses conséquences sur les limites de détection et de quantification de la méthode.

Limite de quantification :

Le protocole précise que la méthode est applicable de 1,2 à 80 ppm-h, la limite de quantification de la méthode est donc 0,03 µg de NO₂ par échantillon.

Pour une mesure de 8h, soit un volume d'air prélevé de 0,456 L au débit de 0,95 mL.min⁻¹, la limite de quantification est de 0,07 mg.m⁻³.

Pour une mesure de 15min, soit un volume d'air prélevé de 0,01425 L au débit de 0,95 mL.min⁻¹, la limite de quantification est de 2,1 mg.m⁻³.

Capacité de piégeage/volume de claquage :

La méthode ayant été étudiée sur la gamme 1,2-80 ppm.h équivalente à une gamme allant de 0,13 à 8,5 µg de NO₂ par échantillon, la capacité minimale du support est de 8,5 µg de NO₂.

Domaine de mesure accessible :

Pour la VLEP-8h :

Compte tenu du domaine de validation et de la limite de quantification, pour un prélèvement de 8 h la quantité de NO₂ collectée doit donc être comprise entre 0,03 et 8,5 µg de NO₂ par échantillon (0,067-18,6 mg.m⁻³) soit entre 0,06 et 19 fois la VLEP-8h.

Pour la VLCT-15min :

Pour un prélèvement de 15 min le domaine de mesure accessible couvre 2,1 à 604 mg.m⁻³, soit 1,1 à 316 fois la VLCT-15min recommandée.

Efficacité de désorption :

Les résultats obtenus avec cette méthode ont été comparés en laboratoire à ceux obtenus avec une méthode de référence sur la gamme 2,44 à 148,5 mg.m⁻³-h (94 ± 4%) et lors d'une campagne terrain sur la gamme 22,6 à 35,7 mg.m⁻³-h (109 ± 9%).

Données de validation du débit de diffusion :

Le débit d'échantillonnage mentionné dans le protocole NIOSH 6700 est issu de calculs prenant en compte la longueur et la surface transversale moyenne du tube (Palmer ; 1976).

Les résultats obtenus ont cependant été comparés avec la méthode de référence sur la gamme 2,44 à 148,5 mg.m⁻³-h (94 ± 4%).

Données de stabilité du débit de diffusion :

Le protocole précise que sur une période de prélèvement courte et une concentration non constante les concentrations mesurées sont moins certaines.

Spécificité de la méthode :

La méthode permet de mesurer spécifiquement le dioxyde d'azote.

Sélectivité / interférences :

Le protocole indique que dans les milieux poussiéreux les particules peuvent se déposer à la surface de l'échantillonneur. La re-suspension de la poussière peut produire un biais positif lors de la lecture spectrophotométrique.

Influence des conditions environnementales :

L'efficacité de piégeage est dépendante de la pression. En effet, à faible pression l'efficacité est plus faible (-7 % à 5500 m d'altitude).

Conservation des échantillons :

Le protocole NIOSH précise que les prélèvements doivent être réalisés dans le mois suivant la préparation du dispositif d'échantillonnage et l'analyse dans le mois suivant le prélèvement.

Linéarité du détecteur :

Une réponse linéaire du détecteur jusqu'à 1,84 µg de NO₂⁻ peut être obtenue lorsque l'on trace l'absorbance en fonction de la concentration de NO₂⁻.

Si la quantité de NO₂⁻ mesurée excède la gamme de calibration, diluer l'échantillon avec la solution de désorption/coloration.

Incertitudes :

L'incertitude a été étudiée pour la gamme 1,2 à 80 ppm-h.

Les valeurs estimées sont :

- erreur de justesse (bias) = -6.8 %,
- fidélité globale pour la méthode (overall precision) = 6%.
- exactitude (accuracy)= ± 16 %

Il est à noter que le protocole précise qu'il est supposé que NO₂ est totalement converti en NO₂⁻ de par la faible quantité collectée.

Capacité de la méthode pour le suivi de la VLEP-8h :

La méthode fournit des éléments détaillés de validation à travers le protocole étudié et permet de mesurer des gammes de concentration entre 0,1 et 2 VLEP-8h.

Les données d'incertitudes sont décrites mais non calculées conformément à la norme NF EN 482, le débit d'échantillonnage est issu de calcul et il est spécifié que sur une période de prélèvement courte et une concentration non constante les concentrations mesurées sont moins certaines.

Cette méthode est donc classée en catégorie 3 pour le suivi de la VLEP-8h.

Capacité de la méthode pour le suivi de la VLCT-15min :

La méthode fournit des éléments détaillés de validation à travers le protocole étudié mais ne permet pas de mesurer la valeur de la VLCT-15min.

Cette méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15min ainsi que le suivi des expositions court terme.

Il est à noter que les paramètres décrits dans la méthode NIOSH correspondent à ceux obtenus avec les tubes de Palmes qui sont les premiers échantillonneurs passifs pour le NO₂ (Palmer *et al.*, 1976). D'autres échantillonneurs de géométrie parfois différente (radiale, badge...) ayant des performances différentes ont depuis été testés en chambre d'exposition par le LCSQA et l'Ecole des Mines de Douai (EMD) (LCSQA, 2000) et un comparatif des différents échantillonneurs a notamment été réalisé par un groupe de travail européen (JRC, 2009).

Une des principales différences entre les échantillonneurs est leur géométrie. Ceux-ci peuvent être à diffusion axiale, radiale ou sous forme de badges.

Le prélèvement par diffusion repose sur des débits d'échantillonnage qui peuvent être influencés par les paramètres environnementaux et notamment la vitesse de l'air. En fonction de leur géométrie, des mouvements d'air trop faibles à la surface de l'échantillonneur peuvent conduire à une sous-estimation des concentrations mesurées d'autant plus importante que la superficie de la section du préleveur est large et sa colonne d'air courte (badges) (NF EN 13528-3).

Tableau 180 : Échantillonneurs par diffusion passive de NO₂ commercialisés (source Anses 2013)

Description de l'échantillonneur		Adsorbant	Analyse	Durée	Débit (cm ³ .min ⁻¹)	Limite de détection (µg.m ⁻³)	Domaine de validation (µg.m ⁻³)	Incertitudes	Remarques
Tubes à diffusion axiale	Gradko (1)	TEA	Spectro photométrie	2 à 4 semaines	1,2	1,6-2,7	1,9 à 1900	<30 %	Données de validation du fabricant, vérifiées expérimentalement
	Passam (2)	TEA		2 à 4 semaines	15,5	0,64	1 à 200	28,80%	Données de validation du fabricant, vérifiées expérimentalement
				8 à 24h	0,85	2 à 5	5 à 240	23,40%	
Tubes à diffusion Radiale Radiello (3)		TEA		8h à 7 jours	75	1,9	1,9 à 940	11,90%	Données de validation du fabricant
Badges	Ogawa (4)	TEA		24h à 1 mois	12,1	4,3 (24h)	4,3 à 4700 (24h)	NR	Données de validation du fabricant, vérifiées expérimentalement
	IVL (5)	K ⁺ NaAsO ₂				0,6 (1 mois)	0,6 à 6800 (1 mois)	NR	
				1 mois	29	0,09	0,09 à 400	NR	Données de validation du fabricant

(1) <http://www.gradko.com/environmental/products/no2-and-nitrogen-oxides-diffusion-tubes.shtml> - Le tube Gradko est une dénomination commerciale du tube de Palmes.

(2) <http://www.passam.ch/wp/nitrogen-dioxide/>

(3) http://www.radiello.com/english/no2_en.htm

(4) <http://ogawausa.com/wp-content/uploads/2014/04/prono-noxno2so206.pdf>

(5) <http://www.diffusivesamplinq.ivl.se/oursamplers.4.75d7780712240e747ea80004619.html>

24.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Les méthodes de prélèvement et de mesure du NO₂ dans l'air intérieur ont déjà été étudiées dans le cadre de travaux d'expertise de l'Anses (Anses; 2013).

Dans le cadre de cette expertise les méthodes de mesure du NO₂ dans l'air intérieur ont été recensées puis évaluées sur la base des critères et exigences de la norme NF EN 482 (exception faite pour l'étendue minimale de mesurage établie entre 0,1 à 2 fois la valeur).

Concernant la comparaison à la valeur guide court terme (200 µg.m⁻³ sur 1 heure) la méthode par chimiluminescence sera la plus précise mais pour des raisons de mise en œuvre (encombrement, bruit ...), le prélèvement actif par pompage sur support imprégné est à privilégier (NF X 43-015; NF X43-009).

Concernant la VGAI long terme (valeur proposée de 20 µg.m⁻³ sur 1 an), La méthode de mesure par prélèvement par diffusion passive mise en œuvre sur une durée minimale de 7 jours est préconisée.

24.4 Conclusions et recommandations

Quatre méthodes de mesure de la concentration en dioxyde d'azote dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées au regard de la VLEP-8h et la VLCT-15min :

- Méthode n°1 : Prélèvement actif par pompage au travers d'un barboteur en verre contenant le réactif d'absorption puis à effectuer une analyse par spectrométrie visible.
- Méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant - analyse spectrométrie visible
- Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant - analyse chromatographie ionique
- Méthode n°4 : Prélèvement passif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant - analyse spectrométrie visible

La méthode n°1 a été classée en catégorie 3 pour la comparaison à la VLEP-8h et la VLCT-15min de par l'absence de données d'incertitudes, et d'information relative à la capacité de piégeage.

Les méthodes n°2 et 3 ont été classées en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h. En effet ces deux méthodes peuvent être adaptées pour mesurer 0,1* à 2* VLEP-8h avec un prélèvement de 8h, et la plupart des exigences de la norme NF EN 482 sont satisfaites. Toutefois, la méthode nécessite d'utiliser un facteur de conversion dépendant des concentrations en NO₂ et déterminé expérimentalement pour des concentrations supérieures à la gamme de concentrations d'intérêt. Pour ces mêmes raisons ces méthodes sont également classées en catégorie 2 pour le suivi des expositions court-terme mais en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min car elles ne permettent pas d'atteindre le dixième de la VLCT-15min.

La méthode n° 4 a été classée en catégorie 3 pour le contrôle de la VLEP-8h car elle répond aux exigences essentielles de la norme NF EN 482 et permet de mesurer 0,1 à 2* VLEP-8h mais le débit d'échantillonnage est issu de calcul d'après le protocole NIOSH 6700. Depuis, des déterminations expérimentales du débit de diffusion ont été établies sur différents supports passifs mais dans des conditions de durées d'exposition et de concentration compatibles avec l'évaluation de l'exposition professionnelle. Cette méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle

technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme, car la limite de quantification est supérieure à la VLCT-15min.

Le groupe de travail recommande donc les méthodes indicatives suivantes :

Tableau 181 : Méthodes recommandées pour la mesure du dioxyde d'azote dans l'air des lieux de travail

	Méthode	Protocole	Évaluation		
			VLEP-8h	VLCT-15min	Exposition court -terme
2	Prélèvement actif sur tube imprégné de Triéthanolamine (TEA) – désorption solvant – analyse spectrométrie visible	NIOSH 6014	2	3	2
3	Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant – analyse chromatographie ionique	OSHA id 182	2	3	2

24.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes : mars 2016 (mise à jour janvier 2017).

Publications

Anses (2016) Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur. Rapport du groupe de travail « Métrologie ». Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

Anses (2013) – Proposition de valeurs guides de qualité de l'air intérieur. Dioxyde d'azote - Avis de l'Anses. Rapport d'expertise collective. Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

Gold, Avram. 1977. "Stoichiometry of nitrogen dioxide determination in triethanolamine trapping solution." *Analytical Chemistry* 49 (9):1448-1450. doi: 10.1021/ac50017a039.

Joint research Centre (JRC) (2009). Review of the application of diffuse samplers in the European Union

INRS Fiche toxicologique FT 133 : Oxydes d'azote – édition 2006

http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_133, accédé juin 2016

INERIS- – Émissions accidentelles de substances chimiques dangereuses dans l'atmosphère – Seuils de toxicité aiguë – Dioxyde d'azote - DRC-08- -08-94398-13333A (<http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2638>, accédé juin 2016)

Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air (LCSQA) – École des Mines de Douai (EMD) (2000). Étude des performances en chambre d'exposition des tubes à diffusion NO₂. 26p
LCSQA (Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air). 2007. Évaluation de la réponse des analyseurs de NO₂ en situation de proximité

Palmes 1976, *Personal sampler for nitrogen dioxide* Am Ind Hyg Assoc J37 :570-577

Protocoles de mesure

AFNOR NF EN 45544 : 2005 - Atmosphères des lieux de travail - Appareillage électrique utilisé pour la détection directe des vapeurs et gaz toxiques et le mesurage direct de leur concentration

- Partie 1 : exigences générales et méthodes d'essai
- Partie 2 : exigences de performance pour les appareillages utilisés pour la gestion de l'exposition
- Partie 3 : exigences de performance des appareillages utilisés pour la détection de gaz générale

AFNOR NF ISO 8761 : Juin 1990 Air des lieux de travail - Détermination de la concentration en masse du monoxyde de carbone - Méthode utilisant des tubes détecteurs pour échantillonnage rapide à lecture directe.

AFNOR NF EN 14211 : Octobre 2012 Air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote par chimiluminescence - Qualité de l'air ambiant

AFNOR NF X 43-009 : 1973 Teneur de l'air atmosphérique en dioxyde d'azote (méthode de GriessSaltzman)

AFNOR NF EN 13528-3 Juillet 2004 Qualité de l'air ambiant - Échantillonneurs par diffusion pour la détermination de la concentration des gaz et vapeurs - Exigences et méthodes d'essai - Partie 3 : guide pour la sélection, l'utilisation et la maintenance

IRSST 06-a - Contaminants de l'air en milieu de travail : Fiches des substances - Monoxyde d'azote (<http://www.irsst.qc.ca/laboratoires/outils-references/contaminants-air-milieu-travail/substance/i/26>, accédé janvier 2017)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/1994, Method 6014 - NITRIC OXIDE and NITROGEN DIOXIDE (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6014-1.pdf>, accède janvier 2017)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Method 6700, issue 2, 01/15/1998 - NITROGEN DIOXIDE (Diffusive sampler) (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6700.pdf>, accédé mai 2017)

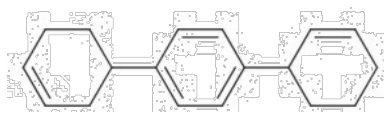
OSHA Sampling and analytical methods – Method n°ID182 : Nitrogen Dioxide In Workplace Atmospheres (Ion Chromatography) (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id182/id182.pdf> accédé mai 2017)

25 Terphényles hydrogénés

25.1 Informations générales

25.1.1 Identification de la substance

Tableau 182 : Identification des terphényles hydrogénés

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	Terphényles hydrogénés	ECHA (https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.057.225 , consulté le 23/02/2017)
Synonymes :	1-cyclohex-2-en-1-yl-4-cyclohex-3-en-1-ylbenzene Terphényle hydrogéné Dénominations anglaises : Hydrogenated terphenyl, Hydrogenated terphenyls, Terphenyl, hydriert, Terphenyl,hydrogenated, Partially hydrogenated terphenyls	
N° CAS :	61788-32-7	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	262-967-7	
Formule brute :	(C ₆ H ₇) ₃	
Formule développée :		
Famille chimique	Hydrocarbure aromatique	

25.1.2 Propriétés physico-chimiques

Il s'agit d'un mélange complexe produit par l'hydrogénation d'un mélange d'isomères (o-, m- et p-terphényl). Ce mélange peut contenir également du biphényl et quaterphényl.

La consultation des fiches de sécurité de différents fabricants montre une grande variabilité dans la composition et des données physico-chimiques fournies dont la pression de vapeur.

Les données concernant les propriétés physico-chimiques dans le tableau proviennent du dossier d'enregistrement de la substance dans Reach (source ECHA) et de la fiche ICSC 1249 de l'OIT.

Tableau 183 : Propriétés physico-chimiques des terphényles hydrogénés

Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide clair, huileux avec une légère couleur jaune et une faible odeur aromatique.	ECHA (https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.057.225 , accède le 23/02/2017) OIT (http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=fr&p_card_id=1249 https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0330.html , accédé le 23/02/2017)
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	238 241 (hydrogéné à 40%) (NIOSH)	
Point d'ébullition (°C)	342-400°C à 1013 hPa (ECHA) 340 °C (hydrogéné à 40%) (OIT)	
Point de fusion (°C)	- 24 °C (ECHA) - 32 (hydrogéné à 40%) (OIT)	
Densité de vapeur relative à 20 °C (air = 1)	8,31 (hydrogéné à 40%) (OIT)	
Densité relative (eau =1)	1,013 à 20°C (ECHA) 1 (hydrogéné à 40%) (NIOSH)	
Tension de vapeur (Pa)	0,174-1,7881 à 20-50 °C 13 à 25°C (hydrogéné à 40%) (OIT)	
Solubilité (g.L ⁻¹)	61 µg.L ⁻¹ dans l'eau à 20°C (ECHA) Aucune (OIT)	
Principales impuretés	/	

25.1.3 Réglementation

Règlement (CE) n°1272/2008 dit Règlement CLP

La substance ne fait pas l'objet d'une classification harmonisée dans le cadre du règlement CLP.

Selon la classification proposée par les industriels dans les dossiers d'enregistrements REACH, cette substance peut être nocive à long terme pour les organismes aquatiques (Cf. Tableau 184). (<https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.057.225>, consulté le 23/02/2017)

Tableau 184 : Classification proposée dans les dossiers d'enregistrement par les industriels selon les critères du règlement (CE) N°1272/2008

Classes et catégories de danger	Mentions de danger
Dangers pour le milieu aquatique – danger chronique catégorie 4	H413 - peut être nocif à long terme pour les organismes aquatiques

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

Cette substance fait l'objet d'un dossier d'enregistrement pour un tonnage annuel compris entre 1 000 et 10 000 tonnes.

(<https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.057.225>, consulté le 23/02/2017)

25.1.4 Utilisations professionnelles

Cette substance est utilisée dans les produits suivants: adhésifs et produits d'étanchéité, produits de revêtement, charges, mastics, enduits, argile de modelage, polymères, produits chimiques de laboratoire (l'huile d'immersion pour microscopie) et fluides caloporteurs.

Cette substance est utilisée pour la formulation de mélanges et / ou réemballage et pour la fabrication de produits chimiques et produits en plastique.

(<https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.057.225>, consulté le 23/02/2017)

25.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

25.2.1 VLEP françaises

La circulaire du Ministère chargé du travail du 13 mai 1987 établit la VLEP indicative non réglementaire suivante :

- VLEP-8h = 5 mg.m⁻³
- VLCT-15min : non établie

25.2.2 VLEP établies dans la directive européenne 2017/164

La directive européenne 2017/164 du 31 janvier 2017 fixe les valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle suivantes :

- VLEP-8h = 19 mg.m⁻³ (2 ppm)
- VLCT-15min = 48 mg.m⁻³ (5 ppm)

25.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

25.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Aucune méthode de mesure spécifique des terphényles hydrogénés n'a été recensée au niveau des organismes de référence.

La norme NF EN 13936 sur la mesure de mélange de particules en suspension et vapeur définit les exigences et les méthodes d'essais à suivre pour évaluer les méthodes de mesure. Elle oriente sur le choix d'un dispositif unique ou combiné au regard de la pression de vapeur et d'un test de distribution de l'échantillon entre les 2 phases.

L'absence de données de distribution et la pression de vapeur des terphényles hydrogénés inférieure à 100 Pa orientent sur l'emploi *a priori* d'un système combiné permettant de prélever les deux phases.

Le rapport du SCOEL (1994) ne mentionne aucune méthode de mesure.

L'OSHA mentionne une méthode interne non validée consistant à effectuer un prélèvement actif à un débit de 3 L.min⁻¹ sur un filtre en PTFE, une désorption CS₂, et une analyse par GC/FID. Aucune description précise de la méthode, ni donnée de validation, ne sont publiées.

Un protocole NIOSH (NIOSH 5021) décrit une méthode partiellement validée pour le O-Terphényl, dont le principe est identique à celui de la méthode OSHA. Ce protocole mentionne quelques données de validation, mais n'a été validé qu'avec le O-terphényl. Ces données ne peuvent pas être utilisées pour évaluer la méthode pour les terphényles hydrogénés car obtenues pour un seul isomère non hydrogéné du mélange.

Afin de compléter l'identification de méthode de mesure, une recherche des méthodes de mesure dans la littérature a été réalisée. Différentes requêtes ont été testées sur SCOPUS le 17 novembre 2016 (Cf. Tableau 185).

Tableau 185 : Requêtes pour recherche méthodes de mesure des terphényles hydrogénés dans l'air

Requête (17/11/2016)	résultats
(TITLE-ABS-KEY (terphenyl) AND TITLE-ABS-KEY (hydrogenated))	33
(TITLE-ABS-KEY (terphenyls) AND TITLE-ABS-KEY (hydrogenated))	16
(TITLE-ABS-KEY (terphenyl*) AND TITLE-ABS-KEY (hydrogenated))	39

Parmi les résultats, seules deux études en chinois ont pu être identifiées ayant pour objectif de valider la mesure des terphényles hydrogénés dans l'air des lieux de travail :

- La première méthode consiste à effectuer un prélèvement dans de l'alcool à 40% et une analyse par spectrophotométrie UV (Chai *et al.* 2004). Cette méthode nécessite probablement l'utilisation d'un barboteur ce qui la rend peu attractive dans la pratique.
- La seconde à effectuer un prélèvement actif sur charbon actif, désorption CS₂ et analyse par GC FID (Yu *et al.* 2010). Cette méthode n'est valable que lorsque le mélange n'est présent dans l'air que sous la forme de vapeur.

D'après les seules informations disponibles dans les abstracts, il n'a pas été possible au groupe de travail d'évaluer ces méthodes.

Aucune méthode de mesure des terphényles hydrogénés dans l'air intérieur n'a été recensée.

25.3.2 Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

Aucune méthode de mesure des terphényles hydrogénés n'a pu être évaluée en l'absence de protocoles et de données de validation permettant de vérifier les critères et exigences de la démarche du GT Métrologie.

25.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur

Aucune méthode de mesure des terphényles hydrogénés dans l'air intérieur n'a été recensée.

25.4 Conclusions et recommandations

Aucune méthode de mesure des terphényles hydrogénés n'a été recensée auprès des organismes reconnus et n'a pu être évaluée.

L'OSHA dispose d'une méthode interne non validée consistant à effectuer un prélèvement actif sur filtre PTFE, désorption CS₂, analyse par GC FID. Cette méthode est également décrite et partiellement validée par le NIOSH pour la mesure du O-terphényl dans l'air des lieux de travail. Aucun élément de validation propre aux terphényles hydrogénés n'est disponible. Ces données ne peuvent pas être utilisées pour évaluer la méthode pour les terphényles hydrogénés car obtenues pour un seul isomère non hydrogéné du mélange.

Face à ce manque d'information, une recherche bibliographique a été réalisée. Deux études en chinois ont pu être identifiées portant sur la mesure des terphényles hydrogénés dans l'air des lieux de travail :

- La première méthode consiste à effectuer un prélèvement dans de l'alcool à 40% et une analyse par spectrophotométrie UV (Chai *et al.* 2004)
- La seconde à effectuer un prélèvement actif sur charbon actif, désorption CS₂ et analyse par GC FID (Yu *et al.* 2010).

D'après les seules informations disponibles dans les abstracts, il n'a pas été possible au groupe de travail d'évaluer ces méthodes. De plus, elles ne sont pas adaptées au prélèvement soit de la fraction inhalable soit de la phase mixte.

Le groupe de travail recommande donc la mise au point et la validation d'une méthode permettant de mesurer la phase mixte des terphényles hydrogénés respectant les exigences de la norme NF EN 13936 au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164.

25.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes de mesure : novembre 2016

Anses (2016) Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur. Rapport du groupe de travail « Métrologie ». Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

Chai, J., S. Yu, and S. Jiang. 2004. "Determination of Hydrogenated Terphenyls by Ultraviolet Spectrophotometer in the Air of Work Place." *Wei Sheng Yan Jiu = Journal of Hygiene Research* 33 (4): 499-500

Yu, S., J. Chai, Z. Ruan, H. Zhu, and X. Zhang. 2010. "[Study of Sample Collection and Analysis Methods for the Hydrogenated Terphenyl in Workplace Air]." Wei Sheng Yan Jiu = Journal of Hygiene Research 39 (6): 770-773

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94, Method 5021, issue 2 : O-terphenyl

(<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5021.pdf>, février 2017)

OSHA Chemical and sampling information

(https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_246100.html, février 2017)

SCOEL (1994) - Recommendation from the Scientific Expert Group on Occupational Exposure Limits for hydrogenated terphenyl - SEG/SUM/72-6p

([file:///D:/Utilisateurs/apailat/Downloads/sum%2072%20new%20template%20WEB%20ready%20\(1\).pdf](file:///D:/Utilisateurs/apailat/Downloads/sum%2072%20new%20template%20WEB%20ready%20(1).pdf), février 2017).

26 Synthèse des méthodes de mesure recommandées

Parmi les 27 substances étudiées, la plupart disposent de VLEP françaises soit réglementaires contraignantes fixées par décret, réglementaires indicatives fixées par arrêté, ou indicatives fixées par circulaire. Lorsque ces VLEP françaises étaient inférieures aux valeurs établies dans la directive ou de nature différentes (VLEP-8h au lieu de VLCT-15min ou inversement), le ministère chargé du travail a été sollicité pour statuer sur le choix des VLEP à retenir pour pouvoir effectuer l'évaluation des méthodes de mesure. Lorsque l'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP actuellement existantes en France plutôt qu'au regard des VLEP établies par la directive 2017/164, la ou les VLEP prises en référence pour l'évaluation sont mentionnées dans les tableaux suivants.

26.1 Substances disposant d'une méthode de mesure classée en catégorie 1A

Aucune méthode ne dispose de méthode de mesure classée en catégorie 1A au regard des VLEP établies dans la directive 2017/164.

26.2 Substances disposant d'une méthode de mesure classée en catégorie 1B

Le tableau suivant présente les 15 substances pour lesquelles il existe au moins une méthode de mesure des niveaux d'exposition partiellement validée au regard d'au moins une valeur limite d'exposition établies par la directive européenne 2017/164/UE, c'est-à-dire une méthode de catégorie 1B.

Tableau 186 : Méthodes de mesure de catégorie 1B recommandées pour les substances listées en annexe de la directive européenne 2017/164/UE

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie		
				Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
substance	n° CAS			VLEP-8 h	VLCT-15min	
Manganèse	7439-96-5	Prélèvement actif de la fraction inhalable ou alvéolaire – minéralisation en milieu acide – Analyse par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP – AES)	NF ISO 15202-1 NF ISO 15202-2 NF ISO 15202-3, NIOSH 7300 NIOSH 7301 NIOSH 7302 NIOSH 7303 NIOSH 7304 NIOSH 7306 INRS MétroPol 003 OSHA ID125 G	1B (inhalable) 1B (alvéolaire)	NA	NA
		Prélèvement actif de la fraction inhalable ou alvéolaire – minéralisation en milieu acide – Analyse par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NF ISO 30011 IRSST MA 362	1B (inhalable) 1B (alvéolaire)	NA	NA
Trinitrate de glycérol	55-63-0	Prélèvement sur support contenant un adsorbant Désorption solvant + ultrasons Analyse HPLC – UV	DFG method 1 IFA 7560 OSHA 43	1B <i>uniquement pour la mesure de la phase vapeur (cat 3 pour phase mixte – non recommandée)</i>	1B <i>uniquement pour la mesure de la phase vapeur (cat 3 pour phase mixte – non recommandée)</i>	1B <i>uniquement pour la mesure de la phase vapeur (cat 3 pour phase mixte – non recommandée)</i>
		Prélèvement sur tube contenant un adsorbant Désorption solvant GC –ECD	NIOSH 2507	1B <i>uniquement pour la mesure de la phase vapeur</i>	3 <i>(non recommandée)</i>	3 <i>(non recommandée)</i>
Tétrachlorure de carbone	56-23-5	Prélèvement actif sur tube charbon actif Désorption CS ₂ Analyse GC/FID	INSHT MTA/MA-042/A99 NIOSH 1003 OSHA 07	1B	3 <i>(non recommandée)</i>	1B

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie		
				Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
substance	n° CAS			VLEP-8 h	VLCT-15min	
HCN KCN NaCN	74-90-8	Prélèvement actif sur un support chaux sodée Désorption eau Analyse par spectrophotométrie	NIOSH 6010	1B pour HCN	3 pour HCN (non recommandée)	1B pour HCN
	151-50-8	Prélèvement actif sur un support chaux sodée Désorption eau Analyse par chromatographie ionique		Catégorie 3* pour KCN et NaCN (non recommandée)		
143-33-9	NIOSH 6017		1B pour HCN	3 pour HCN (non recommandée)	1B pour HCN	
			Catégorie 3* pour KCN et NaCN (non recommandée)			
Chlorure de vinylidène	75-35-4	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par chromatographie gazeuse et détection à ionisation de flamme (GC/FID)	OSHA 19	1B	1B	1A
Orthosilicate de tétraéthyle	78-10-4	Prélèvement sur un support contenant un adsorbant solide désorption solvant Analyse par chromatographie gazeuse et détection à ionisation de flamme (GC/FID)	NIOSH S264 MétroPol M208	1B	NA	NA
Acide acrylique	79-10-7	Prélèvement actif sur résine amberlite XAD 8 Dosage par chromatographie en phase liquide (détecteur UV/visible)	OSHA 28	1B (VLEP-8h Fr et VLEP-8h Eu)	1B (VLCT-15min Fr)	1B (VLCT-15min Fr)
Nitroéthane	79-24-3	Prélèvement actif sur tube XAD2 désorption acétate d'éthyle Analyse par GC/FID	NIOSH 2526	1B	3 (non recommandée)	1B

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie		
				Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
substance	n° CAS			VLEP-8 h	VLCT-15min	
Bisphénol A	80-05-7	Prélèvement actif sur filtre GF extraction solvant Analyse par HPLC/UV/VIS ou PAD	BGI 505-75-01 OSHA 1018	1B	NA	NA
1,4 dichlorobenzène	106-46-7	Prélèvement actif sur tube charbon actif - Désorption CS ₂ - Analyse GC/FID	NIOSH 1003	1B (VLEP-8h Fr)	1B (VLCT-15min Eu)	1B (VLCT-15min Eu)
		Prélèvement actif sur tube de Tenax - Désorption thermique - Analyse GC/FID	DFG method 1 (2010) NF ISO 16017-1	1B (VLEP-8h Fr)	1B (VLCT-15min Eu)	1B (VLCT-15min Eu)
Acétate d'éthyle	141-78-6	Prélèvement actif sur tube charbon actif Désorption CS ₂ Analyse GC/FID	NIOSH 1457, DFG2, MTA/MA-023/A92, BGIA 7322 et protocoles utilisant des dispositifs de piégeage similaires	1B	1B	1B
		Prélèvement actif sur tube de charbon actif Désorption solvant Analyse par Head-space GC/FID	DFG solvent mixtures method 4	1B	1B	1B
		Prélèvement Passif sur support adsorbant (charbon actif) - désorption CS ₂ - Analyse GC/FID	MétoPol 021+C, MDHS 88, ISO 16002-2	1B	3 <i>(non recommandée)</i>	3 <i>(non recommandée)</i>
Diacétyl	431-03-8	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant et dérivatisation Analyse par GC/ECD	OSHA 1012	1B	1B	1B

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie		
substance	n° CAS			Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
				VLEP-8 h	VLCT-15min	
Dioxyde de soufre	7446-09-5	Prélèvement actif sur tube en verre contenant (en série) un filtre en fibre de verre (non-imprégné), un filtre imprégné d'une solution de Na ₂ CO ₃ et deux couches de silicagel imprégné de nitrate d'argent - désorption solution de Na ₂ CO ₃ / NaHCO ₃ + H ₂ O ₂ Analyse par chromatographie ionique avec colonne de suppression	OSHA 1011	1B	1B	1B
NA : non applicable – La directive 2017/164 UE n'établit pas de valeur limite						

26.3 Substances disposant d'une méthode de mesure classée en catégorie 2

Parmi les substances listées en annexe de la directive européenne 2017/164/UE, 6 substances ne disposent que d'une (ou plusieurs) méthode(s) de mesure classée(s) en catégorie 2 au regard d'au moins une valeur limite d'exposition, c'est-à-dire une méthode de mesure pour laquelle certains critères de validation essentiels ne sont pas précisés ou insuffisamment explicités.

Le tableau suivant présente ces substances.

Tableau 187 : Méthodes de mesure de catégorie 2 recommandées pour les substances listées en annexe de la directive européenne 2017/164/UE

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie		
				Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
substance	n° CAS			VLEP-8 h	VLCT-15min	
2-éthylhexan-1-ol	104-76-7	Prélèvement actif sur tube charbon actif Désorption CS ₂ Analyse GC/FID	MétroPol M 88 OSHA PV 2033	2 <i>Uniquement pour la mesure de la phase vapeur</i> (Cat. 3 pour la mesure de la phase mixte (méthode non recommandée))	NA	NA
Oxyde de calcium Dihydroxyde de Calcium	1305-78-8 1305-62-0	Prélèvement actif de la fraction alvéolaire sur filtre MCE – désorption solvant – Analyse par spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAAF)	OSHA id 121 IRSST-1 NIOSH 7020	2	2	2
		Prélèvement actif de la fraction alvéolaire – minéralisation acide - analyse par spectrométrie d'émission atomique avec plasma) couplage inductif (ICP-AES)	NF ISO 15202 (partie 1 à 3) NIOSH 7300, 7301, 7302, 7303, 7304, 7306 INRS M122	2	2	2
		Prélèvement actif de la fraction alvéolaire sur filtre de quartz – désorption eau et acide dilué – Analyse par chromatographie ionique / détection conductimétrique (IC – CD)	DFG-1 BIA 7695 BGIA 7638 NF ISO 17091	2	3 (non recommandée)	2

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie		
				Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
substance	n° CAS			VLEP-8 h	VLCT-15min	
Hydruure de lithium	7580-67-8	Prélèvement actif de la fraction inhalable – minéralisation en milieu acide – Analyse par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP – AES)	NF ISO 15202-1 NF ISO 15202-2 NF ISO 15202-3, NIOSH 7300 NIOSH 7301 NIOSH 7302 NIOSH 7303 NIOSH 7304 NIOSH 7306	NA	2	2
Monoxyde d'azote	10102-43-9	Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant - analyse spectrométrie visible	NIOSH 6014	2	NA	NA
		Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant - analyse chromatographie ionique	OSHA id 190	2	NA	NA
Dioxyde d'azote	10102-44-0	Prélèvement actif sur tube imprégné de Triéthanolamine (TEA) – désorption solvant – analyse spectrométrie visible	NIOSH 6014	2	3 <i>(non recommandée)</i>	2
		Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant – analyse chromatographie ionique	OSHA id 182	2	3 <i>(non recommandée)</i>	2

26.4 Substances ne disposant pas de méthode de mesure suffisamment validée ou disposant de méthodes non évaluables (catégorie 3)

Il n'existe pas de méthode validée ou indicative, ou bien les données disponibles étaient insuffisantes pour évaluer les méthodes de mesures permettant de prélever et d'analyser les substances suivantes à des fins de comparaison avec les VLEP établies par la directive européenne 2017/164/UE :

- Amitrole (n°CAS : 61-82-5)
- Diphényléther (n°CAS : 101-84-8)
- Acroléine (n°CAS : 107-02-8)
- Formiate de méthyle (n° CAS : 107-31-3)
- But-2-yne-1,4-diol (n°CAS : 110-65-6)
- Terphényles hydrogénés (n°CAS : 61788-32-7)
- Acide acrylique (n°CAS : 79-10-7) pour le suivi de la VLCT-1min recommandée par la directive européenne.
- Cyanure de potassium (n°CAS : 151-50-8)
- Cyanure de sodium (n°CAS : 143-33-9)

ANNEXES

Annexe 1 : Directive 2017/164/UE

1.2.2017

FR

Journal officiel de l'Union européenne

L 27/115

DIRECTIVES

DIRECTIVE (UE) 2017/164 DE LA COMMISSION

du 31 janvier 2017

établissant une quatrième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et portant modification des directives de la Commission 91/322/CEE, 2000/39/CE et 2009/161/UE

(Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)

LA COMMISSION EUROPÉENNE,

vu le traité sur le fonctionnement de l'Union européenne,

vu la directive 98/24/CE du Conseil du 7 avril 1998 concernant la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs contre les risques liés à des agents chimiques sur le lieu de travail ⁽¹⁾ («directive 98/24/CE») et notamment son article 3, paragraphe 2,

considérant ce qui suit:

- (1) Conformément à la directive 98/24/CE, la Commission doit proposer des objectifs européens de protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents chimiques dangereux, sous la forme de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle (VLIIEP) à fixer au niveau de l'Union.
- (2) L'article 3, paragraphe 2, de la directive 98/24/CE donne à la Commission le pouvoir d'établir ou de réviser des VLIIEP, en tenant compte des techniques de mesure disponibles, par des actes adoptés conformément à la procédure visée à l'article 17 de la directive 89/391/CEE du Conseil ⁽²⁾.
- (3) La Commission est assistée dans cette tâche par le comité scientifique en matière de limites d'exposition professionnelle à des agents chimiques (CSLEP), institué par la décision 2014/113/UE de la Commission ⁽³⁾.
- (4) Aux termes de la directive 98/24/CE, on entend par «valeur limite d'exposition professionnelle», sauf indication contraire, la limite de la moyenne pondérée en fonction du temps de la concentration d'un agent chimique dans l'air de la zone de respiration d'un travailleur au cours d'une période de référence déterminée.
- (5) Les VLIIEP sont des valeurs limites d'exposition professionnelle liées à la santé que le CSLEP détermine sur la base des données scientifiques les plus récentes et que la Commission adopte en tenant compte des techniques de mesure disponibles. Elles donnent les seuils d'exposition au-dessous desquels, en général, les agents chimiques concernés ne devraient avoir aucun effet nuisible après une exposition de courte durée ou une exposition quotidienne durant toute une vie professionnelle. Ces valeurs constituent des objectifs européens destinés à aider les employeurs à définir et à évaluer les risques et à appliquer des mesures de protection et de prévention conformément à la directive 98/24/CE.
- (6) Conformément aux recommandations du CSLEP, les VLIIEP sont mesurées sur une période de référence de huit heures en moyenne pondérée dans le temps (valeurs limites d'exposition de long terme) et, pour certains agents chimiques, sur des périodes de référence plus courtes, de quinze minutes en général, en moyenne pondérée dans le temps (valeurs limites d'exposition à court terme), permettant de prendre en compte les effets d'une exposition ponctuelle.
- (7) Pour tout agent chimique assorti d'une VLIIEP au niveau de l'Union, les États membres sont tenus d'établir une valeur limite nationale d'exposition professionnelle et ce faisant, de tenir compte de la valeur limite de l'Union tout en déterminant le caractère de la valeur nationale conformément à la législation et à la pratique nationales.

⁽¹⁾ JO L 131 du 5.5.1998, p. 11.

⁽²⁾ Directive 89/391/CEE du Conseil du 12 juin 1989 concernant la mise en œuvre de mesures visant à promouvoir l'amélioration de la sécurité et de la santé des travailleurs au travail (JO L 183 du 29.6.1989, p. 1).

⁽³⁾ Décision 2014/113/UE de la Commission du 3 mars 2014 instituant un comité scientifique en matière de limites d'exposition professionnelle à des agents chimiques et abrogeant la décision 95/320/CE (JO L 62 du 4.3.2014, p. 18).

- (8) Les VLIEP constituent un élément important du dispositif général de protection des travailleurs contre les risques pour la santé liés à l'exposition à des agents chimiques dangereux.
- (9) Conformément à l'article 3 de la directive 98/24/CE, le CSLEP a évalué le rapport entre les effets sur la santé des agents chimiques constituant les trente et une entrées de l'annexe à la présente directive et le niveau d'exposition professionnelle, et recommandé pour tous ces agents chimiques la fixation de VLIEP en cas d'exposition par inhalation sur une période de référence de huit heures en moyenne pondérée dans le temps. Il convient donc d'établir des valeurs limites d'exposition de long terme pour tous les agents concernés à l'annexe de la présente directive.
- (10) Pour certains de ces agents, le CSLEP a aussi recommandé d'établir des valeurs limites pour des périodes de référence plus courtes et/ou de mentionner les risques pour la peau.
- (11) Quatre de ces agents, le monoxyde d'azote, le dihydroxyde de calcium, l'hydruure de lithium et l'acide acétique, figurent déjà à l'annexe de la directive 91/322/CEE de la Commission ⁽¹⁾.
- (12) L'un de ces agents, le 1,4-dichlorobenzène, figure à l'annexe de la directive 2000/39/CE de la Commission ⁽²⁾.
- (13) Un autre agent, le bisphénol A, figure à l'annexe de la directive 2009/161/UE de la Commission ⁽³⁾.
- (14) Le CSLEP a recommandé l'établissement de nouvelles VLIEP pour ces agents. Il convient donc d'introduire les nouvelles valeurs limites de ces six agents chimiques à l'annexe de la présente directive et de supprimer les entrées correspondant auxdits agents dans les annexes des directives 91/322/CEE, 2000/39/CE et 2009/161/UE.
- (15) Pour l'un des agents chimiques constituant les trente et une entrées de l'annexe à la présente directive, l'acide acrylique, le CSLEP a recommandé une valeur limite d'exposition à court terme pour une période de référence d'une minute. Il convient donc d'établir une valeur limite d'exposition à court terme pour cet agent à l'annexe de la présente directive.
- (16) Pour certaines substances, il est nécessaire de prendre en considération la possibilité de pénétration cutanée, afin de garantir le meilleur niveau possible de protection. Parmi les agents constituant les trente et une entrées de l'annexe à la présente directive, le CSLEP a constaté la possibilité d'une pénétration cutanée importante du trinitrate de glycérol, du tétrachlorure de carbone, du cyanure d'hydrogène, du chlorure de méthylène, du nitroéthane, du 1,4-dichlorobenzène, du formiate de méthyle, du tétrachloroéthylène, du cyanure de sodium et du cyanure de potassium. Il convient dès lors de prévoir pour ces agents, à l'annexe de la présente directive, des mentions informant de la possibilité d'une pénétration cutanée importante, accompagnant les VLIEP.
- (17) Le comité consultatif pour la sécurité et la santé sur le lieu du travail ⁽⁴⁾, consulté conformément à l'article 3, paragraphe 2, de la directive 98/24/CE, a constaté qu'il existait des doutes sur la faisabilité technique des VLIEP proposées pour l'exposition au monoxyde et au dioxyde d'azote dans les mines souterraines et les tunnels en percement, et au monoxyde de carbone dans les mines souterraines. Il a aussi constaté que les techniques de mesure disponibles posaient encore problème pour établir la conformité à la valeur limite proposée de l'exposition au dioxyde d'azote dans les mines souterraines et les tunnels en percement. Il convient dès lors d'autoriser les États membres à instaurer, en ce qui concerne l'application des valeurs limites pour le monoxyde d'azote, le dioxyde d'azote et le monoxyde de carbone, figurant en annexe de la présente directive, dans les mines souterraines et les tunnels en percement, une période transitoire, avant la fin de laquelle la Commission réexamine les points susmentionnés. Au cours de cette période transitoire, les États membres peuvent continuer à appliquer les valeurs limites existantes au lieu de celles établies à l'annexe de la présente directive.

⁽¹⁾ Directive 91/322/CEE de la Commission du 29 mai 1991 relative à la fixation de valeurs limites de caractère indicatif par la mise en œuvre de la directive 80/1107/CEE du Conseil concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à une exposition à des agents chimiques, physiques et biologiques pendant le travail (JO L 177 du 5.7.1991, p. 22).

⁽²⁾ Directive 2000/39/CE de la Commission du 8 juin 2000 relative à l'établissement d'une première liste de valeurs limites d'exposition professionnelle de caractère indicatif en application de la directive 98/24/CE du Conseil concernant la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs contre les risques liés à des agents chimiques sur le lieu de travail (JO L 142 du 16.6.2000, p. 47).

⁽³⁾ Directive 2009/161/UE de la Commission du 17 décembre 2009 établissant une troisième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et portant modification de la directive 2000/39/CE de la Commission (JO L 338 du 19.12.2009, p. 87).

⁽⁴⁾ Décision 2003/C 218/01 du Conseil du 22 juillet 2003 relative à la création d'un Comité consultatif pour la sécurité et la santé sur le lieu du travail (JO C 218 du 13.9.2003, p. 1).

- (18) Conformément à la déclaration politique commune des États membres et de la Commission du 28 septembre 2011 sur les documents explicatifs ⁽¹⁾, les États membres se sont engagés, dans les cas où cela se justifie, à joindre à la notification de leurs mesures de transposition un ou plusieurs documents expliquant le lien entre les dispositions de la directive et les parties correspondantes de leurs instruments nationaux de transposition.
- (19) En ce qui concerne la présente directive, la Commission estime que la transmission de ces documents sous la forme d'un tableau de correspondance entre les dispositions nationales et la directive est justifiée, étant donné que, pour certains agents, les législations nationales prévoient déjà des valeurs limites nationales d'exposition professionnelle et au vu de la diversité et du caractère technique des instruments juridiques existant au niveau national pour établir les valeurs limites d'exposition professionnelle.
- (20) Le comité consultatif pour la sécurité et la santé sur le lieu du travail a présenté ses avis les 27 novembre 2014 et 21 mai 2015.
- (21) Les mesures prévues par la présente directive sont conformes à l'avis du comité pour l'adaptation au progrès technique institué en vertu de l'article 17 de la directive 89/391/CEE,

A ADOPTÉ LA PRÉSENTE DIRECTIVE:

Article premier

La quatrième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle de l'Union est établie pour les agents chimiques figurant à l'annexe.

Article 2

Les États membres établissent des valeurs limites nationales d'exposition professionnelle pour les agents chimiques énumérés à l'annexe, en tenant compte des valeurs de l'Union.

Article 3

À l'annexe de la directive 91/322/CEE, les références à l'acide acétique, au dihydroxyde de calcium, à l'hydrure de lithium et au monoxyde d'azote sont supprimées avec effet à partir du 21 août 2018, sous réserve des dispositions de l'article 6, paragraphe 2, point a).

Article 4

À l'annexe de la directive 2000/39/CE, la référence au 1,4-dichlorobenzène est supprimée avec effet à partir du 21 août 2018.

Article 5

À l'annexe de la directive 2009/161/UE, la référence au bisphénol A est supprimée avec effet à partir du 21 août 2018.

Article 6

1. Les États membres peuvent bénéficier d'une période transitoire se terminant au plus tard le 21 août 2023 pour l'application des valeurs limites du monoxyde d'azote, du dioxyde d'azote et du monoxyde de carbone dans les mines souterraines et les tunnels en percement.

2. Au cours de la période transitoire visée au paragraphe 1, les États membres peuvent continuer à appliquer, au lieu des valeurs limites établies à l'annexe, les valeurs suivantes:

- pour le monoxyde d'azote, les valeurs limites existantes établies conformément à l'annexe de la directive 91/322/CEE;
- pour le dioxyde d'azote et le monoxyde de carbone, les valeurs limites nationales en vigueur au 1^{er} février 2017.

⁽¹⁾ JOC 369 du 17.12.2011, p. 14.

ANNEXE

Numéro CE (*)	Numéro CAS (*)	NOM DE L'AGENT CHIMIQUE	VALEURS LIMITES				Mention (*)
			8 heures (*)		Court terme (*)		
			mg/m ³ (*)	ppm (*)	mg/m ³ (*)	ppm (*)	
—	—	Manganèse et ses composés inorganiques (exprimés en manganèse)	0,2 (*) 0,05 (*)	—	—	—	—
200-240-8	55-63-0	Trinitrate de glycérol	0,095	0,01	0,19	0,02	Peau
200-262-8	56-23-5	Tétrachlorure de carbone; Tétrachlorométhane	6,4	1	32	5	Peau
200-521-5	61-82-5	Amitrole	0,2	—	—	—	—
200-580-7	64-19-7	Acide acétique	25	10	50	20	—
200-821-6	74-90-8	Cyanure d'hydrogène (exprimé en cyanure)	1	0,9	5	4,5	Peau
200-838-9	75-09-2	Chlorure de méthylène; Dichlorométhane	353	100	706	200	Peau
200-864-0	75-35-4	Chlorure de vinylidène; 1,1-Dichloroéthylène	8	2	20	5	—
201-083-8	78-10-4	Orthosilicate de tétraéthyle	44	5	—	—	—
201-177-9	79-10-7	Acide acrylique; Acide prop-2-énoïque	29	10	59 (10)	20 (10)	—
201-188-9	79-24-3	Nitroéthane	62	20	312	100	Peau
201-245-8	80-05-7	Bisphénol A; 4,4'-Isopropylidène-diphénol	2 (*)	—	—	—	—
202-981-2	101-84-8	Éther diphenylique	7	1	14	2	—
203-234-3	104-76-7	2-Éthylhexan-1-ol	5,4	1	—	—	—
203-400-5	106-46-7	1,4-Dichlorobenzène; p-Dichlorobenzène	12	2	60	10	Peau
203-453-4	107-02-8	Acroléine; Acryaldéhyde; Prop-2-éнал	0,05	0,02	0,12	0,05	—
203-481-7	107-31-3	Formiate de méthyle	125	50	250	100	Peau

Numéro CE ⁽¹⁾	Numéro CAS ⁽²⁾	NOM DE L'AGENT CHIMIQUE	VALEURS LIMITES				Mention ⁽³⁾
			8 heures ⁽⁴⁾		Court terme ⁽⁵⁾		
			mg/m ³ ⁽⁶⁾	ppm ⁽⁷⁾	mg/m ³ ⁽⁶⁾	ppm ⁽⁷⁾	
203-788-6	110-65-6	But-2-yne-1,4-diol	0,5	—	—	—	—
204-825-9	127-18-4	Tétrachloréthylène	138	20	275	40	Peau
205-500-4	141-78-6	Acétate d'éthyle	734	200	1 468	400	—
205-599-4	143-33-9	Cyanure de sodium (exprimé en cyanure)	1	—	5	—	Peau
205-792-3	151-50-8	Cyanure de potassium (exprimé en cyanure)	1	—	5	—	Peau
207-069-8	431-03-8	Diacétyl; Butanedione	0,07	0,02	0,36	0,1	—
211-128-3	630-08-0	Monoxyde de carbone	23	20	117	100	—
215-137-3	1305-62-0	Dihydroxyde de calcium	1 ⁽⁸⁾	—	4 ⁽⁸⁾	—	—
215-138-9	1305-78-8	Oxyde de calcium	1 ⁽⁸⁾	—	4 ⁽⁸⁾	—	—
231-195-2	7446-09-5	Dioxyde de soufre	1,3	0,5	2,7	1	—
231-484-3	7580-67-8	Hydruure de lithium	—	—	0,02 ⁽⁹⁾	—	—
233-271-0	10102-43-9	Monoxyde d'azote	2,5	2	—	—	—
233-272-6	10102-44-0	Dioxyde d'azote	0,96	0,5	1,91	1	—
262-967-7	61788-32-7	Terphényle hydrogéné	19	2	48	5	—

⁽¹⁾ Le numéro CE (pour Communauté européenne) est le numéro d'identification des substances dans l'Union européenne.

⁽²⁾ Le numéro CAS est le numéro de registre du «Chemical Abstracts Service» (service des résumés analytiques de chimie).

⁽³⁾ La mention «peau» accompagnant la valeur limite d'exposition professionnelle indique la possibilité d'une pénétration cutanée importante.

⁽⁴⁾ Mesurée ou calculée sur une période de référence de huit heures en moyenne pondérée dans le temps.

⁽⁵⁾ Limite d'exposition à court terme: valeur limite que l'exposition ne devrait pas dépasser et qui se rapporte à une période de 15 minutes, sauf indication contraire.

⁽⁶⁾ «mg/m³» = milligrammes par mètre cube d'air. Pour les produits chimiques à l'état gazeux ou en phase vapeur, la valeur limite est exprimée à 20 °C et 101,3 kPa.

⁽⁷⁾ «ppm» = parties par million et par volume d'air (ml/m³).

⁽⁸⁾ Fraction inhalable.

⁽⁹⁾ Fraction alvéolaire.

⁽¹⁰⁾ Valeur limite d'exposition à court terme sur une période de référence de 1 minute.

Annexe 2 : Présentation détaillée des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

Annexe 2.1 : Manganèse et ses composés inorganiques

Méthode n°1 : spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP – AES)

Paramètres descriptifs		Méthode 1
		ICP-AES - 9 protocoles : NF ISO 15202-1, NF ISO 15202-2, NF ISO 15202-3, NIOSH 7300, NIOSH 7301, NIOSH 7302, NIOSH 7303, NIOSH 7304, NIOSH 7306
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système prélèvement	Pompage sur cassette porte-filtre Ø avec filtre en fibre de quartz (INRS) Filtre d'esters de cellulose (EC) (NIOSH, OSHA) Filtre ester cellulose + capsule acido-soluble (NIOSH 7306) PVC (NIOSH)
	Débit	2 L/min (INRS, OSHA) 1-4 L/min (NIOSH)
	Volume	30 – 480L (INRS, OSHA) 5-200L (NIOSH)
	Durée	15 – 240 min
Analyse	Préparation échantillon	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ (+HCl) (OSHA125G)
		HF, HNO ₃ (INRS)
		{HCl HNO ₃ HClO ₄ plaque ou HB} {HNO ₃ µondes} (NIOSH)
		Mise en solution (ISO 15202) :
		HNO ₃ +HCl plaque
		HF+HNO ₃ Ultrasons
		H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ plaque
		HClO ₄ +HNO ₃ plaque
	HNO ₃ ± HF µ-ondes	
	Technique d'analyse	Spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP)
Paramètres analytiques	Longueur d'onde : 257,610 nm radial (ISO, OSHA, NIOSH)	

Données de validation		Méthode 1	
		ICP-AES - 9 protocoles : NF ISO 15202-1, NF ISO 15202-2, NF ISO 15202-3, NIOSH 7300, NIOSH 7301, NIOSH 7302, NIOSH 7303, NIOSH 7304, NIOSH 7306	
VLEP-8h	Domaine de validation	7,5 à 750 µg/filtre (INRS)	75
		- 300 µg/filtre (OSHA)	
		1,5 à 150 µg/filtre (NIOSH 7304)	0.75 à
		75,2 µg/filtre (NIOSH 7302)	
		0,31 à 1,29 µg/filtre (NIOSH 7300 7301 EC)	et
		0,31 à 1,27 µg/filtre (NIOSH 7300 7301 PVC)	
		2,01 à 14,9 µg/filtre (NIOSH 7306)	
	Coefficient désorption	NA	
	Taux récupération	Réalisée par dopage des supports, ne tenant pas compte du rendement de minéralisation. 104 – 96 % (INRS) 107,7 % (Biais + 7,7) (OSHA) 110,2 – 115,6 % (NIOSH 7304) 86,2 – 98,2 % (NIOSH 7303) 101 – 94,7 % (NIOSH 7300 EC) 101,9 – 99,3% (NIOSH 7300 PVC) 103,5 – 91,2 % (NIOSH 7301 EC) 77,4 – 93,4% (NIOSH 7301 PVC) 99,8 – 100 % (NIOSH 7306) OSHA ID-125G : mise en solution de matériel de référence (NIST 1648 – Urban Particulate Matter) associé à des lingettes (« Ghost Wipes »). Les rendements obtenus sont de 90.08, 92.11 et 89.90 % sur les trois échantillons testés (trois prise d'essais d'environ 100 mg pour une concentration finale d'environ 72 µg par support ce qui est cohérent avec le domaine de validation).	
	Capacité de piégeage	NA	
	Linéarité de réponse du détecteur	NA	
	Conservation stockage	96,9 à 98,7 % à 15 j sur des Ghost Wipes (OSHA)	
	Conditions environnementales	Éviter les pertes de poussière durant le transport Dépôt sur les parois à prendre en compte si nécessaire	
Sélectivité	Oui		
Spéciation	Spécifique pour le Mn ne distingue pas les composés		
Estimation de l'incertitude élargie	Répétabilité : 2,0 % à 0.16 mg.m ⁻³ (INRS) CV (pondéré) : 0,032 + Erreur analytique (basé sur le biais + CV taux de récupération) : 14,1 % (OSHA) NIOSH 7302 : biais (bias) = -0,0348, fidélité globale (overall precision) = 4,91 % 0,25 à 75,2µg/filtre NIOSH 7304 (Fisons) sur 0,5 à 150 µg/filtre : biais (bias) = -0,1357, fidélité globale (overall precision) = 0,0201, exactitude (accuracy) = 17,3 % - Sur 1,5 à 450 µg/filtre : biais (bias) = -0,0388, fidélité globale (overall precision) = 0,0795, exactitude (accuracy) = 16,7 % NIOSH 7306 : Biais (bias) = 0,00127, Fildélité globale (Overall precision) = 0,063, Exactitude (accuracy) = 12,4%. Iso : conforme NF EN 482 : à 2 L.min ⁻¹ pour comparaison avec la valeur limite moyenne de 8 h pondérée en temps (durée de prélèvement de 30 min à 8h), et avec la valeur limite d'exposition à court terme (durée de prélèvement de 15 min). Mais expériences sur la base de comparaison avec VLE anglaise (0,5), soit 10 fois la VLEP-8h alvéol. et 2,5 fois la VLEP-8h inh.		

	Limite de détection	0,036 µg/filtre soit 0,1 µg/m ³ (480L) (INRS) 0,061 µg/filtre (OSHA) 0,005 µg/filtre (EC, PVC) (NIOSH 7301) 0,02 µg/filtre (NIOSH 7302) 0,09 µg/filtre (NIOSH 7304) 0,031 µg/filtre (NIOSH 7306)
	Limite de quantification	0,12 µg/filtre soit 0,3 µg/m ³ (480L) (INRS) 0,3 µg/m ³ soit 0,155 µg/filtre (3,1 µg/L, 50mL, 480L) (ISO-EC µonde annexe G) 0,2 µg/filtre (OSHA) 0,1 µg/filtre (NIOSH 7303) 0,1 µg/filtre (NIOSH 7306)

Méthode n°2 : spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)

Paramètres descriptifs		Méthode 2
		ICP-MS 2 ptocoles : <i>NF ISO 30011, IRSST MA 362</i>
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système prélèvement	Pompage sur cassette porte-filtre Ø avec filtre esters de cellulose (IRSST)
	Débit	2L/min (ISO) 1.5L/min (IRSST)
	Volume	60-960 (ISO) 180L (IRSST)
	Durée	30 à 480 min (ISO) 120 min (IRSST)
Analyse	Préparation échantillon	HNO ₃ , HClO ₄ , H ₂ O ₂ , HCl /plaque avec reprise finale dans HNO ₃ (IRSST)
		Mise en solution (ISO 15202) :
		HNO ₃ +HCl plaque
		HF+HNO ₃ Ultrasons
		H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ plaque
		HClO ₄ +HNO ₃ plaque (-> non conseillé)
	HNO ₃ ± HF µ-ondes	
Technique d'analyse	Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICPMS)	
Paramètres analytiques	Isotope : ⁵⁵ Mn (un seul isotope stable)	

Données de validation		Méthode 2
		ICP-MS 2 protocoles : NF ISO 30011, IRSST MA 362
VLEP-8h	Domaine de validation	0.6 µg/m ³ à 11 µg/m ³ soit 0.1 µg/filtre à 2 µg/filtre (pour 10 mL et 180 L) (IRSST)
	Coefficient désorption	NA
	Taux récupération	EC dopées - n=28 avec 4 conc. X 7 mbr par conc. (conc non précisées) 96,60%
	Capacité de piégeage	NA
	Linéarité de réponse du détecteur	10 à 200 µg/l (IRSST) ∩ 0.1 à 2 µg/m ³
	Conservation stockage	NA
	Conditions environnementales	Éviter les pertes de poussière durant le transport Dépôt sur les parois à prendre en compte si nécessaire
	Sélectivité	Pas Interférences isobariques mais interférences polyatomiques : ²³ Na ³² S, ³⁸ Ar ¹⁶ OH, ⁴⁰ Ar ¹⁴ NH ∩ Équations correction d'interférences et cellules de réaction et/ou collision
	Spéciation	Spécifique pour le Mn ne distingue pas les composés
	Estimation de l'incertitude élargie	Ne satisfait à EN482 pour le Mn (30011) IRSST : Incertitude analytique (CVa) : 4.1% Incertitude étendue (CV _E) 12.7% Exactitude (n=10) 98,4% Fidélité (n= 44 avec 11 mbr à 4 conc.) : avec répétabilité 2.4% et répliquabilité à 1.9%)
	Limite de détection	1.4 ng/filtre (pour 10 mL) soit 7.8 ng/m ³ pour 180L (IRSST) 0.23 ng/filtre (pour 10 mL) soit 0.48 ng/m ³ pour 480 L (ISO)
Limite de quantification	4.6 ng/filtre (pour 10 mL) soit 25.7 ng/m ³ pour 180L (IRSST) 0.76 ng/filtre (pour 10 mL) soit 1.6 ng/m ³ pour 480 L (ISO)	

Méthode n°3 : spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAA flamme)

Paramètres descriptifs		Méthode 3
		SAA - 3 Protocoles : INSHT MTA/MA-025/A92, OSHA ID121, (INRS MétroPol 003
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système prélèvement	Échantillonneurs de poussière inhalable (INSHT) Filtre d'esters de cellulose 25 ou 37 mm (INSHT, OSHA)
	Débit	2 L/min (OSHA)
	Volume	30-960 L (OSHA) 200 L (INSHT)
	Durée	15 à 480 min (OSHA)
Analyse	Préparation échantillon	HNO ₃ / plaque (INSHT)
		HNO ₃ (+HCl) plaque (OSHA)
	Technique d'analyse	Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) à flamme
	Paramètres analytiques	Flamme : air/acétylène, λ : 279.5 nm ; fente : 0,2 nm (OSHA)

Données de validation		Méthode 3
		SAA - 3 Protocoles : INSHT MTA/MA-025/A92, OSHA ID121, (INRS MétroPol 003
VLEP-8h	Domaine de validation	5 à 30 µg/filtre (INSHT) 100 à 150 µg/filtre (OSHA)
	Coefficient désorption	NA
	Taux récupération	100.2 % (OSHA)
	Capacité de piégeage	Limite supérieure de linéarité : 3 µg/mL (OSHA)
	Linéarité de réponse du détecteur	0,055 – 3 µg/mL (OSHA)
	Conservation stockage	NA
	Conditions environnementales	Éviter les pertes de poussière durant le transport Dépôt sur les parois à prendre en compte si nécessaire
	Sélectivité	Interférences par phosphates, perchlorates, Fe, Ni, Co (peut être gérées par "lean flame") + W Mo et Si (OSHA, INSHT)
	Spéciation	Spécifique pour le Mn ne distingue pas les composés
	Estimation de l'incertitude élargie	Cv : 0,044 (OSHA) (n=60)
	Limite de détection	0,01 µg/mL (25mL) -> 0.25 µg/filtre -> 0.26 µg/m ³ (960L) (OSHA) 0,04 µg/filtre soit 0.2 µg/m ³ (200 L) (INSHT)
	Limite de quantification	np

Méthode n°4 : spectrométrie fluorescence X (SFX)

Paramètres descriptifs		Méthode 4
		SFX - 1 protocole : HSE MDHS 91/2
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système prélèvement	Échantillonneur de poussière inhalable ou alvéolaire approprié en veillant au taux de charge (< 0.5 mg pour Ø 25 et 1 mg pour Ø 37) et pour les particules de taille < 2.5 µm. Membrane EC 0.8 µm recommandée
	Débit	Selon l'échantillonneur
	Volume	60 L (pour validation)
	Durée	Échantillonnage de 30 min
Analyse	Préparation échantillon	Aucune
		Le support de prélèvement doit être adapté à l'analyse par SFX
		Éventuellement selon les caractéristiques de l'appareillage
		Placer l'échantillon entre deux films MYLAR (cuve liquide)
	Technique d'analyse	Spectrométrie de fluorescence X (SFX)
	Paramètres analytiques	Lignes : Kα ; puissance du tube : 100 kV, 25 mA ;
Détecteur : compteur de débit temps		

Données de validation		Méthode 4
		SFX - 1 protocole : HSE MDHS 91/2
VLEP-8h	Domaine de validation	de 0.1 à 0.5 et 0.5 à 2 VLEP-8h à 1 mg.m ⁻³ de 0.1 à 0.5 mg.m ⁻³ et de 0,5 à 2 mg.m ⁻³ de 6 à 30 µg et de 30 à 120 µg/filtre (60L)
	Coefficient désorption	NA
	Taux récupération	Non indiqué
	Capacité de piégeage	NA
	Linéarité de réponse du détecteur	Pas de problème à l'intérieur des spécifications de masse et de granulométrie
	Conservation stockage	NA
	Conditions environnementales	Éviter les pertes de poussière durant le transport Prise en compte des dépôts sur les parois impossible
	Sélectivité	Cr Kβ
	Spéciation	Spécifique pour le Mn ne distingue pas les composés
	Estimation de l'incertitude élargie	Incertitude globale : 29.5% de 0.1 à 0.5 mg.m ⁻³ 25.3% de 0,5 à 2 mg.m ⁻³
	Limite de détection	0.4 µg (peut être amélioré en augmentant le temps d'intégration mais dans une certaine limite → dégradation de la membrane)
	Limite de quantification	1 µg

Annexe 2.2 : Trinitrate de glycérol

Méthode n°1 : Prélèvement sur support contenant un adsorbant / Désorption solvant et ultrasons / Analyse HPLC – UV

Méthode n° 1 – prélèvement – traitement échantillon - analyse		Protocole n°1 DFG / IFA	Protocole n°2 OSHA 43
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Prélèvement de la phase gazeuse	Prélèvement de la phase gazeuse
Prélèvement	Actif / passif	Actif	Actif
	Système de prélèvement	Tube : Tenax (ORBO 402 – 100/50) Pompe à débit stable	Tube : Tenax-GC 2 zones (100/50-mg de lit d'adsorbant) Pompe personnelle
	Débit	0,5 L/min	1 L/min
	Volume	60 L	15 L
	Durée	120 min (2 h)	15 min
Analyse	Préparation échantillon	<ul style="list-style-type: none"> • Transfert de l'adsorbant dans un vial en verre, recouvert de 5 mL de méthanol • Vial fermé soumis à un bain d'ultra-sons pendant 15 min • Echantillon laissé au repos pendant 30 min • Aspiration du surnageant à l'aide d'une seringue, filtration et conditionnement dans un vial pour analyse 	<ul style="list-style-type: none"> • Transfert de l'adsorbant de chaque zone du tube dans des vials en verre séparés, recouvert de 2 mL de méthanol • Fermer les vials et laisser désorber une heure. Agiter les vials délicatement plusieurs fois pendant le temps de désorption
	Technique d'analyse	HPLC/UV	HPLC TEA ou HPLC-UV
	Paramètres analytiques	<ul style="list-style-type: none"> • Colonne : Hypersil ODS (longueur 25 cm, diamètre interne 2mm, granulométrie 3µm) • Température de colonne : 40°C • Eluant : Méthanol dans de l'eau ultrapure (30% v/v) • Débit : 0,2 mL/min • Pression : ~2,4.105 hPa • Volume injecté : 5 µL • Détecteur : UV • Longueur d'onde : 203 nm • Correction du blanc automatique 	<ul style="list-style-type: none"> • Colonne : DuPont Zorbax CN (4.6 mm x 25 cm) • Eluant : isooctane/isopropanol/ méthanol (90:6:4) (v/v) • Débit : 1 mL/min • Volume injecté : 10 µL • Détecteur : UV – 214 nm • Détecteur TEA : <ul style="list-style-type: none"> - HPLC Tpyrolyse : 550°C - HPLC Tinterface : 100°C - Débit O₂ : 5 mL/min - Debit He: 30 mL/min (vecteur) - Tpiège froid : -80°C (éthanol/eau ou n-propanol/eau, avec de l'azote liquide)

Méthode n° 1 – prélèvement – traitement échantillon - analyse		Protocole n°1 DFG / IFA	Protocole n°2 OSHA 43
Domaine de validation		Initial : 60 µg/m ³ à 1120 µg/m ³	Initial : 1000 à 4000 µg/m ³
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Taux de récupération déterminé 24h après dopage (conservation à T ambiante) : 101,1%	97,3 à 101%
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		Sans objet / prélèvement actif	Sans objet / prélèvement actif
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		Sans objet / prélèvement actif	Sans objet / prélèvement actif
Rétrodiffusion		Sans objet / prélèvement actif	Sans objet / prélèvement actif
Capacité / Volume de claquage		Non déterminé expérimentalement. Calcul à partir de la gamme de calibration : Cmax = 1120 µg/m ³ pour V = 60L	Volume de rétention déterminée expérimentalement : 426L
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Linéarité sur la gamme d'étalonnage : 0,25 à 2,5 µg/mL	Linéarité sur la gamme d'étalonnage : 0 à 30 µg/mL
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Essais de conservation : dopage de tubes conservés ensuite pendant 7 jours à T ambiante puis 29 jours à 4°C. Pas de diminution de la concentration.	Taux de récupération > 95% après 17 jours de stockage à Tambiant
Conditions environnementales		Non renseignées	Tests réalisés à 80% HR (capacité de rétention notamment)
Sélectivité / Interférences		<ul style="list-style-type: none"> Recouvrement de pics pour nitroglycérine et N-méthyl-2,4,6-N-tetranitroaniline Identification possible avec détecteur DAD 	<ul style="list-style-type: none"> Pas d'interférents connus au niveau du prélèvement Sur le plan analytique, interférences toujours possibles
Spéciation		oui	oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	u < 4% sur la gamme 60-1120 µg/m ³ pour 60L / (détermination par dopage de tubes)	•
	Limite de détection	Non renseignée :	
	Limite de quantification	0,03 mg.m ⁻³ pour 60 L	•
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie		Pour 28 µg sur support : <ul style="list-style-type: none"> Précision sur toute la procédure : 16% Reproductibilité analytique : 6,1%
	Limite de détection		= Lq
	Limite de quantification		• 19 µg/m ³ pour 15L
Informations complémentaires		-	-



Méthode 2 : Prélèvement sur support contenant un adsorbant / Désorption solvant / Analyse GC-TEA

Méthode n° 2 – prélèvement – traitement échantillon - analyse		Protocole n°3 / MétroPol M218
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Prélèvement de phase mixte
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	<ul style="list-style-type: none"> • Cassette 25 mm 2 pièces – filtre en fibre de quartz • Tube en verre : diam int 7 à 9 mm / 2 zones : 100 mg puis 50 mg de Tenax TA ou GR maintenues et séparées par des tampons de laine de verre ou de quartz → Montage en série • Pompe de prélèvement individuel
	Débit	0,25 à 1L/min
	Volume	15 à 100 L
	Durée	Non renseignée
Analyse	Préparation échantillon	<ul style="list-style-type: none"> • Désorption des 2 plages de TENAX en 1^{ère} étape séparément dans 2 flacons contenant chacun 2 mL de méthanol ou d'éthanol ou d'acétone ou d'un mélange hexane/méthane (80/20) <i>Le choix du solvant se fait en fonction des polluants suspectés dans l'atmosphère analysée et de leur solubilité préférentielle dans l'un ou l'autre des solvants proposés</i> • Désorption du filtre de la cassette en 2^{ème} étape • Fermeture hermétique des 2 flacons • Après 30 min d'agitation mécanique ou 10 min aux ultra-sons, filtration des solutions de désorption sur capsule filtrante en PTFE
	Technique d'analyse	GC/TEA
	Paramètres analytiques	<ul style="list-style-type: none"> • Colonnes capillaires wide ou medium bore (0,53 ou 0,32 mm de diamètre interne, phase peu polaire (CP index 5 à 8) équivalente à DB-1, OV-1, SPB-1, SPB-5, HP-5, DB-5, ... Epaisseur de film recommandée : 1 ou 1,5 µm, longueur de colonne : 15m • Gaz vecteur : He • Conditions chromatographiques : <ul style="list-style-type: none"> - T colonne : 80 à 230°C à 10°C/min°C - T injecteur : 160 à 180°C - Pression en tête de colonne : 3,5 PSI - Injection : 1µL - Injecteur de type split / splitless, rapport de division 1/10 • Conditions de détection : <ul style="list-style-type: none"> - Détecteur : TEA - Débit d'O₂ dans le générateur d'O₃ : ~3 mL/min - Vide dans chambre de réaction : ~-0,10 à 0,20 mm Hg - T du photomultiplicateur : <-12°C - T de pyrolyse : influence directe sur la réponse du détecteur

Méthode n° 2 – prélèvement – traitement échantillon - analyse		Protocole n°3 / MétroPol M218
Domaine de validation		Initial : 2,7 à 58 µg soit 90 µg/m ³ à 1900 µg/m ³ pour 30 L d'air prélevé
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Taux de récupération moyen : 97,2% (min = 93,9%). Ecart-type 2,4%
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		Sans objet / prélèvement actif
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		Sans objet / prélèvement actif
Rétrodiffusion		Sans objet / prélèvement actif
Capacité / Volume de claquage		Non déterminé mais : <ul style="list-style-type: none"> le domaine de validation (borne haute à 1900 µg/m³) couvre largement 2*VLEP Vmax recommandé déterminé à 100L
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Réponse du détecteur linéaire dans le domaine : 10 ⁻¹² ou 10 ⁻¹³ à 10 ⁻⁹ moles injectées
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Essais de conservation : conservation pendant 10 jours à T ambiante. Taux de récupération moyen : 100,2% (min = 95,49%) / Ecart-type 3,6%.
Conditions environnementales		Pas d'information (mais vu la nature du support, information de la méthode 1 sont transposables)
Sélectivité / Interférences		Prélèvement : pas d'information (mais vu la nature du support, information de la méthode 1 sont transposables) Indication : « Il est nécessaire de vérifier, dans chacune des cas, l'aptitude de la colonne à la séparation de la substance à doser, du ou des étalons internes et des interférents éventuels »
Spéciation		oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	
	Limite de détection	
	Limite de quantification	
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Pour le domaine de validation initial : <ul style="list-style-type: none"> débit pompe (<±5%) σ conservation (3,6%) σ taux récup (2,4%)
	Limite de détection	Ld considérée à 5 µg/m ³ pour 30L
	Limite de quantification	Non renseignée : LQ estimée = 3,3*LD = 16,5 µg.m ⁻³ pour 30 L
Informations complémentaires		-

Méthode 3 : Prélèvement sur tube contenant un adsorbant / Désorption solvant / Analyse GC-ECD

Méthode n° 3 – prélèvement – traitement échantillon - analyse		Protocole n°4 / NIOSH 2507
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Prélèvement de la phase gazeuse
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	<ul style="list-style-type: none"> • Tube en verre : 2 zones : 100 mg puis 50 mg de Tenax GR • Pompe de prélèvement
	Débit	0,2 à 1 L/min
	Volume	3 à 100 L
	Durée	Non renseignée
Analyse	Préparation échantillon	<ul style="list-style-type: none"> • Désorption des 2 plages de TENAX séparément dans 2 flacons contenant chacun 2 mL d'éthanol • Fermeture hermétique des 2 flacons • Laisser désorber pendant 30 min avec agitation occasionnelle
	Technique d'analyse	GC/ECD
	Paramètres analytiques	<ul style="list-style-type: none"> • Colonne : verre / 1m * 4mm / 2mm diamètre interne / ID 10%/ OB-17 / 60-80 mesh / gas Chrom Q • Gaz vecteur : 95% argon/méthane, 75 mL/min • T colonne : 125°C • T injection : 160°C • T détecteur : 280°C • Volume d'injection : 2 µL

Méthode n° 3 – prélèvement – traitement échantillon - analyse		Protocole n°4 / NIOSH 2507
Domaine de validation		Initial : 560 µg/m ³ à 3200 µg/m ³ pour 15 L 3 à 45 µg par échantillon
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Taux de récupération moyen: 97,6% (écart type de répétabilité = 0,051). Ecart-type 2,4%
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		Sans objet / prélèvement actif
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		Sans objet / prélèvement actif
Rétrodiffusion		Sans objet / prélèvement actif
Capacité / Volume de claquage		<ul style="list-style-type: none"> • Pas de claquage jusqu'à 261L à 1,1 L/min (capacité de 1 mg) • Vmax recommandé : 100L •
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Non renseigné
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		25 jours à 25°C Pas de perte de la quantité de nitroglycérine sur le tube
Conditions environnementales		Pas d'information (mais vu la nature du support, information de la méthode 1 sont transposables)
Sélectivité / Interférences		Pas d'information sur le prélèvement (mais vu la nature du support, information de la méthode 1 sont transposables). Pas d'interférences connues sur le plan analytique
Spéciation		oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	
	Limite de détection	
	Limite de quantification	
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Pour le domaine de validation initial : <ul style="list-style-type: none"> • Accuracy (± 20%) • Overall precision (0,104) • Biais (-0,02%)
	Limite de détection	Ld = 0,6 µg / échantillon
	Limite de quantification	Non renseignée
Informations complémentaires		

Annexe 2.3 : Tétrachlorure de carbone

Méthode n° 1 – prélèvement actif sur adsorbant – désorption solvant - GC/FID

Méthode n° 01 – prélèvement actif sur adsorbant – désorption solvant - GC/FID				
Paramètres descriptifs		MTA/MA-042/A99	NIOSH-1003 OSHA 07	NF ISO 16200-1 ISO 9486 MDHS 96
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		GAZ		
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif par pompage		
	Système de prélèvement	TCA Charbon actif 100/50	TCA Charbon actif 100/50	TCA Charbon actif 100/50
	Débit	300 mL.min ⁻¹	10 à 200 mL.min ⁻¹	20 à 200 mL.min ⁻¹ pour CCl ₄ : débit 30 mL.min ⁻¹ pour 8 heures (ISO 9486)
	Volume	15 litres	15 litres	10 litres si temps plus court augmenter le débit jusqu'à 200 mL.min ⁻¹ max
	Durée	1 heure	1 à 24 heures	1 à 8 heures
Analyse	Préparation échantillon	désorption 1 mL CS ₂	désorption 1 mL CS ₂	désorption 1 mL CS ₂
	Technique d'analyse	GC/FID		
	Paramètres analytiques	CPG capable de détecter 5µg avec ratio signal bruit 5-1 colonne silice fondue de 25 m de long et 0,2 mm de diamètre interne 1 µl injecté échantillons et standards Conditions chromatographiques Injecteur : 230°C T°C four : de 60 à 250°C Gaz vecteur : He	colonne capillaire 30 m x 0,32 mm 1,8 µm film DP/DMPS 1 µl injecté Température : injecteur 200°C, détecteur 250°C 35°C 3min à 150°C 8°C par min Gaz porteur He	colonne silice fondue 50 m x 0,22 mm épaisseur film 0,5 à 2,0 µm phases stationnaires BP-1 ou BP-10 1 à 5 µl injectés conditions chromatographiques T°C 50 à 200°C à 5°C/min débit gaz He : 0,7 à 0,8 mL.min ⁻¹
Données de validation				
Domaine de validation	3,273 - 68,95 mg.m ⁻³ pour 15 litres d'air	65 - 299 mg.m ⁻³	1 à 1000 mg.m ⁻³ pour 10 litres échantillonnés 10 à 10 000 mg.m ⁻³ pour 1 litre échantillonné pas spécifique au CCl ₄	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	Coef variation : 0,77 à 4,1% Efficacité 96 à 101%	93% 32 - 4800 µg soit 2,1 à 320 mg.m ⁻³ pour 15 litres	D>75%	
Capacité Volume de claquage	humidité 81 % concentration : 60 mg.m ⁻³	Vmax = 150 litres 2 à 105 ppm soit	si capacité non dépassée efficacité 100%	

Méthode n° 01 – prélèvement actif sur adsorbant – désorption solvant - GC/FID				
Paramètres descriptifs	MTA/MA-042/A99		NIOSH-1003 OSHA 07	NF ISO 16200-1 ISO 9486 MDHS 96
	débit : 0,216 l.min ⁻¹ 22 litres soit 1,320 mg tube humidité 92 % concentration : 78 mg.m ⁻³ débit : 0,210 l.min ⁻¹ 17 litres soit 1,326 mg tube		13 à 671 mg.m ⁻³ Vmin = 3 litres (10ppm soit 64 mg.m ⁻³)	volume saturation > 45 litres pour 322 mg.m ⁻³ H% faible dépend t°C air, H%, concentration de vapeur et d'autres composés vérifier la zone 2 du tube < 10% ou tube en série
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	passage gamme étalonnage préparée		linéarité FID avec des solutions étalon préparées passage gamme étalonnage préparée	linéarité FID avec des solutions étalon préparées passage gamme étalonnage préparée
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	étude stabilité avec 3 chlorés H% 78 et [68 mg.m ⁻³] 5j (t° a) / 7j (frais) / 14j (t° a) 65 / 67 / 66 CV 1,37 / 1,17 / 1,98 % différence : -4,40 / -1,82 / -3,03 %		30 jours après prélèvement	si pas analysés dans les 8h après fin prélèvement stockage dans récipient hermétique au freezer du réfrigérateur essais de conservation sur mélanges de COV ; perte de 10% au bout de 21 jours
Conditions environnementales	Capteur vertical		Capteur dans la zone de respiration du travailleur	en prélèvement individuel positionner le capteur verticalement
Sélectivité / Interférences	autres COV au même temps de rétention optimiser les conditions chromatographiques H%		autres COV au même temps de rétention optimiser les conditions chromatographiques H%	autres COV au même temps de rétention optimiser les conditions chromatographiques H%
Spéciation	oui		oui	oui
Caractéristiques				
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	coefficient de variation H% de 27 à 79 Conc de 3,2 à 69 mg.m ⁻³ CV de 0,97 à 6,4 soit -5,4 à +2,7	18% (NIOSH1003) 25% (OSHA07)	si fidélité 5 à 10 % sur le domaine 0,1 à 2 fois la VLEP (prélèvement + analyse) incertitude globale 30%
	Limite de détection	0,016 mg sur le tube 1,1 mg.m ⁻³ pour 15 litres	4 µg sur le support pour 15 litres soit 0,27 mg.m ⁻³	3,3 µg 1er point de gamme soit 0,33 mg.m ⁻³ pour 10 à 15 litres
	Limite de quantification	0,048 mg sur le tube 3,2 mg.m ⁻³ pour 15 litres	20 µg sur le support pour 15 litres soit 0,80 mg.m ⁻³	10 µg 1er point de gamme soit 1 mg.m ⁻³ pour 10 à 15 litres
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR	NR	NR
	Limite de détection	0,016 mg sur le tube 3,5 mg.m ⁻³ pour 4,5 litres	4 µg sur le support pour 15 litres soit 0,89 mg.m ⁻³	-
	Limite de quantification	0,048 mg sur le tube 11 mg.m ⁻³ pour 4,5 litres	20 µg sur le support pour 4,5 litres soit 4,4 mg.m ⁻³	-

Méthode n° 2 – prélèvement actif sur adsorbant – désorption thermique - GC/FID ou GC/ECD

Méthode n° 02 – prélèvement actif sur adsorbant – désorption thermique- GC/FID ou GC/ECD (MDHS 72, NFEN 16017-1, DFGMéthod 2)				
Paramètres descriptifs		MDHS 72	NF EN 16017-1	DFG Méthod 2
Gaz/vapeur - Aérosol -		GAZ		
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif par pompage		
	Système de prélèvement	Support adsorbant (60/80 mesh) Tenax ; Chromosorb 106 conditionnement à 250°C pendant 16 h pour Tenax, Chromosorb 106 tube adapté pour l'appareil d'analyse ; 90 mm x 6,3 mm contenant 200 mg polymère poreux à 300 mg CA	tube adaptable à l'appareillage de DT : tube en acier 90 mm x 6,3 mm diamètre 200 à 1000 mg d'adsorbant de polymère poreux 250 mg ou tamis moléculaire CA 500 mg tubes doivent pouvoir être fermés hermétiquement avec raccords filetés et joints PTFE conditionnement préalable 10 min avec gaz vecteur de 100 mL.min ⁻¹ ; vérifier le blanc <10% de l'aire type des composés à analyser	Tube 6,3 mm x 90 mm contenant 200 mg Tenax TA
	Débit	5 mL.min ⁻¹ jusqu'à 200 mL.min ⁻¹ pour des temps plus courts (10 min) débit à +ou- 5% différence début et fin < 10%	5 mL.min ⁻¹ jusqu'à 500 mL.min ⁻¹ (s'assurer que le volume de claquage n'est pas dépassé : 70% du volume de claquage ou 50% du volume de sécurité) pour CCl ₄ : 15 litres si Chromosorb 106 4,3 litres si Tenax TA débit à +ou- 5%	5 mL.min ⁻¹ sceller les tubes dès la fin du prélèvement
	Volume	2,5 litres	1 à 10 litres pour CCl ₄ : 22 litres si Chromosorb 106 6,2 litres si Tenax TA	200 mL maximal
	Durée	jusqu'à 8 heures	NR	40 minutes
Analyse	Préparation échantillon	préconditionnement à 250°C (180°C pour Porapak) sur 10 min blanc acceptable si <100 ng mesure d'exposition embout vertical les obturer après prélèvement	préconditionnement à 250°C (180°C pour Porapak) sur 10 min blanc acceptable si <100 ng mesure d'exposition embout vertical les obturer après prélèvement	préparation des tubes Tenax TA avant prélèvement par chauffage 10 min à 280°C puis vérification des blancs
	Technique d'analyse	GC/FID		GC/ECD
	Paramètres analytiques	colonnes 50 m x 0,22 mm 50 m dimethylsiloxane 50 m cyanopropyl, phenyl et methyl siloxane capillaire conditions de désorption : 250°C temps 5 min ; ligne de transfert 150°C ; piège froid -30°C jusqu'à 300°C ; gaz porteur He température de 50 à 250°C à 5°C par min	dopage liquide ou vapeur conditions DT t°C 250 à 350°C ; durée 5 à 15 min ; débit 30 à 50 mL.min ⁻¹ piège bas de +20 à -180°C ; piège haut 250 à 350°C ; adsorbant du piège le même 40 à 100 mg ; gaz vecteur He ; pour CCl ₄ 120°C avec Tenax et 160°C avec Chromosorb 106 pour CPG id MHS72	colonne capillaire DB-624 30 m ; épaisseur film 1,4 µm détecteur 300°C gaz vecteur : Ar/méthane à 30 mL.min ⁻¹ programme température 40°C (6 min) puis 120°C (1,2 min) puis 200°C (7 min) augmentation 8°C par minute élution après 9,8 min

Méthode n° 02 – prélèvement actif sur adsorbant – désorption thermique- GC/FID ou GC/ECD (MDHS 72, NFEN 16017-1, DFGMéthod 2)			
Paramètres descriptifs	MDHS 72	NF EN 16017-1	DFG Méthod 2
Données de validation			
Domaine de validation	0,2 à 100 mg.m ⁻³ pour 2.5 litres Non spécifique à CCl ₄	0,5 à 100 mg,m ⁻³ pour 6.2 à 22 litres Non spécifique à CCl ₄	0,74 – 5,49 mg.m ⁻³ pour 200 mL spécifique à CCl ₄
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	Exigence 95%	Exigence 95%	>98%
Capacité / Volume de claquage	Essai de rétention 12,4 litres sur Tenax 44 litres sur Chromosorb 106	1 mg par tube 8,1 litres sur Tenax 28,6 litres sur Chromosorb 106	Essai en atmosphère contrôlée – concentration 5,45 mg.m ⁻³ – V=500 mL Claquage négligeable Soit 2,7 µg (soit 13,5 mg.m ⁻³ pour 200 mL)
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	dopage liquide à partir d'une solution mère à préparer à 10 mg.l ⁻¹ courbe d'étalonnage	dopage liquide à partir d'une solution mère à préparer à 10 mg.l ⁻¹ mg/l courbe d'étalonnage	Gamme de concentration de 0,030 à 6,9 mg.m ⁻³ (courbe d'étalonnage obtenue à partir d'un système dynamique de génération de concentration connue de CCL4)
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	analyse dès la fin du prélèvement sceller les prélèvements si analyse non effectuée dans les 8 h	analyse dès la fin du prélèvement sceller les prélèvements si analyse non effectuée dans les 8 h Tenax à 10 µg de charge (hexane) à t°C ambiante après 5 mois 99,7%	analyse dès la fin du prélèvement sceller avec bouchons swagelock et joints PTFE essais de conservation de 1 à 28 jours avec stockage à t°C ambiante pas de perte taux de récupération : 99%
Conditions environnementales	mesure T°C, HR% et pression kPa	disposition verticale dans la zone respiratoire mesure T°C, HR% et pression kPa blancs terrain	Exposition individuelle ou mesure fixe tester les tubes avant prélèvement T°C, H% et pression kPa sont mesurés au cours du prélèvement
Sélectivité / Interférences	autres COV au même temps de rétention optimiser les conditions chromatographiques méthode validée jusqu'à 95% HR	autres COV au même temps de rétention optimiser les conditions chromatographiques méthode validée jusqu'à 95% HR O3 et NOx peuvent interférer ; volume de prélèvement à réduire	spécifique pour le détecteur ECD une 2ème détermination avec détecteur MS peut confirmer pour FID risque de coélution
Spéciation	oui	oui	Oui
Caractéristiques			
s de détermination de	Estimation de l'incertitude élargie	NR	<30% pour ADLT 25% avec k=4

Méthode n° 02 – prélèvement actif sur adsorbant – désorption thermique- GC/FID ou GC/ECD (MDHS 72, NFEN 16017-1, DFGMéthod 2)				
Paramètres descriptifs		MDHS 72	NF EN 16017-1	DFG Méthod 2
	Limite de détection	NR	0,20 mg.m ⁻³ pour 10 litres	0,018 mg.m ⁻³ calculé à partir de la LQ pour volume prélevé de 200 ml
	Limite de quantification	NR	0,50 mg.m ⁻³ pour 10 litres	0,055 mg.m ⁻³ pour volume prélevé de 200 ml
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR	NR	NR
	Limite de détection	NR	NR	NR
	Limite de quantification	NR	NR	NR

Méthode n° 3 – prélèvement passif sur adsorbant – désorption solvant – GC/FID

Méthode n° 03 – passif sur adsorbant – désorption solvant – GC/FID		
Paramètres descriptifs	ISO 16200-2 HSE/MDHS-88	
Gaz/vapeur – Aérosol – Mixte	GAZ	
Prélèvement	Actif / passif	PASSIF
	Système de prélèvement	Charbon actif
	Débit	pour CCL4 type A (orsa-5) : 6,21 cm ³ .min ⁻¹ type B (3M) : 30,2 cm ³ .min ⁻¹ /26,6 cm ³ .min ⁻¹ (MDHS88) type C (SKC) : 14,1 cm ³ .min ⁻¹ type E (Assay) : 6,43 cm ³ .min ⁻¹ mesurer la T°C et Patm pour l'expression des résultats dans les conditions normales
	Volume	type A (orsa-5) : 6,21 cm ³ .min ⁻¹ soit 0,19 litre pour 30 min (MDHS88) ou 3 litres pour 8 heures type B (3M) : 30,2 cm ³ .min ⁻¹ soit 14 litres pour 8 heures type B (3M) : 26,6 cm ³ .min ⁻¹ soit 0,80 litres pour 30 min ou 13 litres pour 8 heures (MDHS88) type C (SKC) : 14,1 cm ³ .min ⁻¹ soit 3 litres pour 8 heures ; 0,42 litres pour 30 min ou 6,8 litres pour 8 heures (MDHS88) type E (Assay) : 6,43 cm ³ .min ⁻¹ soit 3,1 litres pour 8 heures
	Durée	30 min à 8h
Analyse	Préparation échantillon	désorption CS ₂ ou autre solvant
	Technique d'analyse	GC/FID
	Paramètres analytiques	1 à 5 µl injectés colonne silice fondue 50 m x 0,22 mm épaisseur film 0,5 à 2,0 µm phases stationnaires BP-1 ou BP-10 conditions T°C 50 à 200°C à 5°C.min ⁻¹ débit gaz He : 0,7 à 0,8 mL pour CCL4 indices de rétention BP-1 : 663 BP-10 : 697
Données de validation	1 à 1000 mg.m ⁻³ pour 8h non spécifique au CCL ₄	
Conditions de détermination VLEP/VLCT	Non disponible	
Variation de débit Retrodiffusion Taux de récupération	NR	
Conservation	Au réfrigérateur après prélèvement	
Coefficient de désorption	Selon EN838	
Interférence	Vitesse d'air et H% trop élevée	
Incertitudes	EN838	
LQ	1 mg.m ⁻³ point bas de la gamme pour 8h	

Méthode n°4 – prélèvement passif sur adsorbant – désorption thermique – GC/FID

Méthode n° 04 – passif sur adsorbant – désorption thermique – GC/FID		
Paramètres descriptifs	HSE/MDHS-80 NF EN ISO 16017-2	
Gaz/vapeur – Aérosol – Mixte	GAZ	
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Tenax GR Chromosorb 102
	Débit	Tenax GR : 0,59 cm ³ .min ⁻¹ (niveau B) Chromosorb 102 : 0,48 cm ³ .min ⁻¹ (niveau B)
	Volume	1,4 litres pour 4 h ou 2,8 litres pour 8 h
	Durée	4 à 8 h pour ADLT
Analyse	Préparation échantillon	conditionnement du tube avant prélèvement à t°>à t°de DT pendant 10 min sous courant vecteur à 100 mL.min ⁻¹ blanc si aire pic < 10% aires des composés à étudier
	Technique d'analyse	GC/FID
	Paramètres analytiques	colonnes capillaires (EX: BP1 ou BP10)
Données de validation	0,002 à 100 mg.m ⁻³ 1 à 1000 mg.m ⁻³ non spécifique au CCl ₄	
Coefficient de désorption	Exigence > 95%	
Variation du débit	Stable et constant Vérifications visuelles des tubes tous les 100 utilisations	
Conservation	Réfrigération après prélèvement 5mois (MDHS80)	
Interférence	H% 95 max pour les polymères poreux	
Incertitudes	Exigence < 30% Cv12% non spécifique	
Retrodiffusion Taux de récupération	NR	
LQ	0,002 mg.m ⁻³ point bas de la gamme pour 8 h 1 mg.m ⁻³ point bas de la gamme pour 8 h	

Annexe 2.4 : Amitrole

Méthode n°1 – Prélèvement par barbotage, analyse par chromatographie liquide à haute performance avec détection UV

Méthode 1 – Prélèvement par barbotage, analyse par chromatographie liquide à haute performance avec détection UV OSHA PV 2006		
Paramètres descriptifs		
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte	Substance solide; présence dans l'air sous forme de gouttelettes d'une formulation	
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif par pompage
	Système de prélèvement	Barbotage dans l'eau
	Débit	1 L.min ⁻¹ .
	Volume	60 L
	Durée	60 min
Analyse	Préparation échantillon	Aucune
	Technique d'analyse	Chromatographie à haute performance avec un détecteur UV
	Paramètres analytiques	Eluant : eau ; détecteur à 205 nm
Données de validation		
Domaine de validation	Méthode partiellement validée (OSHA) Uniquement une limite de détection analytique est renseignée	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NA	
Taux de récupération	Après le passage de 60 L d'air par les barboteurs le taux de récupération était de 87,5 % (barboteurs contenant 15mL d'eau dopés avec 23,71 µg d'amitrole, ce qui correspond à 0,4 mg.m ⁻³)	
Capacité / Volume de claquage	Pas de données (Vu la bonne solubilité dans l'eau probablement pas de problème)	
Linéarité réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Non renseignée	
Conservation avant analyse	Après le passage de 60 L d'air et le stockage à l'abri de la lumière de 33 jours, le taux de récupération était de 79,9 % (barboteurs contenant 15mL d'eau dopés avec 23,71 µg d'amitrole, ce qui correspond à 0,4 mg.m ⁻³)	
Conditions environnementales	Non renseignées	
Sélectivité / Interférences	Sur base de l'optimisation des paramètres chromatographiques/ Pas d'interférence connue pour la procédure de prélèvement	
Estimation de l'incertitude élargie	Non renseignée	

Méthode 1 – Prélèvement par barbotage, analyse par chromatographie liquide à haute performance avec détection UV OSHA PV 2006	
Limite de détection	Limite de détection analytique : 0,51 ng par injection soit 0,004 mg par m ³ pour 60 L d'air (<i>V injection = 30 µL, Vbarboteur = 15 mL</i>)
Limite de quantification	Non renseignée
Informations complémentaires	

Méthode 2 – Prélèvement sur un support contenant un absorbant, désorption solvant, analyse par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur NPD

Méthode 2 – Prélèvement sur filtre en fibre de quartz, désorption à l'acétone et dérivation à l'aide d'anhydride acétique, analyse par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur thermoionique. MétroPol 062		
Paramètres descriptifs		
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Substance solide; présence dans l'air sous forme de gouttelettes d'une formulation
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif par pompage
	Système de prélèvement	Cassette porte-filtre 37 mm contenant un filtre en fibre de quartz
	Débit	2 L.min ⁻¹ au maximum
	Volume	100 L (Volume maximal recommandé)
	Durée	50 min
Analyse	Préparation échantillon	Le filtre est désorbé le jour même du prélèvement, dans 2 mL d'acétone sèche et 15 µL d'anhydride acétique
	Technique d'analyse	Le produit de dérivation avec l'anhydride acétique (3-acétamido-1,2,3-triazole) est analysé par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur thermoionique.
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire de 30 m - interne 0,32 mm- phase RSL 150 ou équivalente (Polydiméthylsiloxane)
Données de validation		
Domaine de validation	0,02-0,4 mg par m ³	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	Valeur moyenne de KT : 86,1 % ; écart-type : 1,7 pour 100 L (2 L/minute)	
Taux de récupération	Valeur moyenne de KD : 98,2 % ; écart-type : 1,2 pour 100 L (2 L/minute)	
Capacité / Volume de claquage	Pas de données	
Linéarité réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Vérifiée de 0,02 à 0,40 mg.m ⁻³ pour 100 L d'air prélevé	
Conservation avant analyse	L'amitrole est instable et la dérivation doit se faire le jour du prélèvement. Le dérivé est stable pendant 12 jours à température ambiante. Valeur moyenne de KC : 91,9 % ; écart-type : 6,4 ; valeur moyenne de KC : 92,1% ; écart-type : 4,1 (étal.ext, resp. interne) (essais réalisés sur dérivé d'amitrole)	
Conditions environnementales	Non renseignées	
Sélectivité / Interférences	Sur base de l'optimisation des paramètres chromatographiques	
Estimation de l'incertitude élargie	Non renseignée	

Méthode 2 – Prélèvement sur filtre en fibre de quartz, désorption à l'acétone et dérivation à l'aide d'anhydride acétique, analyse par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur thermoionique. MétroPol 062	
Limite de détection	Limite de détection instrumentale : 2µg sur le filtre (désorption 2 mL) soit 0,02 mg par m ³ pour 100 L d'air
Limite de quantification	Non renseignée
Informations complémentaires	

Annexe 2.5 : Cyanures : HCN, KCN, NaCN

Paramètres 1/3		Méthode 1	Méthode 2	Méthode 3	Méthode 4	Méthode 5	Méthode 6
		Tube chaux sodée / CI	Tube chaux sodée / CI	Filtre imprégné / CI	Tube chaux sodée / Spectrophotométrie	Barbotage / Potentiométrie	Filtre imprégné / Potentiométrie
		OSHA 1015	NIOSH 6017	MétoPol M178	NIOSH 6010	4 protocoles (MDHS HSE 56/2 ; BIA 6725 ; OSHA ID120 ; NIOSH 7904)	MétoPol M179
Prélèvement	Actif / passif	Passif	Actif	Actif	Actif	Actif	Actif
	Système prélèvement	badge SKC ULTRA II (600 mg de chaux sodée soit 4 mL) avec suivi de la température et la pression sur site	Pompage sur tube chaux sodée (600-200 mg) <u>avec filtre fibre de quartz 5 mm</u>	Cassette fermée diamètre 25 mm avec filtre en cellulose imprégné de soude	Pompage sur tube chaux sodée (600-200 mg) <u>avec filtre fibre de quartz 5 mm</u>	Pompage + barbotage (<u>avec sous sans pre filtre : le filtre pouvant être analysé en vue de déterminer les CN-particulaires</u>) - MDHS : prefiltrer (GFA ou ester de cellulose) + barboteur de 10 mL 0.1M KOH) - BIA : B70 0.1 M NaOH - OSHA : prefiltrer ester de cellulose + barboteur 10 mL 0.1 N NaOH - NIOSH : filtre PVC + barboteur 10 mL de 0.1 N KOH	Cassette fermée diamètre 25 mm avec filtre en cellulose imprégné de soude
	Débit	28.4 mL/min à 25°C et 760 mmHg : débit déterminé expérimentalement (entre 0 et 20h à 21.8 mg.m ⁻³ ; SD 1.25 mL/min et 4.4% de RSD) ; variation < 10 % et retrodiffusion testée à 1 et 2h à environ 40 µg de CN (sans effet)	0.05 à 0.2 l/min	1 l/min cassette fermée	0.05 à 0.2 l/min	- MDHS : 0.2 à 1 l/min - BIA : 1.16 l/min - OSHA : 1 l/min ; - NIOSH 0.5 à 1 l/min	1 l/min cassette fermée
	Volume	np (calculé à 6.816 L)	min 2 L à 5 ppm / max 90 L (méthode validée sur 3 l)	de 15 à 480 l	min 2 L à 5 ppm / max 90 L (méthode validée sur 3 l)	- MDHS : 10 à 40 L MAX - BIA : 140 L - OSHA : 90 - 120 L - NIOSH : 10 à 0.5 mg.m ⁻³ - 180 L à 11 mg.m ⁻³ (méthode validée sur 12 L)	de 15 à 480 l
	Durée	240 min ou 15 min		de 15 min à 8h		BIA : 120 min ; OSHA 60 min	de 15 min à 8h

Paramètres 1/3		Méthode 1	Méthode 2	Méthode 3	Méthode 4	Méthode 5	Méthode 6
		Tube chaux sodée / Cl	Tube chaux sodée / Cl	Filtre imprégné / Cl	Tube chaux sodée / Spectrophotométrie	Barbotage / Potentiométrie	Filtre imprégné / Potentiométrie
		OSHA 1015	NIOSH 6017	MétoPol M178	NIOSH 6010	4 protocoles (MDHS HSE 56/2 ; BIA 6725 ; OSHA ID120 ; NIOSH 7904)	MétoPol M179
Analyse	Préparation échantillon	Ech de chaux sodée + 3.5 mL d'eau ; agitation à 40 rpm pdt 60 min ; laisser sédimenter pdt 15 min ; filtrer 2 mL dans des vials adaptés au passeur d'échantillon de la Cl.	Ech de chaux sodée désorbé dans 10 mL d'eau, agitation et laisser 60 min	Désorption du filtre par distillation acide ; Volume final 50 mL ; oxydation des cyanures en cyanates par ajout d'hypochlorite de sodium	Ech de chaux sodée désorbé dans 10 mL d'eau, agitation et laisser 60 min	- MDHS : desorption ds 25 mL de 0.1 M KOH - BIA : desorption ds 50 mL ? - OSHA : desorption ds 25 mL de 0.1 N NaOH - NIOSH : desorption ds 25 mL de 0.1 N KOH	Désorption du filtre par distillation acide ; Volume final 50 mL ; oxydation des cyanures en cyanates par ajout d'hypochlorite de sodium
	Technique d'analyse	Chromatographie ionique / détection ampérométrie	Chromatographie ionique / détection ampérométrie	Chromatographie ionique / détection conductimétrie	Spectrométrie UV / Visible	Electrode spécifique CN	Electrode spécifique CN
	Paramètres analytiques	injection 25 µl, éluant NaOH, colonne et precolonne échangeuse d'anions, détection Ag° vs. Ref AgCl	injection 50 µl, éluant NaAc, NaOH et éthylenediamine, colonne et precolonne échangeuse d'anions, détection Ag° vs. Ref AgCl	Eluant carbonate/bicarbonates ; boucle d'injection 50 µl - Colonne AS14 et pre colonne AG14 ; supresseur avant détecton conductimétrique ; solution d'étalonnage a utiliser dans les 2 h (apres reaction d'oxydation en raison de la degradation possible des cyanates)	Developpement de la couleur (N-chlorosuccinimide/ succinimide oxidizing agent and barbituric acid/pyridine coupling agent) et lecture à 580 nm (cuve de 1 cm)	La méthode MDHS détaille la méthode de calibration de l'électrode spécifique	

Paramètres 2/3		Méthode 1 passif	Méthode 2 actif	Méthode 3 actif	Méthode 4 actif	Méthode 5 actif	Méthode 6 actif	
		Tube chaux sodée / CI		Tube chaux sodée / CI	Filtere imprégné / CI	Tube chaux sodée / Spectrophotométrie	Barbotage / Potentiométrie	Filtere imprégné / Potentiométrie
		OSHA 1015		NIOSH 6017	MétoPol M178	NIOSH 6010	4 protocoles (MDHS HSE 56/2 ; BIA 6725 ; OSHA ID120 ; NIOSH 7904)	MétoPol M179
Analyse	Domaine de validation	1.1 à 22 mg.m^{-3} pour 6.8 L	de 0.3 à 260 mg.m^{-3} pour un ech de 3 L 10 à 300 μg de CN- / ech	0.2 à 12 mg/l de CNO- dans le distillat (à V = 50 mL)	de 0.3 à 260 mg.m^{-3} pour un ech de 3 L 10 à 300 μg de CN- / ech	- MDHS : 0.58 à 67 mg CN/m3 (pour v=10 L) - BIA : 0.58 à 10.6 mg CN/m3 - OSHA : 0.28 à 28 mg CN/m3 - NIOSH : 5 à 20 mg CN /m3	0.2 à 12 mg/l de CNO- dans le distillat (à V = 50 mL)	
	Coefficient désorption	par dopage de 4 ech entre 7.48 et 150,6 μg de CN (soit de 0.1 à 2 X conc cible de 11 mg.m^{-3}) : eff d'extraction de 97.9% ; pas d'influence de l'humidité à 80%	L'efficacité de désorption doit être systématiquement évaluée ; Efficacité de désorption faible si [CN] ds le tube < à 10 μg		<u>L'efficacité de désorption doit être systématiquement évaluée</u> ; Efficacité de désorption faible si [CN] ds le tube < à 10 μg	NA		
		Données obtenues par generation atmos. D'HCN : 18 ech à 11 mg.m^{-3} avec analyse de t=0 à 18 jours à température ambiante (et 80 % humidité) : taux de recuperation moyen de 99.1%	Basée sur l'évaluation de la méthode NIOSH 6010 (évaluation sur 22 ech. HCN gaz et 22 ech KCN liquide) - HCN : 22 ech collectés à 0.2 l/min pdt 15 min entre 2 et 15 mg.m^{-3} pour V=3L : recouvrement proche de 100% - dopage avec KCN (stockage pour analyse de la conservation) : stabilité pdt au moins 2 semaines analyse de 22 tubes dopés entre 10 et 50 μg : recouvrement proche de 100% et precision ("pooled") de 0.041. Efficacité de désorption faible si conc < à 10 μg	Récupération à 2 mg/l et à 4 mg/l avec n=23 mesures par concentration ; efficacité de captage > 95 %	Basée sur l'évaluation de la méthode NIOSH 6010 (évaluation sur 22 ech. HCN gaz et 22 ech KCN liquide) - HCN : 22 ech collectés à 0.2 l/min pdt 15 min entre 2 et 15 mg.m^{-3} pour V=3L : recouvrement proche de 100% - dopage avec KCN (stockage pour analyse de la conservation) : stabilité pdt au moins 2 semaines analyse de 22 tubes dopés entre 10 et 50 μg : recouvrement proche de 100% et precision ("pooled") de 0.041. Efficacité de désorption faible si conc < à 10 μg	- MDHS : precision analytique de $\pm 6.6\%$ à 10 μg CN ; $\pm 5.4\%$ pour 100 μg CN et $\pm 4.3\%$ pour 200 μg CN (soit une concentration, pour V=10 l, de 1 à 20 mg.m^{-3}). Biais $\pm 5\%$ (entre 10 et 200 μg de CN) - BIA : taux de récupération > 95 % ; precision allant de 4.8% a 0.6 mg.m^{-3} à 5 % pour conc a 11 mg.m^{-3} - OSHA : 57 echantillons d'ester de cellulose dopés avec des sels de CN dans une gamme allant de 200 à 400 μg de CN : CVI=0.11 et SD = 0.1. Taux de recouvrement moyen de 0.997.	Récupération à 2 mg/l et à 4 mg/l avec n=23 mesures par concentration ; efficacité de captage > 95 %	

Paramètres 2/3	Méthode 1 passif	Méthode 2 actif	Méthode 3 actif	Méthode 4 actif	Méthode 5 actif	Méthode 6 actif
	Tube chaux sodée / CI	Tube chaux sodée / CI	Filtre imprégné / CI	Tube chaux sodée / Spectrophotométrie	Barbotage / Potentiométrie	Filtre imprégné / Potentiométrie
	OSHA 1015	NIOSH 6017	MétoPol M178	NIOSH 6010	4 protocoles (MDHS HSE 56/2 ; BIA 6725 ; OSHA ID120 ; NIOSH 7904)	MétoPol M179
Taux de récupération					- NIOSH : évaluation sur HCN généré en atmosphère de 5 à 21 mg.m^{-3} (V=12L) ; 18 ech à 0.2 l/min pdt 60 min : overall precision de 6.2% et recouvrement de 96.7% et par pesée de KCN (dopage impossible car instabilité de l'espece en presence de CO2 en solution) 6 échantillons entre 1.8 et 2.5 mg de KCN : 97 % de recouvrement et 3.8% de precision (analyse) et KCN généré en atmosphère contrôlée 18 ech (V=90 l) avec solution à 162 g/l et collectés sur des filtres : overall precision de 0.103. 100 % d'efficacité de collecte sur les filtres . Evaluation de l'instabilité des sels de CN (formation de HCN) à 5 et 10 mg.m^{-3} avec des barboteurs en "backup" : mise en evidence de la perte de 16.5%	
Capacité de piégeage		claquage après 40 min à 0.2 l/min pour une concentration de 148 mg.m^{-3} (soit 1.148 mg de CN)	> 240 L	claquage après 40 min à 0.2 l/min pour une concentration de 148 mg.m^{-3} (soit 1.148 mg de CN)	NIOSH : Veiller à ce qu'il y ait tjs au moins 10 mL dans le barboteur	
Linéarité de réponse du détecteur	testé entre 5 et 140 μg de CN / ech	0.5 à 2.5 $\mu\text{g/CN}$	NR ; sensibilité du détecteur 30 μs	0.5 à 2.5 $\mu\text{g/CN}$	- MDHS : 10^{-5} à 10^{-3} M de CN - NIOSH : 50 à 2000 μg CN - OSHA : de 0.1 à 100 ppm	de 10^{-5} à 10^{-3} M (0.26 à 26 mg/l)

Paramètres 3/3		Méthode 1 passif	Méthode 2 actif	Méthode 3 actif	Méthode 4 actif	Méthode 5 actif	Méthode 6 actif	
		Tube chaux sodée / CI		Tube chaux sodée / CI	Filtre imprégné / CI	Tube chaux sodée / Spectrophotométrie	Barbotage / Potentiométrie	Filtre imprégné / Potentiométrie
		OSHA 1015		NIOSH 6017	MétoPol M178	NIOSH 6010	4 protocoles (MDHS HSE 56/2 ; BIA 6725 ; OSHA ID120 ; NIOSH 7904)	MétoPol M179
Analyse (suite)	Conservation stockage	des échantillons : data obtenues par génération atmos. D'HCN : 18 éch avec analyse de t=0 à 18 jours à température ambiante (et 80 % humidité) taux de récupération moyen de 99.1%. Des échantillons extraits conservés entre 24 et 72h	au moins 2 semaines à 25°C	Essais de conservation à température ambiante à 3 concentrations (0.1; 0.5 et 1 mg) à J+3 ; J+10 et J+30 pour deux types de cyanures (cyanure de sodium et cyanure de Zn) ; conclusion : analyser dans les 10 jours (pertes proportionnelles au temps de stockage)	au moins 2 semaines à 25°C	- MDHS : éch entre 10 et 200 µg CN stables (moins de 10% de perte) pendant plus d'une semaine à des températures comprises entre 5 et 25°C. - NIOSH : évaluation sur HCN généré en atmosphère de 5 à 21 mg.m ⁻³ (V=12L) ; 18 éch à 0.2 l/min pdt 60 min : 6 éch analyses à 1 j -> taux de recouvrement de 92.4% ; après 8 j 92.6 % (n=6)	Essais de conservation à température ambiante à 3 concentrations (0.1; 0.5 et 1 mg) à J+3 ; J+10 et J+30 pour deux types de cyanures (cyanure de sodium et cyanure de Zn) ; conclusion : analyser dans les 10 jours (pertes proportionnelles au temps de stockage)	
	Conditions environnementales	Humidité à 80%						
	Intéférences	Intéférence avec H ₂ S (dans ce cas il est préconisé d'analyser le thiocyanate) et les composés qui ont un temps de rétention identique à CN	Une conc élevée en H ₂ S provoque une interférence négative ; et tous les composés qui ont un temps de rétention identique à CN	Intéférents majoritairement éliminés lors de la distillation acide. Interférence possible avec les ions iodures et chlorures lors de l'analyse	Une conc élevée en H ₂ S provoque une interférence négative	Sulfures : procédure de neutralisation avant analyse explicitée (MDHS)	Intéférents majoritairement éliminés lors de la distillation acide. Interférence possible avec les ions iodures et chlorures lors de l'analyse	
	Sélectivité		Pour HCN (gaz)		Pour HCN (gaz)			
	Spéciation	Analyse CN	Analyse CN		Analyse CN	Analyse CN		
VLEP-8h / VLCT 15 min	Estimation de l'incertitude élargie	erreur standard / valeur cible (11 mg.m ⁻³) : 9.8 % overall precision : 95% et données disponibles en fonction de la prise en compte de la température et de la pression	Evaluation uniquement de l'analyse : précision de 0.041 (dopage KCN) Le système de prélèvement (tube) évalué dans la méthode 6010 avec : sur les 22 éch d'HCN collectés à 0.2 l/min pdt 15 min entre 2 et 15 mg.m ⁻³ pour V=3L : incertitude globale (overall precision) de 0.076	non renseigné ; mais données sur l'écart type analytique à deux niveaux de concentrations ; efficacité de captage et taux de récupération de J+3 ; J+10 et J+30 pour deux types de cyanures	Biais : pas significatif ; accuracy ± 15,0 % *analyse : précision de 0.041 (dopage KCN) Sur les 22 éch d'HCN collectés à 0.2 l/min pdt 15 min entre 2 et 15 mg.m ⁻³ pour V=3L : incertitude globale (overall precision) de 0.076	- MDHS : pas déterminée selon l'EN 482 mais précision analytique et biais ± 5% (entre 10 et 200 µg de CN) - BIA et OSHA : que taux de récupération - NIOSH : biais -7.6% ; Overall precision : 0.062 (HCN) et 0.103 (KCN) ; accuracy ± 20.0 %	non renseigné ; mais données sur l'écart type analytique à deux niveaux de concentrations ; efficacité de captage et taux de récupération de J+3 ; J+10 et J+30 pour deux types de cyanures	
	Limite de détection	np	1 µg de CN- / éch	np	1 µg de CN- / éch	- NIOSH : 2.5 µg CN-		

Paramètres 3/3	Méthode 1 passif	Méthode 2 actif	Méthode 3 actif	Méthode 4 actif	Méthode 5 actif	Méthode 6 actif
	Tube chaux sodée / CI	Tube chaux sodée / CI	Filtre imprégné / CI	Tube chaux sodée / Spectrophotométrie	Barbotage / Potentiométrie	Filtre imprégné / Potentiométrie
	OSHA 1015	NIOSH 6017	MétoPol M178	NIOSH 6010	4 protocoles (MDHS HSE 56/2 ; BIA 6725 ; OSHA ID120 ; NIOSH 7904)	MétoPol M179
		soit 1.1 mg.m-3 pour 3 L et 0.037 mg.m-3 pou 90 L		soit 1.1 mg.m-3 pour 3 L et 0.037 mg.m-3 pou 90 L		
Limite de quantification	0.48 mg.m-3	np	0.7 mg.m-3 pour 15 l de prélèvement (LOQ=0.2 mg/l avec V=50 mL)	np	- MDHS : 0.6 mg.m-3 à 10L et 0.17 mg.m-3 à 36 L (3h max) - BIA : 0,1 mg.m-3 à 140 L (2h max) - OSHA : 0.25 ppm CN en solution (à 120 L (2h max) 0.18 mg.m-3 HCN et 0.17 mg.m-3 pour CN) - NIOSH : 0.048 mg.m-3 pour HCN et 0.046 mg /m3 pour CN pour 180 L (6h max)	0.7 mg.m-3 pour 15 l de prélèvement (LOQ=0.2 mg/l avec V=50 mL)
Infos complémentaires		<i>Le filtre peut être traité pour détermination des CN particulaires mais la méthode est non validée ; mention que cette méthode est plus sensible et moins interférée que la NIOSH 7904</i>	<i>distillation acide longue</i>	<i>Le filtre peut être traité pour détermination des CN particulaires mais la méthode est non validée ; mention que cette méthode est plus sensible et moins interférée que la NIOSH 7904</i>	<i>MDHS HSE 56/2 : volume max 40 L car le CO2 dissous change l'équilibre pH et donc de HCN</i> Avantages et limitations de OSHA ID-120 : - Méthode rapide et simple dans une gamme large - Ech concentrés endommage l'électrode (+ solutions fortement réductrices dans atmos ou contaminant avec sulfures) - Barbotage (perte pdt le prélèvement) - CN libres collectés sur le filtres peuvent être convertis en HCN si humidité ds l'air (16% de conversion)	<i>distillation acide longue</i>

Annexe 2.6 : Chlorure de vinylidène

Méthode n°1 – prélèvement actif sur adsorbant – désorption solvant - GC/FID

Méthode n° 01 – prélèvement actif sur adsorbant – désorption solvant - GC/FID (BIA 6978, OSHA 20, NIOSH 1015, MDHS 96, ISO 16200-1)				
Paramètres descriptifs		BIA-6978	OSHA-19	NIOSH-1015
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		GAZ		
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif par pompage		
	Système de prélèvement	TCA Dräger B Charbon actif (300/700 mg)	TCAN Charbon actif 100/50 mg	
	Débit	4 L.h ⁻¹ (8h) 20 L.h ⁻¹ (<2h)	≤ 0,2 L.min ⁻¹ soit 12 L.h ⁻¹	0.01 - 0,2 L.min ⁻¹
	Volume	32 L (8h) 40 L (2h)	3 L	min = 2.5 L max = 7 L
	Durée	2h max si 20 L.h ⁻¹ 8h max si 4 L.h ⁻¹	< 45 min à 0,2 L/min	non spécifiée
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 10 mL CS2	désorption 1mL CS2	désorption 1 mL CS2 (30 min)
	Technique d'analyse	GC/FID		
	Paramètres analytiques	2 colonnes apolaire (OV101) et polaire (CW20B) ou colonne polaire seule 2 standards internes (2-Methylheptane / n-Undecane)	colonne remplie chromosorb P-AW DMCS/ 10% tergitol	colonne remplie Durapak OPN 100/120 ou colonne capillaire
Données de validation				
Domaine de validation		40 – 4480 µg/tube 1 – 112 mg.m ⁻³	4,8 – 24 µg/tube 1,6 – 8 mg.m ⁻³	10 – 100 µg/tube 2 – 20 mg.m ⁻³
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption		90% ± 5%	91% - 99%	80% (7 µg, 10 mg.m ⁻³ , HR élevée)
Capacité / Volume de claquage		V _{max} = 40 L (aucune info)	9 L (41 µg de capacité, 5% claquage) à 4 mg.m ⁻³ , 0,2 L/min et 80% RH	7,3 L (0.2 L/min, HR élevée) V(87%HR) = 0.1 x V(10%HR)
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		linéarité FID	linéarité FID vérifiée	linéarité FID
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		14 jours max	15 jours ambiant ou réfrigéré (107% - 117%)	7 jours @ 25 °C 21 jours @ 5 °C

Méthode n° 01 – actif sur adsorbant – désorption solvant - GC/FID (BIA 6978, OSHA 20, NIOSH 1015, MDHS 96, ISO 16200-1)				
Données de validation		BIA-6978	OSHA-19	NIOSH-1015
Conditions environnementales		pas d'informations	HR sur capacité TCAN	HR sur capacité TCAN Capacité = f(Concentration)
Sélectivité / Interférences		pas d'informations, selon programme GC	COV et CS ₂ selon colonne et programme GC	pas d'informations selon programme GC
Spéciation		oui	oui	oui
Caractéristiques				
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	CV = 5,4% (1 mg.m ⁻³) CV = 4% (17.5 mg.m ⁻³)	Globale : ± 15% (échantillon, stockage, rendement) Analytique : CV = 5,4% (1,6 mg.m ⁻³) CV = 1,2% (4 mg.m ⁻³) CV = 0,7% (8 mg.m ⁻³)	Globale : ± 18,6% (7.6 - 10 mg.m ⁻³)
	Limite de détection	Non précisé	0,6 µg (0,24 mg.m ⁻³ @ 2,5 L)	7 µg (1 mg.m ⁻³ @ 7L)
	Limite de quantification	1 mg.m ⁻³ (40 L) soit 1,25 mg.m ⁻³ (8h, 32L)	0,6 µg (0,24 mg.m ⁻³ @ 2,5L)	10 µg (1,6 mg.m ⁻³ @ 6,25L)
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	CV = 5,4% (1 mg.m ⁻³) CV = 4% (17.5 mg.m ⁻³) CV = 3% (112 mg.m ⁻³)	± 15% (échantillon, stockage, rendement) Analytique : CV = 5,4% (1,6 mg.m ⁻³) CV = 1,2% (4 mg.m ⁻³) CV = 0,7% (8 mg.m ⁻³)	± 18,6% (7.6 – 10 mg.m ⁻³)
	Limite de détection	Non précisé	0,6 µg (0,6 mg.m ⁻³ @ 1L)	7 µg (2,8 mg.m ⁻³ @ 2,5L)
	Limite de quantification	1 mg.m ⁻³ (40L) = 40 µg LQ = 8 mg.m ⁻³ (5L)	0,6 µg (0,6 mg.m ⁻³ @ 1L)	10 µg (4 mg.m ⁻³ @ 2,5L)
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES				
Informations complémentaires		Contrainte d'utilisation de 2 colonnes en // ou 1 seule colonne polaire CW	Séparer 1,1-DCE de CS ₂	Séparer 1,1-DCE de CS ₂ Effet forte C° sur capacité

Méthode n° 02 – prélèvement passif sur adsorbant – désorption solvant – GC/FID

Méthode n° 02 – passif sur adsorbant – désorption solvant – GC/FID		
Paramètres descriptifs	ISO 16200-2 HSE/MDHS-88	
Gaz/vapeur – Aérosol – Mixte		
GAZ		
Prélèvement	Actif / passif	PASSIF
	Système de prélèvement	Dräger ORSA-5 (CA) 3M 3500/3520 (CA) SKC 575 (CA) Assay Tech ChemDisk 541 (CA)
	Débit	ORSA-5: 6,89 mL.min ⁻¹ (F) –C* 3M 3500/3520: 35,1 mL.min ⁻¹ (F) –C* SKC-575: 12,3 mL.min ⁻¹ (F) –B** ChemDisk-541: 7,61 mL.min ⁻¹ (F) –B**
	Volume	-
	Durée	-
	Analyse	Préparation échantillon
Technique d'analyse		GC/FID
Paramètres analytiques		colonnes capillaires (EX: BP1 ou BP10)
Données de validation		Aucune donnée spécifique au 1,1-dichloroéthène
Conditions de détermination VLEP-8h/VLCT-15min		Non disponible

(F) : Donnée fabricant, *C : niveau de validation C (débit calculé), **B : niveau de validation B : partiellement validé (validation complète sur un congénère).

Méthode n° 03 – prélèvement passif sur adsorbant – désorption thermique – GC/FID

Méthode n° 03 – passif sur adsorbant – désorption thermique – GC/FID		
Paramètres descriptifs	HSE/MDHS-80 ISO 16017-2	
Gaz/vapeur – Aérosol – Mixte	GAZ	
Prélèvement	Actif / passif	PASSIF
	Système de prélèvement	tube Perkin Elmer (Sphero carb)
	Débit	0,63 mL.min ⁻¹ (B) 2,5 ng.ppm ⁻¹ .min ⁻¹ (8h)
	Volume	-
	Durée	-
Analyse	Préparation échantillon	-
	Technique d'analyse	GC/FID
	Paramètres analytiques	colonnes capillaires (EX: BP1 ou BP10)
Données de validation	Aucune donnée spécifique au 1,1-dichloroéthène	
Conditions de détermination VLEP-8h/VLCT-15min	Non disponible	

Méthode n° 04 – prélèvement actif sur adsorbant – désorption thermique – GC/FID

Méthode n° 04 – passif sur adsorbant – désorption thermique – GC/FID		
Paramètres descriptifs	HSE/MDHS-80 ISO 16017-2	
Gaz/vapeur – Aérosol – Mixte	GAZ	
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	tube Perkin Elmer (Sphero carb)
	Débit	Aucune information spécifique au 1,1-dichloroéthène
	Volume	
	Durée	
Préparation échantillon		
Analyse	Technique d'analyse	GC/FID
	Paramètres analytiques	colonnes capillaires (EX: BP1 ou BP10)
	Données de validation	Aucune donnée spécifique au 1,1-dichloroéthène
Conditions de détermination VLEP-8h/VLCT-15min	Non disponible	

Annexe 2.7 : Orthosilicate de tétraéthyle

Méthode n°1 – Prélèvement sur un support contenant un adsorbant solide, désorption solvant, analyse par chromatographie gazeuse

Méthode n° –1- Prélèvement sur un support contenant un adsorbant solide, désorption solvant, analyse par chromatographie gazeuse		INRS M280	NIOSH S264
Paramètres descriptifs			
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz	
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	Tube en verre type NIOSH, longueur 70 mm, diamètre intérieur 4mm, contenant 2 plages de 130 et 60 mg de résine XAD2	Tube en verre de 7 cm de long, 6 mm de diamètre extérieur et 4 mm intérieur contenant 2 sections adsorbantes de 100 et 50 mg de résine XAD2
	Débit	50 à 200 mL.min ⁻¹	50 mL.min ⁻¹
	Volume	12L	9L
	Durée	1 à 4h	3h
Analyse	Préparation échantillon	Désorption solvant : CS ₂	
	Technique d'analyse	Chromatographie en phase gazeuse, détection par ionisation de flamme	
	Paramètres analytiques	Colonne non polaire Injecteur : 220°C Colonne : 100°C DéTECTEUR : 200°C	Injecteur : 225°C Colonne : 100°C DéTECTEUR : 250°C

Méthode n° -1- Prélèvement sur un support contenant un adsorbant solide, désorption solvant, analyse par chromatographie gazeuse		INRS M280	NIOSH S264
Domaine de validation		8,5 à 170 mg.m ⁻³	377 à 1620 mg.m ⁻³
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		K _D : 94,2 – 104,2 % (quantité sur le support de 51 à 1020 µg et CV = 3,2%) K _T : 101,0 – 96,4 % (quantité sur le support de 51 à 1020 µg et CV = 1,4%)	Efficacité de récupération de 98% pour 9L collecté à une concentration de 1700 mg.m ⁻³
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		NA	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NA	
Rétrodiffusion		NA	
Capacité / Volume de claquage		Pas d'information	24 mg soit 14,6 L (pour une concentration de 1640 mg.m ⁻³ à un débit de 0,8 L.min ⁻¹ pendant 18 minutes)
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Linéarité vérifiée de 8,5 à 170 mg.m ⁻³	Pas de précision
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Mauvaise conservation. Dérogradation qu'un rendement de 87,6% après 8 jours à température ambiante (20°C) est acceptable. Taux de récupération de 87,1 à 88,2% et CV = 0,4 à 0,7%	Pas de données
Conditions environnementales		pas d'information	Volume de claquage non affecté par une humidité relative élevée
Sélectivité / Interférences		pas d'information	Pas d'interférences de la vapeur d'eau Capacité varie avec la concentration en analyte et en présence d'autres substances
Spéciation		oui	
Conditions de détermination de VLEP-8h / VGAI Long terme	Estimation de l'incertitude élargie	Pas de données	CV global = 0,056
	Limite de détection	0,66 µg.m ⁻³ (8ng) 12L	Pas de données
	Limite de quantification		Pas de données
Conditions de détermination de VLCT-15min / VGAI Court terme	Estimation de l'incertitude élargie		
	Limite de détection		
	Limite de quantification		
Informations complémentaires			Sous estimation des concentrations (7,1% en moyenne) – pas de correction possible. Limite de la méthode : quantité faible récupérée sur le tube avant claquage

Annexe 2.8: Acide acrylique

Méthode 1 : Prélèvement sur tube de florisil et analyse par chromatographie ionique en exclusion d'ions

		Méthode 1 : Prélèvement sur tube de florisil, désorption solvant et analyse par chromatographie ionique à exclusion d'ions	
		INRS MétroPol M-291	INRS MétroPol M-297
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz	
Prélèvement	Actif / passif	actif	
	Système de prélèvement	Tube de florisil (400mg+ 200 mg)	
	Débit	0,25 à 1 L.min ⁻¹	
	Volume	NR	
	Durée	de 15 min à 4h	
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 5 mL eau Ultra pure + 10 µL acide sulfurique 1 N Ultrasons 5min	Désorption 20 mL d'éluant Ultrasons 5min
	Technique d'analyse	Chromatographie ionique /détecteur conductimétrique Colonne a exclusion d'ions	Chromatographie ionique /détecteur conductimétrique Avec membrane de suppression
	Paramètres analytiques	Colonne Éluant à optimiser selon nature de colonne. Ex: avec une colonne échangeuse de cations type ORH 801 acide benzoïque 0,25 mM à 0,8 mL.min ⁻¹	Précolonne AG12AP/N 46036, colonne AS12AP/N 46035 et membrane de suppression ASRS-ultra 4 mmP/N 53946 Éluant : 2,7 mM Na ₂ CO ₃ + 0,3 mM NaHCO ₃ Éluant à optimiser selon nature de colonne.

	Méthode 1 : Prélèvement sur tube de florisil, désorption solvant et analyse par chromatographie ionique à exclusion d'ions	
	INRS MétroPol M-291	INRS MétroPol M-297
Domaine de validation	189 à 3780 µg (4 niveaux) Soit pour 60 L (1h à 1L. min ⁻¹) : 3,15 à 63 mg.m ⁻³	NR
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	$K_D > 97,5 \%$ $K_T > 94$	NR
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	NA	
Rétrodiffusion	NA	
Capacité / Volume de claquage	NR	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	21 jours à 4°C Pas d'étude de conservation	
Conditions environnementales	NR	
Sélectivité / Interférences	Les chlorures d'acides sont hydrolysés en acides carboxyliques et en acides hydrochlorique sur les supports de collecte dans l'air humide et en solution. La méthode peut donc surestimer la concentration en acide acrylique dans l'air.	
Spéciation	NR	
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	NR
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	NR
Informations complémentaires	-	

Méthode 2 : Prélèvement sur filtre imprégné de NaHCO₃ et analyse par chromatographie ionique avec colonne de suppression

Méthode n° 2 –Prélèvement sur filtre imprégné de NaHCO ₃ , désorption Solvant et analyse par chromatographie ionique avec colonne de suppression (INRS MétroPol M-327)		
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		
actif		
Prélèvement	Système de prélèvement	Cassettes 37 mm 3 pièces + 2 filtres en fibres de quartz imprégnés de 600 µl de solution aqueuse de Na ₂ CO ₃ (5g de Na ₂ CO ₃ dans 100 mL d'eau). Séchage à l'étuve à 60°C (t=2h)
	Débit	0,25 à 0,3 L.min ⁻¹
	Volume	4,5 à 120 L
	Durée	15 min à 8 h
	Préparation échantillon	Désorption avec 10 à 50 mL d'éluant, 10 min ultrasons
Analyse	Technique d'analyse	Chromatographie ionique/ détecteur conductimétrique avec colonne à suppression
	Paramètres analytiques	Précolonne IonPac (AG12/AG9), colonne IonPac (AS12/AS9), membrane de suppression ASRS I- 4 mm ou 300-4mm) Eluant carbonate : 2,7 mM Na ₂ CO ₃ + 0,3 mM NaHCO ₃ à 1 L.min ⁻¹ Eluant acide sulfurique : 25 mM à 3 mL.min ⁻¹
Domaine de validation		300 à 6000 µg Soit pour 120 L (8h à 0,25 L.min ⁻¹) : 2,5 à 50 mg.m ⁻³ Dopage liquide
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Taux de recouvrement : 100,4 à 101 % (Cv = 0,6 à 1%)
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		NA
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NA
Rétrodiffusion		NA
Capacité / Volume de claquage		NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		NR
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Pour des essais réalisés à 3 niveaux de charge (2,5 à 50 mg.m ⁻³) conservation est de 25 jours à T ambiante - Dopage liquide. Taux > 91%
Conditions environnementales		NR
Sélectivité / Interférences		Les chlorures d'acides sont hydrolysés en acides carboxyliques et en acides hydrochlorique sur les supports de collecte dans l'air humide et en solution. La méthode peut donc surestimer la concentration en acide acrylique dans l'air. Les fluorures et les formates peuvent interférer sur les dosages nécessitant une adaptation des conditions d'analyse.
Spéciation		NR
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	NR
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	NR
Informations complémentaires		

Méthode 3 : Prélèvement sur tube d'amberlite XAD8 (anasorb 708) et analyse par chromatographie en phase liquide (détecteur UV/visible)

		Méthode n°3 –Prélèvement sur tube adsorbant (amberlite XAD8/ anasorb 708) et analyse par chromatographie en phase liquide (détecteur UV/visible)	
		OSHA 28	OSHA PV2005
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz	
Prélèvement	actif	actif	actif
	Système de prélèvement	2 tubes XAD-8 (100 mg- 16/50 mesh) en série	2 tubes anasorb 708 (100 mg) en série (type SKC 226-30-08)
	Débit		
	Volume	24 L Possibilité de 1,5 litre (sur 15 min)	24 L
	Durée	240 min Possibilité de prélever 15 min	240 min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption dynamique par percolation (débit <math>< 1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}</math>) de 5 mL de l'éluant méthanol/eau (1:1) 2 ^{ème} percolation pour vérification de la 1 ^{ère} désorption dans vial séparé)	Désorption 2 mL méthanol Agitation pendant 1 h.
	Technique d'analyse	HPLC/UV	
	Paramètres analytiques	Décrits dans chaque protocole	

		Méthode n°3 –Prélèvement sur tube adsorbant (amberlite XAD8/ anasorb 708) et analyse par chromatographie en phase liquide (détecteur UV/visible)	
		OSHA 28	OSHA PV2005
Domaine de validation		81,8 à 327 µg soit de 3,4 à 13,6 mg.m ⁻³ (V=24 L)	8 à 160 µg soit de 1,34 à 26,7 mg.m ⁻³ (V=24 L)
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Dopage liquide de 82,168 et 327 µg sur tube/ Rendement moyen : 102%	Dopage liquide de 8,40, 80 et 160 µg sur tube/ Rendement moyen : 98,7%
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		NA	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NA	
Rétrodiffusion		NA	
Capacité / Volume de claquage		Dopage liquide, passage flux d'air humide (80%) ou sec à 0,1 l.min ⁻¹ de : - 42 L d'air sec, 654 µg soit 15,6 mg.m ⁻³ pendant 420 min - 48 L d'air humide (RH=80%) 327 µg soit 6,8 mg.m ⁻³ pendant 480 min.	Dopage liquide, passage flux d'air humide (81%, T=21°C) à 0,1 L.min ⁻¹ de 24 L, 160 µg, soit 6,7 mg.m ⁻³ pendant 240 min. volume de claquage non renseigné
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Linéaire dans un domaine compris entre LQ et 80 µg/mL	NR
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Dopage liquide, passage flux d'air humide (80%) à 0,1 L.min ⁻¹ soit 6L (durée 1h), avec 163 µg Récupération comprise entre 91,5 et 98,1% (T=-4°C) et entre 83,8 et 99,4% (ambiance) après 17 jours	Dopage liquide, passage flux d'air humide (81%, T=22°C) à 0,1 L.min ⁻¹ soit 24L (durée 4h) avec 80µg. Récupération comprise entre 98,2 et 100% T+24°C) et entre 98 et 100% (T=-4°C)
Conditions environnementales		Essais réalisés à humidité élevée et faible (Cf. volume claquage)	
Sélectivité / Interférences		Interférents potentiels identifiés mais avec des temps de rétention distincts de celui de l'acide acrylique.	NR
Spéciation		NR	
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Répétabilité analytique de solutions de 20,40 et 80 µg/mL, Valeur moyenne : 0,85% Standard error= 7,13% à la concentration de 6 mg.m ⁻³	NR
	Limite de détection	1 µg/ tube, soit 0,042 mg.m ⁻³ (V=24 L)	0,064µg/tube
	Limite de quantification	1 µg/tube, soit 0,042 mg.m ⁻³ (V=24L)	0,21 µg/tube, soit 0,009 mg.m ⁻³ (V=24 L)
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR	
	Limite de détection	NR	
	Limite de quantification	NR	
Informations complémentaires			

Méthode 4 : Prélèvement actif sur tube adsorbant – désorption solvant – analyse par électrophorèse capillaire

Méthode n° 4 – Prélèvement actif sur tube adsorbant – désorption solvant – analyse par électrophorèse capillaire (INRS MétroPol M303)		
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		
	vapeur	
Prélèvement	Actif/passif	actif
	Système de prélèvement	Tube de florisil (400/200 mg)
	Débit	0,25 à 1 L.min ⁻¹
	Volume	NR
	Durée	15 min à 4 h
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 5 mL d'eau, 5 min ultra-sons, filtration sur membrane (0,45 µm)
	Technique d'analyse	Électrophorèse capillaire
	Paramètres analytiques	Électrolyte de travail : solution de chromate de sodium et d'acide borique.
Domaine de validation		NR
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		NR
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		NA
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NA
Rétrodiffusion		NA
Capacité / Volume de claquage		NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		NR
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Échantillons stables 21 jours à 4 °C à l'abri de la lumière
Conditions environnementales		NR
Sélectivité / Interférences		Les chlorures d'acides sont hydrolysés en acides carboxyliques et en acides hydrochlorique sur les supports de collecte dans l'air humide et en solution. La méthode peut donc surestimer la concentration en acide acrylique dans l'air.
Spéciation		NR
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	NR
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	NR
Informations complémentaires		

Tri des articles présélectionnés (recherche détecteur/analyseur à lecture directe)

Référence	Commentaire
Bosserman, M. W. N. H. Ketcham (1980). "An air sampling and analysis method for monitoring personal exposure to vapors of acrylate monomers." <i>American Industrial Hygiene Association Journal</i> 41(1): 20-26.	Non retenu (NR) : méthode non directe, pour les acrylates et non acide acrylique
Buchanan, L. M., J. B. Harstad, J. C. Phillips, E. Lafferty, C. M. Dahlgren H. M. Decker (1972). "Simple liquid scrubber for large-volume air sampling." <i>Applied microbiology</i> 23(6): 1140-1144.	NR : hors sujet, pas de mesure de l'acide acrylique
Duray, S. J., J. L. Gilbert E. P. Lautenschlager (1997). "Comparison of chemical analysis of residual monomer in a chemical-cured dental acrylic material to an FTIR method." <i>Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials</i> 13(4): 240-245.	NR : hors sujet : analyse d'échantillon solide de résine acrylique
Gjølstad, M., S. Thorud P. Molander (2006). "Occupational exposure to airborne solvents during nail sculpturing." <i>Journal of Environmental Monitoring</i> 8(5): 537-542.	NR : pas de mesure d'acide acrylique dans l'air.
Kuznetsova, L. V. I. A. Petrova (2009). "Sanitary and chemical control over workplace air in production of acrylic acid and its aethers." <i>Meditsina truda i promyshlennaia ekologiia</i> (10): 43-45.	NR : pas de mesure directe. Article en Russe
Li, X. J. (2011). "[Determination of four acids in the air of workplace by gas chromatography]." <i>Zhonghua lao dong wei sheng zhi ye bing za zhi = Zhonghua laodong weisheng zhiyebing zazhi = Chinese journal of industrial hygiene and occupational diseases</i> 29(6): 454-456.	NR : pas de mesure directe. Article en chinois
Nylander-French, L. A., E. Priha, G. B. Berglund G. Rosén (1994). "A method for monitoring worker exposure to airborne multifunctional acrylates." <i>Applied Occupational and Environmental Hygiene</i> 9(12): 977-983.	NR : pas de mesure directe
Pate, B., R. K. M. Jayanty, M. R. Peterson G. F. Evans (1992). "Temporal stability of polar organic compounds in stainless steel canisters." <i>Journal of the Air and Waste Management Association</i> 42(4): 460-462.	NR : pas de mesure directe
Peterson, M. R., L. B. Jaffe, R. K. M. Jayanty F. W. Wilshire (1997). Test method for the measurement of acrylics in stationary source emissions. <i>Proceedings of the 1997 Air & Waste Management Association's 90th Annual Meeting & Exhibition, Pittsburgh, PA, United States</i>	NR : pas de mesure directe
Simon, P., F. Brand C. Lemacon (1989). "Florisil® sorbent sampling and ion chromatographic determination of airborne aliphatic carboxylic acids." <i>Journal of Chromatography A</i> 479(C): 445-451.	NR : pas de mesure directe
Ventura, K., P. Příhoda J. Churáček (1995). "Application of solid sorbents to the trace analysis of alkyl esters of acrylic acid in air." <i>Journal of Chromatography A</i> 710(1): 167-173.	NR : pas de mesure directe
Vincent, W. J. V. Guient, Jr. (1982). "Acrylic acid — the development of an air sampling and analytical methodology for determining occupational exposure." <i>American Industrial Hygiene Association Journal</i> 43(7): 499-504.	NR : pas de mesure directe
Zanella, R., M. Schilling D. Klockow (1999). "Determination of acrylic acid in air by using diffusion denuder tubes combined with HPLC technique." <i>Journal of Environmental Monitoring</i> 1(5): 441-443.	NR : pas de mesure directe
Zervas, E. M. Tazerout (2000). "Organic acids emissions from natural-gas-fed engines." <i>Atmospheric Environment</i> 34(23): 3921-3929.	NR : pas de mesure directe

Annexe 2.9 : Nitroéthane

Méthode n° 1 – Prélèvement actif sur tube XAD2 - Désorption acétate d'éthyle – Analyse par GC/FID

Méthode n° 1		Prélèvement actif sur tube XAD2. Désorption acétate d'éthyle Analyse GC/FID (NIOSH 2526)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Vapeur
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	2 tubes de XAD2 en série 600/300 exemple de tube : SKC226-30-02 ou équivalent
	Débit	pompe personnelle de prélèvement 10 à 50 mL.min ⁻¹ <i>Problème de chute de débit si > à 0,05L.min⁻¹</i> <i>Séparer les 2 tubes dès la fin du prélèvement</i>
	Volume	min 1,5 litres max 3 litres
	Durée	pour 3 litres de prélèvement max à 10 mL.min ⁻¹ : 5 heures à 50 mL.min ⁻¹ : 1 heure
Analyse	Préparation échantillon	désorption solvant 2 mL d'acétate d'éthyle pendant 30 min séparer les 2 zones et pipeter 2mL de solvant sur chaque zone
	Technique d'analyse	CPG/FID
	Paramètres analytiques	CPG capable de détecter 5µg avec ratio signal bruit 5-1 colonne silice fondue de 6 m de long et 4 mm de diamètre interne remplie de 10% FFAP sur du chromosorb WHP de granulométrie 100/120 5µl injectés échantillons et standards Conditions chromatographiques T°C Injecteur : 160°C T°C détecteur : 200°C T°C Colonne : 120°C Gaz vecteur He ou azote 30 mL.min ⁻¹ Calibration journalière avec des solutions de nitroéthane dans l'acétate d'éthyle de 0,5 à 2 mg 6 standards de 0,03 à 1 mg.mL ⁻¹ précision 0,02 pour 0,47 à 1,9 mg

Méthode n° 1		Prélèvement actif sur tube XAD2. Désorption acétate d'éthyle Analyse GC/FID (NIOSH 2526)
Domaine de validation		domaine validé : 147-604 mg.m ⁻³ pour 3 litres d'air domaine applicable : 0,5 à 2 mg par échantillon
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / Taux récupération analytique		préparation de 3 tubes pour 5 niveaux de concentrations et 3 blancs injection directe sur la 1ère zone (600 mg de XAD2) de quantité connue de solution d'étalonnage Efficacité de désorption 0,88 dans la gamme 0,47 à 1,9 mg
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		NC
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NC
Rétrodiffusion		NC
Capacité Volume de claquage		atmosphères générées concentration : 585 mg.m ⁻³ débit 0,05 L.min ⁻¹ perçage à 5 litres prélevés 2,8 mg de nitroéthane sur le support
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		passage gamme étalonnage préparée (0,03 à 1 mg.L ⁻¹)
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		7 jours à température ambiante nécessité de séparer les 2 tubes sinon migration du nitroéthane vers le 2 ^{ème} tube pendant le stockage
Conditions environnementales		Volume de claquage étudié dans les conditions normales de température et de pression avec un air humidifié. Humidité relative ne semble pas avoir d'influence sur la capacité de l'échantillonneur
Sélectivité / Interférences		éviter le contact avec les amines, les acides forts et les bases : risque d'explosion
Spéciation		oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Biais : -1,13 % Précision globale : 0,06 Précision 11,9 %
	Limite de détection	Non évaluée
	Limite de quantification	Non évaluée ; Calculée à partir du 1 ^{er} point de gamme d'étalonnage (0,03 mg.mL ⁻¹) soit 20 mg.m ⁻³ pour 3 litres
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	NR
Informations complémentaires		nitroéthane instable sur charbon actif.

Annexe 2.10 : Bisphénol A

Méthode n°1 : Prélèvement actif de la fraction inhalable sur filtre en fibres de verre, extraction Acétonitrile, analyse par HPLC/UV visible ou DAD

Méthode n° 1		BGI 505-75-01	OSHA 1018
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Particulaire	
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	GSP filtre GF muni d'un cône réducteur de débit	Cassette 37 mm fermée filtre GF
	Débit	1 L.min ⁻¹	
	Volume	200 L	240 L
	Durée	200 minutes	240 minutes
	Préparation de l'échantillon	Acétonitrile	
Analyse	Technique d'analyse	HPLC/UV/PAD	UPLC/UV/PAD
	Paramètres analytiques	Appareil: Hewlett Packard 1100 avec détecteur UV / VIS et Auto-échantillonneur Colonne: Longueur: 150 mm; Diamètre intérieur: 2,1 mm; Station stationnaire: GL Sciences Inertsil ODS3 3 µm, MZ-Analysentechnik, 55120 Mainz, Allemagne Elution: élution par gradient Eluant A: eau Eluant B: Acétonitrile Débit: 0,2 mL / min Volume d'injection: 4 µL Longueur d'onde de mesure: 220 nm Température du four: 40 ° C	Conditions UPLC : Éluant: Isocratique à 60,3% 18,0 M ω- cm d'eau et 39,7% d'acétonitrile Débit de colonne: 0,7 mL / min Température de la colonne: 30 ° C Temps d'exécution: 6.0 min Volume de l'injection: 1,0 µL, boucle partielle avec remplissage d'aiguille colonne: Waters UPLC BEH colonne C18, 130 Å, 2,1 mm x 50 mm, 1,8 µm Temps de rétention: 0,686 min (bisphénol A)

Méthode n° 1	BGI 505-75-01	OSHA 1018
Domaine de validation	0,03 - 6 mg.m ⁻³ (200 L)	0,5-10 mg.m ⁻³ (240 L)
Coefficient de extraction / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	96%	98 %
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	NA	
Rétrodiffusion	NA	
Capacité / Volume de claquage	NR	NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Vérifiée sur le domaine de validation	
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	14 jours 4°C	7 jours à 21°C et 17 jours à -14°C Taux de récupération > 94 %
Conditions environnementales	NR	Tests à 20,5°C et 80 % HR. Taux de rétention > 93,7 %
Sélectivité / Interférences	NR	Interférence de l'épichlorhydrine a testée
Spéciation	oui	
oui Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	5,1 µg.m ⁻³
Informations complémentaires	Fidélité élargie de de ± 10,09 % tenant compte d'une erreur de 5% sur le volume de prélèvement (échantillons stockés 17 jours à -14°C) 0,103 µg/échantillon ³ 0,342 µg par échantillon soit 1,43 µg.m ⁻³ pour 240 L	

Annexe 2.11 : Diphényléther

Méthode 1 – prélèvement actif sur charbon actif– désorption CS₂ - GC/FID

Méthode 1 – prélèvement actif sur charbon actif – désorption solvant - GC/FID NIOSH 1617		
Paramètres descriptifs		
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif par pompage
	Système de prélèvement	TCAN 100/50 mg charbon actif
	Débit	0,01 à 0,2 L.min ⁻¹ .
	Volume	1 à 50 L (10 à 50 L pour 8h, 3 L pour 15 min)
	Durée	8 h ou 15 min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 0,5 mL CS ₂
	Technique d'analyse	GC/FID étalonnage interne
	Paramètres analytiques	Colonne remplie acier 10% FFAP sur 80-100 mesh DMCS Chromosorb W lavé à l'acide. L=3 m, Ø= 3,2 mm, 5 µL inj. Meilleure sensibilité sur colonne capillaire équivalente (DB-WAX), 1 µL inj
Données de validation		
Domaine de validation	VLCT-15 min (3 L) : 10 à 44,3 mg.m ⁻³ VLEP-8h (10 L) : 3 à 13 mg.m ⁻³ ; (50L) : 0,6 à 2,6 mg.m ⁻³	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	Génération dynamique dans l'air sec 0 HR%, 80% à 7 µg/éch. (2,3 mg.m ⁻³ pour 3 L ; 0,7 mg.m ⁻³ pour 10 L) ; 90% de 32 à 120 µg/éch. (10,6 à 40 mg.m ⁻³ pour 3 L ; 3,2 à 120 mg.m ⁻³ pour 10 L)	
Taux de récupération	Génération dynamique dans l'air sec 0 HR%, Corrigé du coef. de désorption : 102%	
Capacité / Volume de claquage	Pas de claquage constaté à 13,1 mg.m ⁻³ pour 44,4 L prélevés soit 58,1 mg.m ⁻³ pour 10 L ou 11,6 mg.m ⁻³ pour 50 L (VLEP-8h) ; 194 mg.m ⁻³ pour 3 L (VLCT-15 min)	
Linéarité réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéarité du FID vérifiée sur le domaine de validation	
Conservation avant analyse	Non étudié	
Conditions environnementales	Non étudiées, génération air sec	
Sélectivité / Interférences	Selon colonne et programme GC	
Estimation de l'incertitude élargie	Dans l'intervalle 3 à 13 mg.m ⁻³ pour 10 L Biais : 0,06% Analytical precision : 0,048 Overall precision (sampling+measurement) : 0,07 Accuracy : ± 13,6%	
Limite de détection	0,07 mg.m ⁻³ pour 10 L prélevés (VLEP-8h) 0,014 mg.m ⁻³ pour 50 L prélevés (VLEP-8h) 0,23 mg.m ⁻³ pour 3 L prélevés (VLCT-15min)	
Limite de quantification	NR, mais estimée par rapport à la LD (LO = 3,3*LD) 0,23 mg.m ⁻³ pour 10 L prélevés (VLEP-8h) 0,047 mg.m ⁻³ pour 50 L prélevés (VLEP-8h) 0,77 mg.m ⁻³ pour 3 L prélevés (VLCT-15min)	

Méthode 2 – prélèvement actif sur Amberlite XAD-7 – désorption CS₂ - GC/FID

Méthode 2 – prélèvement actif sur Amberlite XAD-7 – désorption solvant - GC/FID OSHA PV2022		
Paramètres descriptifs		
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte	GAZ	
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif par pompage
	Système de prélèvement	Amberlite XAD-7 15/50 mesh 100/50 mg
	Débit étudié	0,2 L.min ⁻¹ (Gaz possibilité de prélever 4 h à 0,083 L.min ⁻¹ pour VLEP-8h)
	Volume étudié	20 L (3 L pour 15 min)
	Durée étudiée	100 min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 1 mL CS ₂
	Technique d'analyse	GC/FID étalonnage interne p-Cymène
	Paramètres analytiques	Colonne semi-capillaire 60m x 0,5 µm, DB-WAX, 1 µL inj
Données de validation		
Domaine de validation	VLEP-8h (20 L) : 0,36 à 14,3 mg.m ⁻³ VLCT-15 min (3 L) : 2,38 à 95,2 mg.m ⁻³	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	Dopage tube, 98,6 ± 2,53 % entre 0,05 et 2 VLEP-8h	
Taux de récupération	Taux de rétention : dopage tube VLEP-8h puis 20 L d'air à 93 HR%, analyse des deux plages, taux sur la première plage : 98,8 %, sur la seconde 0 %	
Capacité / Volume de claquage	Non déterminée, mais la méthode permet de mesurer 2 VLEP-8h pour 20 L 95,2 mg.m ⁻³ pour 3 L (VLCT-15min)	
Linéarité réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéarité du FID vérifiée sur le domaine de validation	
Conservation avant analyse	1 VLEP-8h, 11 j. à T°C ambiante, 96,5%	
Conditions environnementales	HR% étudiée	
Sélectivité / Interférences	Selon colonne et programme GC	
Estimation de l'incertitude élargie	Non étudiée hormis précision analytique (deviation standard relative, 6 injections de 4 concentrations de 0,1 à 2 VLEP-8h : 1,31%)	
Limite de détection	0,057 mg.m ⁻³ pour 20 L prélevés (VLEP-8h) 0,38 mg.m ⁻³ pour 3 L prélevés (VLCT-15min)	
Limite de quantification	0,188 mg.m ⁻³ pour 20 L prélevés (VLEP-8h) 1,27 mg.m ⁻³ pour 3 L prélevés (VLCT-15min)	

Méthode 3 – prélèvement actif sur gel de silice – désorption benzène - GC/FID

Méthode 3 – prélèvement actif sur gel de silice – désorption solvant - GC/FID NIOSH 2013 (Mélange Diphényléther/ diphényle - 73,5/26,5)		
Paramètres descriptifs		
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte	GAZ	
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif par pompage
	Système de prélèvement	Gel de silice 150/75 mg
	Débit	0,01 à 0,2 L.min ⁻¹
	Volume	1 à 40 L max. (3 L pour 15 min)
	Durée	15 min à 0,2 L.min ⁻¹ VLCT-15min ; 480 min à 0,083 L.min ⁻¹ VLEP-8h
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 0,5 mL benzène
	Technique d'analyse	GC/FID étalonnage externe
	Paramètres analytiques	Colonne remplie acier 10% FFAP sur 80-100 mesh DMCS Chromosorb W lavé à l'acide. L=3 m, Ø= 3,2 mm, 5 µL inj. Meilleure sensibilité sur colonne capillaire équivalente (DB-WAX), 1 µL in
Données de validation		
Domaine de validation	VLEP-8h (40 L) : 0,71 à 2,88 mg.m ⁻³ (diphényléther seul) VLCT-15 min (3 L) : 9,46 à 38,47 mg.m ⁻³ (diphényléther seul)	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	Génération dynamique dans l'air sec 0 HR%, 89 à 101% entre 2,33 et 34 mg .m ⁻³ (mélange 73,5/26,5)	
Taux de récupération	Génération dynamique dans l'air sec 0 HR%, Corrigé du coef. de désorption : 100% entre 0,073 et 0,288 mg.m ⁻³ VLEP-8h et 0,98 et 3,84 mg.m ⁻³ VLCT-15min (diphényléther seul)	
Capacité / Volume de claquage	Pas de claquage constaté à 14,9 mg.m ⁻³ du mélange pour 43,2 L prélevés soit pour le diphényléther, 11,8 mg.m ⁻³ pour 40 L (VLEP-8h) et 157,7 mg.m ⁻³ pour 3 L (VLCT-15 min)	
Linéarité réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéarité du FID vérifiée sur le domaine de validation pour le pic diphényléther	
Conservation avant analyse	Non étudié	
Conditions environnementales	Non étudiées, génération air sec	
Sélectivité / Interférences	Selon colonne et programme GC	
Estimation de l'incertitude élargie	Pour le mélange Diphényléther/diphényle 73,5/26,5) Biais : -0,35% Overall precision (sampling+measurement) : 0,089 Accuracy : ± 17,2%	
Limite de détection	0,073 mg.m ⁻³ diphényléther seul pour 40 L prélevés (VLEP-8h) 0,98 mg.m ⁻³ pour 3 L prélevés (VLCT-15min)	
Limite de quantification	0,245 mg.m ⁻³ diphényléther seul pour 40 L prélevés (VLEP-8h) 3,27 mg.m ⁻³ pour 3 L prélevés (VLCT-15min)	

Méthode 4 – prélèvement passif sur dispositif de prélèvement contenant du charbon actif – désorption CS₂- GC/FID

Méthode 4 – prélèvement passif sur charbon actif – désorption solvant - GC/FID MDHS 88		
Paramètres descriptifs		
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		GAZ
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement passif
	Système de prélèvement	Charbon actif
	Débit	<u>Débits calculés, niveau de validation C</u> Dräger ORSA-5 : 3,93 mL.min ⁻¹ 3M 3500/20 : 31,2 mL.min ⁻¹ SKC 575-001 : 10,4 mL.min ⁻¹
	Volume	Aucune donnée
	Durée	30 min à 8h
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 1,5 à 2 mL CS ₂
	Technique d'analyse	GC/FID
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire 50 m x 0,22 mm, diméthylsiloxane ou 7% cyanopropyle, 86% méthylsiloxane, épaisseur de film 0,5 à 1 µm, 1 à 5 µL injectés
Données de validation		
Domaine de validation	<u>Approximativement</u> de 1 à 1000 mg.m ⁻³ tous COV confondus	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	Non étudiée pour le diphényléther	
Taux de récupération	Non étudiée pour le diphényléther	
Capacité / Volume de claquage	Non étudiée pour le diphényléther	
Rétrodiffusion	Non étudiée pour le diphényléther	
Linéarité réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Non étudiée pour le diphényléther	
Conservation avant analyse	Non étudiée pour le diphényléther	
Conditions environnementales	Non étudiée pour le diphényléther	
Sélectivité / Interférences	Non étudiée pour le diphényléther	
Estimation de l'incertitude élargie	Non étudiée pour le diphényléther	
Limite de détection	Non étudiée pour le diphényléther	
Limite de quantification	Non étudiée pour le diphényléther	

Annexe 2.12 : 2-Ethylhexan-1-ol

Méthode 1 : Prélèvement actif charbon actif, Désorption Solvant. Analyse CPG/FID

Méthode n° 1 – Prélèvement actif charbon actif, Désorption Solvant. Analyse CPG/FID		Protocole n°1 MétroPol M 88	Protocole n°2 OSHA PV 2033
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		<i>Gaz/vapeur</i>	<i>Gaz / Vapeur</i>
Prélèvement	Actif / passif	<i>Actif</i>	<i>Actif</i>
	Système de prélèvement	<i>Tube charbon actif Type Niosh 2 plages 100/50 mg</i>	<i>Tube charbon actif Type Niosh 2 plages 100/50 mg</i>
	Débit	<i>0,2 L.min⁻¹</i>	<i>0,2 L.min⁻¹</i>
	Volume	<i>6 L</i>	<i>10 L</i>
	Durée	<i>30 min</i>	<i>50 min</i>
Analyse	Préparation échantillon	<i>Désorption 5 mL 50/50 CS₂/CH₂Cl₂ 4 minutes d'ultrasons</i>	<i>Désorption 1 mL 1/99 DMF/CS₂</i>
	Technique d'analyse	<i>GC-FID</i>	<i>GC-FID</i>
	Paramètres analytiques	<i>Colonne capillaire polaire Etalonnage Externe</i>	<i>Colonne capillaire polaire Etalonnage Externe</i>

Méthode n° 1 – Prélèvement actif charbon actif, Désorption Solvant. Analyse CPG/FID		Protocole n°1 MétroPol M 88	Protocole n°2 OSHA PV 2033
Domaine de validation		36-720 mg.m ⁻³	25,2-252 mg.m ⁻³
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		93,9%	92,3% moyenne globale Essai par dopage – 6 tubes pour 3 niveaux de concentrations
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		n.a.	n.a.
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		n.a.	n.a.
Rétrodiffusion		n.a.	n.a.
Capacité / Volume de claquage		Non étudiée	2490 µg, pas de claquage observé, 10 L et HR =85%
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Vérifiée sur la plage étudiée	NR
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Taux de récupération moyen de 92,5 %, 8 jours à température ambiante	Taux de récupération moyen de 102 %, 14 jours à température ambiante
Conditions environnementales		Non étudiées	Etude de rétention effectuée avec de l'air à 85 % d'humidité relative à température ambiante
Sélectivité / Interférences		Non sélective, interférences non étudiés	Non sélective, interférences non étudiés
Spéciation		Séparation chromatographique	Séparation chromatographique
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Non indiquée	Non indiquée Precision – pooled coefficient of variation : 0,0115
	Limite de détection	0,86 µg (soit 0,14 mg.m ⁻³ pour 6L)	,2,1 mg.m ⁻³ Limite de détection étendue
	Limite de quantification		6,99 mg.m ⁻³
Informations complémentaires		Le domaine de validation de 36 à 720 mg.m ⁻³ a été fixé par rapport à la VLEP-8h de l'isopentanol en l'absence de VLEP-8h pour le 2-éthylhexan-1-ol Par précaution, les tubes seront mis le plus tôt possible après le prélèvement et conservés au réfrigérateur	Le protocole a été développé avec l'isooctanol substance similaire au 2-éthylhexan-1-ol

Méthode 2 : Prélèvement passif charbon actif, Désorption Solvant. Analyse CPG/FID

Méthode n° 2 – prélèvement – traitement échantillon - analyse		Protocole n°1 MDHS 88
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur
Prélèvement	Actif / passif	Passif
	Système de prélèvement	Drager Orsa-5 3M 3500/20 SKC 575_001
	Débit	Calculés pour les 3 systèmes cités précédemment – niveau C : 4,83 cm ³ .min ⁻¹ . 25,2 cm ³ .min ⁻¹ . 10,9 cm ³ .min ⁻¹ .
	Volume	n.a.
	Durée	30 min – 8 h
Analyse	Préparation échantillon	Désorption solvant Généralement CS ₂
	Technique d'analyse	GC FID
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire polaire
Données de validation		
Domaine de validation (<i>de mesure préconisé</i>)		1-1000 mg.m ⁻³ non spécifique au 2-éthylhexan-1-ol
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Non indiqué
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		aucune
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		Non indiqué
Rétrodiffusion		Non indiqué
Capacité / Volume de claquage		Non indiqué
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Non indiqué
Essais de conservation et de stockage avant analyse		Non indiqué
Taux de récupération après stockage		Non indiqué
Conditions environnementales		Humidité élevée à vérifier
Sélectivité / Interférences		Signalé
Spéciation		Séparation CPG
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Conformes aux exigences EN482 et 838 sans indication spécifique
	Limite de détection	Non indiquée
	Limite de quantification	Non indiquée
Informations complémentaires		Protocole général applicable à la mesure des COV

Annexe 2.13 : 1,4-Dichlorobenzène

Méthode n°1 : Prélèvement actif sur support adsorbant, Désorption solvant, Analyse par GC – ECD/FID ou autre

Méthode n° 1 – prélèvement actif sur support adsorbant – désorption solvant – GC – FID/ECD ou autre				
Paramètres descriptifs		DFG Method 1 (1982)	MétoPol 14 (2015)	NIOSH 1003 (2003)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		GAZ		
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif par pompage		
	Système de prélèvement	Gel de silice : 0,2 à 0,5 mm – 35 à 70 mesh 2 connectés en série	Résine XAD2®	TCA Charbon actif 100/50
	Débit	1 à 5 L.min ⁻¹	0,15 L.min ⁻¹	10 à 200 mL.min ⁻¹
	Volume	1 à 5 L	NR (exemple de 6 L)	1 à 8 litres
	Durée	NR	40 minutes	15 min à 480 min
Analyse	Préparation échantillon	4*10mL de n-heptane	désorption 2 mL toluène	désorption 1 mL CS ₂
	Technique d'analyse	GC/ECD	GC/FID	
	Paramètres analytiques	colonne acier 2,44 m x 2,2 mm 10% carbowax 20M sur Chromosorb W/HP (60-80 mesh) 1 µl injecté Température : injecteur 200°C, détecteur 250°C T° colonne : 160°C	colonne capillaire 50 m x 0,32 mm 0,4 µm film 6% cyanopropylP/65% DMPS Split 1/10 à l'injection Température : injecteur 280°C, détecteur 280°C T° colonne : 150°C	colonne capillaire 30 m x 0,53 mm 3 µm film 35% DP/65% DMPS 1 µl injecté Température : injecteur 225°C, détecteur 250°C 35°C 3min à 190°C 8°C par min Gaz porteur He
Données de validation				
Domaine de validation	8,8 – 50,8 mL.m ⁻³ soit 53 à 310 mg.m ⁻³ pour 1 L d'air	72 – 1440 µg pour soit 12 - 240 mg.m ⁻³ pour Vech=6 litres	25 à 2700 µg soit 8,3 à 900 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	De 95,2 à 101,8% pour une gamme de 0,042 à 1,006 mg	De 96,1 à 99,7% pour 3 repliés à 3 niveaux de dopage	98% @ 25 - 2700 µg	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	sans objet	sans objet	sans objet	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	sans objet	sans objet	Sans objet	
Rétrodiffusion	sans objet	sans objet	Sans objet	
Capacité / Volume de claquage	NR	NR	Vmax = 8 litres	

Méthode n° 1 – prélèvement actif sur support adsorbant – désorption solvant – GC – FID/ECD ou autre			
Paramètres descriptifs	DFG Method 1 (1982)	MétroPol 14 (2015)	NIOSH 1003 (2003)
			27 à 330 ppm soit 162 à 1983 mg.m ⁻³ Vmin = 1 litres @ 75ppm soit 451 mg.m ⁻³
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéarité vérifiée dans la gamme 16-500 µg dans 50 mL	Linéarité vérifiée jusqu'à 240 mg.m ⁻³ pour un prélèvement de 6 litres	linéarité FID avec des solutions étalon préparées passage gamme étalonnage préparée
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	NR	Tubes conservés 8 jours à température ambiante sans perte significative : Kc entre 93,8 et 95,6% pour 3 repliquats à 3 niveaux de dopage	Espèce stable pour des durées de stabilité de 7, 14 et 30 jours
Conditions environnementales	Validation réalisée sous air sec	Non précisé	NR
Sélectivité / Interférences	<p>Pas d'interférence analytique de : Méthanol (40 mg dans 50 mL), éthanol (40 mg dans 50 mL), acétone (40mg dans 50 mL), n-hexane (35 mg dans 50 mL), diéthyléther (35 mg dans 50 mL),</p> <p>Pas d'interférence du benzène (45 mg.m⁻³), du CS₂ (65 mg.m⁻³), et du cyclohexane (45 mg.m⁻³) dans l'air.</p> <p>Pas d'interférence analytique jusqu'à 50µg dans 50 mL pour : 1,2-dichloroéthane, Chlorure de méthylène, chloroforme, tétrachlorométhane. 1,1,1 trichloroéthane, 2,2,2 trichloroéthanol,</p> <p>Interférence de : perchloroéthylène, 1,1,2,2 tétrachloroéthane</p>	NR	autres COV à des temps de rétention proches : optimiser les conditions chromatographiques
Spéciation	oui	oui	oui
Caractéristiques			

Méthode n° 1 – prélèvement actif sur support adsorbant – désorption solvant – GC – FID/ECD ou autre				
Paramètres descriptifs		DFG Method 1 (1982)	MétoPol 14 (2015)	NIOSH 1003 (2003)
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR	NR	Overall Precision : 0,052 Measurement Precision : 0,022 Accuracy : 12,5%
	Limite de détection	1,67 mL.m ⁻³ soit 10,0 mg.m ⁻³ pour 1 L d'air prélevé	3,5 µg sur le support soit 0,58 mg.m ⁻³ pour 6 litres	2,0 µg sur le support soit 0,67 mg.m ⁻³ pour 3 L
	Limite de quantification	NR	NR	7,5 µg sur le support soit 2,5 mg.m ⁻³ pour 3 L
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	s = 1,5 - 2,9 % u = 3,1 - 6,1 % pour une gamme 8,8-50,8 mL.m ⁻³	NR	NR
	Limite de détection	1,67 mL.m ⁻³ soit 10 mg.m ⁻³ pour 1 L d'air échantillonné		2,0 µg sur le support pour 3 litres soit 0,67 mg.m ⁻³
	Limite de quantification	NR	NR	7,5 µg sur le support pour 3 litres soit 2,5 mg.m ⁻³
Informations complémentaires		-	-	-

Méthode 2 : Prélèvement passif sur support adsorbant, Désorption solvant, Analyse par GC – FID

Méthode n° 2 – prélèvement passif sur support adsorbant – désorption solvant – GC – FID/FID			
Paramètres descriptifs	HSE MDHS 88 (1997)	ISO 16200-2 (2000)	
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		GAZ	
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement passif	
	Système de prélèvement	Tube Dräger ORSA-5 3M 3500/20 SKC 575-	Idem HSE MDHS 88 + Assay Technology
	Débit	Type A : Tube Dräger ORSA-5 : 5,03 cm ³ .min ⁻¹ (niveau de validation C) soit 2,4 L pour 8 heures pour les deux protocoles et 0,15 L pour 30 minutes Type B : 3M 3500/20 : 27,8 cm ³ .min ⁻¹ (validation partielle B) soit 13,3 L pour 8 heures pour les deux protocoles et 0.83 L pour 30 minutes Type C : SKC 575-001 : 12,7 cm ³ .min ⁻¹ (validation partielle B) soit 6,1 L pour 8 heures pour les deux protocoles et 0,38 L pour 30 min	Idem HSE MDHS 88 (1997) Type E : Assay Technology : 5,44 cm ³ .min ⁻¹ (validation partielle B) soit 2,6 L pour 8 heures
	Volume	Cf Débit	Cf Débit
	Durée	Entre 30 minutes et 8h Données débit pour 8h	Données débit pour 8h
Analyse	Préparation échantillon	2-10mL selon l'application	CS ₂
	Technique d'analyse	GC/FID ou GC/MS	GC/FID ou MS ou autre détecteur
	Paramètres analytiques	Colonne BP-1 ou BP-10, 50 m x 0,22mm épaisseur de film : 0,5 à 1µm	NR
Domaine de validation		NR	NR
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		NR	NR
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		Variable selon les préleveurs	Variable selon les préleveurs
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NR	NR
Rétrodiffusion		NR	NR
Capacité / Volume de claquage		Sans objet	Sans objet
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		NR	NR
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		NR	NR

Méthode n° 2 – prélèvement passif sur support adsorbant – désorption solvant – GC – FID/FID			
Paramètres descriptifs		HSE MDHS 88 (1997)	ISO 16200-2 (2000)
Conditions environnementales		Non précisé	Humidité élevée peut affecter le taux de recouvrement
Sélectivité / Interférences		NR	Composés organiques ayant le même temps de rétention
Spéciation		oui	oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR	NR
	Limite de détection	NR	NR
	Limite de quantification	NR	NR
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR	NR
	Limite de détection	NR	NR
	Limite de quantification	NR	NR
Informations complémentaires		-	-

Méthode 3 : Prélèvement actif sur support adsorbant, Désorption thermique, Analyse par GC – FID ou GC – MS

Méthode n° 3 – prélèvement actif sur support adsorbant– désorption thermique – GC – FID			
Paramètres descriptifs		DFG Method 1 (2010)	NIOSH 2549 (1996)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		GAZ	
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif par pompage	
	Système de prélèvement	Tenax TA® 200 mg	Tubes multi-adsorbant
	Débit	Recommandation de 0,3L.h ⁻¹ soit 5 mL.min ⁻¹	de 0,01L.min ⁻¹ à 0,05L.min ⁻¹
	Volume	Recommandation de 0,2L maximum.	Volume min : 1L Volume max : 6L
	Durée	NR	NR
Analyse	Préparation échantillon	Thermodésorption à 280°C pendant 10 minutes à un débit de 10mL.min ⁻¹	Thermodésorption à 300°C pendant 10 minutes
	Technique d'analyse	GC/FID	GC/MS
	Paramètres analytiques	colonne capillaire en silice désactivée, phase stationnaire : WAX-ETR 30 m x 0,25 mm épaisseur de film : 0,5µm Température : Ligne de transfert : 200°C, détecteur 320°C T° colonne : 40°C(10min), 8°C/min, 120°C (10 min)	colonne capillaire, phase stationnaire : DB-1 30 m x 0,25 mm épaisseur de film : 1,0µm Température : détecteur 280°C T° colonne : 35°C(4min), 8°C/min (150°C), 15°C/min (300°C)

Méthode n° 3 – prélèvement actif sur support adsorbant– désorption thermique – GC – FID			
	DFG Method 1 (2010)	NIOSH 2549 (1996)	
Domaine de validation	5,3 mg.m ⁻³ à 212,1 mg.m ⁻³ pour un volume d'échantillonnage recommandé de 0,2L	NR	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	de 93,5 à 103% pour des masses comprises entre 1,060 µg et 42,410 µg soit un recouvrement moyen de 99,5%.	NR	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Sans objet	Sans objet	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	Sans objet	Sans objet	
Rétrodiffusion	Sans objet	Sans objet	
Capacité / Volume de claquage	Aucun perçage pour un volume de 500mL et une masse de 100µg de 1,4-dichlorobenzène	NR	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéarité vérifiée de 0,05 à 50µg de 1,4-dichlorobenzène	NR	
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Durée de stockage à température ambiante de 4 semaines avec un taux de récupération de 100,7 % pour une masse dopée sur tube de 21,21 µg.	NR	
Conditions environnementales	Essai réalisé jusqu'à 70% d'humidité	NR	
Sélectivité / Interférences	Composés ayant le même temps de rétention	NR	
Spéciation	oui	oui	
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	pour des concentrations comprises entre 5,3 mg.m ⁻³ et 212,1 mg.m ⁻³ (V = 0,2 L) « standard deviation » comprise entre 2,1 et 7,4% « expanded uncertainty » comprise entre 12,0 et 21,0%	NR
	Limite de détection	NR	NR
	Limite de quantification	0,179µg de 1,4-dichlorobenzène par échantillon, soit 0,90 mg.m ⁻³ pour 200 mL	NR
Conditions de détermination de VLCT-15 min	Estimation de l'incertitude élargie	pour des concentrations comprises entre 5,3 mg.m ⁻³ et 212,1 mg.m ⁻³ : « standard deviation » comprise entre 2,1 et 7,4% « expanded uncertainty » comprise entre 12,0 et 21,0%	NR
	Limite de détection	NR	NR
	Limite de quantification	0,179µg de 1,4-dichlorobenzène par échantillon, soit 0,90 mg.m ⁻³ pour 200 mL	NR
Informations complémentaires		-	-

Méthode 4 : Prélèvement passif sur support adsorbant, Désorption thermique, Analyse par GC – FID

Méthode n° 03 – prélèvement passif sur support adsorbant – désorption thermique – GC/FID		
Paramètres descriptifs	HSE/MDHS-80 ISO 16017-2	
Gaz/vapeur – Aérosol – Mixte	GAZ	
Prélèvement	Actif / passif	PASSIF
	Système de prélèvement	-
	Débit	-
	Volume	-
	Durée	-
Analyse	Préparation échantillon	-
	Technique d'analyse	GC/FID
	Paramètres analytiques	colonnes capillaires (EX: BP1 ou BP10)
Données de validation	Aucune donnée spécifique au 1,4 dichlorobenzène	

Annexe 2.14 : Acroléine

Méthode n°1 – Prélèvement actif sur support imprégné de 2,4 DNPH. Désorption acétonitrile – Analyse par HPLC/UV

Méthode n° 1		prélèvement actif sur support imprégné de 2,4 DNPH. Désorption acétonitrile Analyse HPLC/UV		
		DFG Method 1	BGIA 6045	INRS-metropol001/V01/01
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Vapeur		
Prélèvement	Actif / passif	Actif		
	Système de prélèvement	Cassette ouverte de 37mm + 2 filtres en fibres de verre imprégné de 2,4 DNPH. Description de l'imprégnation du filtre. Durée de conservation des filtres non exposés 14 jours.	Cartouche de silicagel imprégné de 2,4 DNPH. Test sur cartouche Waters Sep-Pak. Possibilité de disposer de deux cartouches en série et de réduire le débit.	Tube en verre 1500 mm diam int 8 mm contenant 250 à 500 mg de gel de silice (35-70) imprégné de 2,4 DNPH maintent par 2 tampons en laines de verres ou cartouche (copsr de seringue 500 mg de gel de silice imprégné à 1% de DNPH (pastilles téflon). ou support commercial prêt à l'emploi.
	Débit	0,33 L.min ⁻¹ (20 L sur 1h)	Données pour 0,167 ou 0,333 L.min ⁻¹	0,2 à 1 L.min ⁻¹
	Volume	20 L	20L (capacité déterminée pour 10 à 40 L)	Volume recommandé 60L
	Durée	2 h max	1-2 h 15 min à 3 h (données formaldéhyde)	15min à 5 h (estimé à partir de 60 L débit 0,2 L.min ⁻¹)
Analyse	Préparation échantillon	Conserver le filtre 24 h au réfrigérateur après prélèvement et avant élution. Elution acétonitrile (10 mL) des deux filtres (15 min). Filtration de la solution.	Analyse aussi rapide que possible après échantillonnage. Elution à l'acétonitrile + H ₃ PO ₄ / filtrer (spritzen-filter)	Désorption acétonitrile 1 à 10 mL. Note spécifique pour l'acroléine et le furaldéhyde : dégradation rapide des dérivés à la fois sur le support et en solution, désorption la plus rapide possible et préparation des solutions étalon en parallèle à la désorption. analyse concomitante des échantillons et des étalons.
	Technique d'analyse	HPLC (détecteur UV 365 nm).	HPLC - détecteur DAD 365 nm).	HPLC / UV
	Paramètres analytiques	Colonne 250*4.0 mm Zorbax ODS 5µm. Elution A : acétonitrile/méthanol/eau (24%/40%/36%) B: acétonitrile 100%. Injection 10 µL. Description du gradient A et B.	Colonne prontosil 120-5-C18 5µm ACE-EPS 250*4 mm. Eluant A :Acétonitrile/eau/méthano (34/40/30) B: acétonitrile, débit de 1,0 mL.min ⁻¹ . Gradient en fonction des 2 éluants. Température colonne 23°C. volume injecté : 10µL DAD einstellungen 365/8 nm. Réf 550/80 nm	Colonne analytique remplie de phase de silice greffée en C18. Eluant : mélange acétonitrile/eau (60/40 v/v). Eluant à optimiser en fonction du type de colonne et de la nature de l'aldéhyde à doser
(*) Protocole généraux aux COV, précisant des exigences mais ne mentionnant pas de données de validation pour l'acroléine				

Méthode n° 1	prélèvement actif sur support imprégné de 2,4 DNPH. Désorption acétonitrile Analyse HPLC/UV (DFG Method 1, BGIA 6045, INRS-metropol001/V01/01, NF X43-264 juillet 2011*)		
	DFG Method 1	BGIA 6045	INRS-metropol001/V01/01
Domaine de validation	2,5 à 25 µg par échantillon (données pour la détermination du taux de récupération) Soit 0,125 à 1,25 mg.m ⁻³ pour 20L (1h) ou 0,5 à 5 mg.m ⁻³ (4,95 L -15 min)	0,02 à 0,7 mg.m ⁻³ pour 20L d'air prélevé (1h) Soit : 80 à 2,83 mg.m ⁻³ (4,95 L - 15min)	NR
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	95% sur la gamme 2,5 µg à 25 µg Soit 0,125 à 1,25 mg.m ⁻³ pour 20L (1h)	98% sur le domaine de validation	NR
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NC		
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	NC		
Rétrodiffusion	NC		
Capacité / Volume de claquage	Non déterminé	6,5mg.m ⁻³ pour 20L d'air échantillonné, soit 130µg sur le support	NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéarité vérifiée jusqu'à 6,25 µg/mL d'acroléine	Gamme de calibration : 0,06 à 0,6 mg.L ⁻¹ pour acroléine en 10 points plus calibration de travail.	NR
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Stockage au réfrigérateur 24 h avant analyse, réaction complète en sous produit n°2. test sur la durée de transformation (après 20h--> ok).	Conservation des échantillons / 7 jours à T ambiante puis congélateur à -18°C, double détermination réalisée à 2, 7 et 14 jours. aucune variation sur 2 semaines.	stockage à 4°C et analyse rapide des tubes après le prélèvement (< 8 jours pour certains supports commerciaux). Essai de conservation mais pas information pour l'acroléine (valdéraldéhyde 8 j). Risque de sous-estimation des quantités d'acroléine sont possibles (dégradation rapide du dérivé d'acroléine sur le support et dans la solution de désorption)
Conditions environnementales	Permet de suivre d'autres aldéhydes, cétones (condition analytique à maîtriser pour éviter que les pics se chevauchent acétone et propionaldéhyde/ qui	NR	Risque de saturation plus rapide du support si prélèvement réalisé à T et HR élevées.
Sélectivité / Interférences		Interférence: acétone, méthyléthylcétone, diéthylcétone et autre cétones). Alcool furfuryl	Intérence avec acétone lors préparation des tubes et gel de silice. Interfèrent : NO ₂ à forte

Méthode n° 1		prélèvement actif sur support imprégné de 2,4 DNPH. Désorption acétonitrile Analyse HPLC/UV (DFG Method 1, BGIA 6045, INRS-metropol001/V01/01, NF X43-264 juillet 2011*)		
		DFG Method 1	BGIA 6045	INRS-metropol001/V01/01
		apparaissent entre les 2 pics de l'acroléine. Alcool Furfuryl interfère dans la détermination.	(fonderie).	concentration (formation de 2,4 dinitrophényl-azide et destruction des dérivés déjà formés, particulièrement pour les aldéhydes insaturés. Interférence fumée de tabac.
Spéciation		oui	oui	oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Fidélité déterminée à partir de 10 échantillons dopés avec 20µg d'acroléine et passage de 20L d'air en 1h (1mg.m ⁻³) : déviation standard 5,1%. variation u 11,5%	incertitudes élargies 16,61% à 16,40% testées pour 3 niveau de concentration : 0,035; 0,35 et 0,70 mg.m ⁻³ avec évaluation de la précision	NR
	Limite de détection	0,2 ou 0,02 mg.m ⁻³ pour 20L d'air prélevé (incohérence dans le protocole : les 2 valeurs sont mentionnées), soit 4 µg ou 0,4 µg sur le support	NR	NR
	Limite de quantification	NR Estimé à partir de LD (LQ= 3,3*LD) : 0,066 mg.m ⁻³ pour 20 L ou 0,267 mg.m ⁻³ pour 4,95 L	0.02mg.m ⁻³ pour 20L d'air prélevé soit 0,4 µg sur le support Soit 0,080 mg.m ⁻³ pour 4,95 L	NR
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR	NR	NR
	Limite de détection	NR	NR	NR
	Limite de quantification	NR	NR	NR
Informations complémentaires		Données de validation obtenues pour 20L et 1h de prélèvement Risque de saturation plus rapide du support si prélèvement réalisé à T et HR élevées. Interférent : NO ₂ à forte concentration (formation de 2,4 dinitrophényl-azide et destruction des dérivés déjà formés, particulièrement pour les aldéhydes insaturés. Risque de sous-estimation des quantités		

Méthode n° 1	prélèvement actif sur support imprégné de 2,4 DNPH. Désorption acétonitrile Analyse HPLC/UV (DFG Method 1, BGIA 6045, INRS-metropol001/V01/01, NF X43-264 juillet 2011*)		
	DFG Method 1	BGIA 6045	INRS-metropol001/V01/01
			<p>d'acroléine sont possibles (dégradation rapide du dérivé d'acroléine sur le support et dans la solution de désorption). Interférence avec acétone lors préparation des tubes et gel de silice. Interférence possible avec acétone en grande quantité et fumée de tabac dans l'air des lieux de travail.</p>

Méthode n° 2 – Prélèvement actif sur support imprégné de 2-hydroxyméthylpiperidine – Désorption toluène – Analyse par GC/ détecteur N

Méthode n° 2		Prélèvement actif sur support imprégné de 2-hydroxyméthylpiperidine. Désorption toluène – Analyse par GC/ détecteur N	
		NIOSH 2501	OSHA 52
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Vapeur	
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	Tube de XAD-2 imprégné de 2-hydroxyméthylpiperidine (120/60 mg)	Tube de XAD-2 imprégné de 2-hydroxyméthylpiperidine. (150/75 mg)
	Débit	0,01 à 0,1 L.min ⁻¹	0,1 L.min ⁻¹
	Volume	13 à 48L	48L (24L si suivi conjoint acroléine/formaldéhyde)
	Durée	15 min à 480 min	480 min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 2 mL de toluène puis 30min ultra-sons	Désorption 2 mL de toluène, agitation pendant 1h.
	Technique d'analyse	Analyse par GC / détecteur azote	
	Paramètres analytiques	Gaz vecteur Helium 0,5 mL.L ⁻¹ débit : 29 mL.min ⁻¹ . Analyte 9-vinyl-1-aza-8-oxabicyclo [4.3.0]nonane. Calibration quotidienne (6 standards couvrant la gamme des échantillons). Attendre une nuit après injection des standards à T ambiante. Pas utile de disposer de l'efficacité de désorption pour cette procédure d'étalonnage. Injection 1 µL. Dérivé de l'acroléine t= 3,6 min	Tests réalisés GC détecteur NPD Injections automatiques (HP model 7671A). Colonne : 6-ft*1/4-in o.d.(2mmi.d.) glasse GC 10% UCON 50-HB-5100 avec 2% KOH sur résine chromosorb 80/100 mesh. Description de la préparation des solutions étalons. (acroléine dans méthanol) 16h avant analyse (95% taux de réaction après 4 h). 2 plages de T. T injection 180°C débit d'hélium 30 mL.min ⁻¹ . Injection 0,8 µl. NPD condition : débit hydrogene 3 mL.min ⁻¹ débit air 50 mL.min ⁻¹ T détecteur 275°C. Courbe d'étalonnage quotidienne. GC/MS recommandée pour interférence analytique. Description du calcul de la concentration à partir de la courbe d'étalonnage.

Méthode n° 2		Prélèvement actif sur support imprégné de 2-hydroxymethylpiperidine. Désorption toluène – Analyse par GC/détecteur N	
		NIOSH 2501	OSHA 52
Domaine de validation		Méthode applicable sur 0,125 à 0,5 mg.m ⁻³ pour 24 L d'air prélevé Pour 15min à 0,1L.min ⁻¹ la limite est de 2,1 mg.m ⁻³ . Évaluée sur 0,125 à 1,5 mg.m ⁻³ (24L)	4 à 20µg sur le support soit 0,08 mg.m ⁻³ à 0,42 mg.m ⁻³ pour 48L d'air prélevé
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		proche de 1 pour l'ensemble des niveaux de concentration étudiés	pas besoin de l'évaluer car étalonnage effectué avec l'adsorbant. mesure tout de même effectuée: 102 % (0,4 à 2 fois 0,1 ppm), donnée constante.
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		NC	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NC	
Rétrodiffusion		NC	
Capacité / Volume de claquage		Pas de claquage observé pendant un prélèvement de 8h à 0,1L.min ⁻¹ à une concentration de 4,5 mg.m ⁻³ (HR=80%), soit une capacité minimale de 216 µg.	1% test 3x 0,1 ppm sur une durée de 2 fois le volume recommandé (30%HR et T 24°C) 0,2 mL.min ⁻¹ pendant 416 min (conc 0,77 mg.m ⁻³)- vapor spiking. Test avec 75 mg adsorbant (claquage de 11%). Absence de claquage 150 mg et pour 75 mg adsorbant qd la méthode est suivie. Test de l'influence de l'HR sur le claquage.
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		NR	
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		107%. Conservation 4 semaines à 25°C.	> 88% pour des échantillons stockés à T ambiante (19 jours) au moins 18 jours à T ambiante / tests réalisés avec stockage T ambiant et réfrigération. Description génération atmosphères pour les tests
Conditions environnementales		NR	Pas d'influence de l'humidité (test lors de la détermination du claquage).
Sélectivité / Interférences		Capacité d'échantillonnage réduite en présence d'acides.	Toutes les substances capables de réagir avec HMP et affecter le composé dérive sont des interférents, composés avec groupe carbonyl comme l'acétone.
Spéciation		oui	oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Incertitude analytique non déterminée Incertitude élargie 29% (> 25 %)	precision (methode analytique): coeff de variation moyen (gamme 0,4 à 2X 0,1 ppm) : 0,034 Precision (overall procedure) : 25% pour l'acroleine (IC 95%). reproductibility : après 7 jours de conservation à T ambiante 99 % average recovery ;déviation standard 10,5%. après 15 jours 96,3% pour déviation standard de 1,7%

Méthode n° 2		Prélèvement actif sur support imprégné de 2-hydroxymethylpiperidine. Désorption toluène – Analyse par GC/détecteur N	
		NIOSH 2501	OSHA 52
	Limite de détection	2 µg par échantillon, soit 0,04 mg.m ⁻³ pour 48 L d'air prélevé	Limite de détection analytique 233pg/injection d'acroleïne (volume de desorption 1mL).
	Limite de quantification	3 µg par échantillon, soit 0,06 mg.m ⁻³ pour 48 L d'air prélevé	6,1 µg.m ⁻³
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR	NR
	Limite de détection	2 µg par échantillon, soit 1,33 mg.m ⁻³ pour 1,5 L d'air prélevé	
	Limite de quantification	3 µg par échantillon, soit 2 mg.m ⁻³ pour 1,5 L d'air prélevé	
Informations complémentaires			

Annexe 2.15 : Formiate de méthyle

Méthode n° 01 – prélèvement actif sur adsorbant – désorption solvant - GC/FID

Méthode n° 01 – prélèvement actif sur adsorbant – désorption solvant - GC/FID (OSHA PV2041 – IRSST 349-1)			
Paramètres descriptifs		OSHA PV2041	IRSST-349-1
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		vapeur	
Prélèvement	Actif / passif	actif	
	Système de prélèvement	Tube Anasorb 747 (400-200 mg)	Tube charbon actif (400-200 mg)
	Débit	0,05 L.min ⁻¹	0,2 L.min ⁻¹
	Volume	3 L	3 L
	Durée	60 min	15 min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption avec 3mL d'un mélange méthanol / diméthylformamide 90/10v	NR
	Technique d'analyse	GC/FID	GC/FID
	Paramètres analytiques	Colonne: STABILWAX, 60 m x 0.32 mm i.d., 1.0 µm film Température injecteur: 150°C Température détecteur : 200°C Température colonne: 50°C (initial temp) Programme Temperature: hold initial temp. 5 min, increase temp. at 10°C/min to 190°C, hold final temp. 2 min Vitesse flux d'air: Colonne : 2.0 mL/min (hydrogen) Purge septum: 7.5 mL/min (hydrogen) FID: 32 mL/min (hydrogen) FID: 34 mL/min (nitrogen) FID: 400 mL/min (air) Volume injection: 1 µL Split ratio: 2.7:1 Time rétention: 5.4 min (methyl formate) 8.7 min (methyl alcohol) 18.9 min (DMF)	NR

Méthode n° 01 – prélèvement actif sur adsorbant – désorption solvant - GC/FID (OSHA PV2041 – IRSST 349-1)		
Données de validation	OSHA PV2041	IRSST-349-1
Domaine de validation	115 à 1540 µg sur le tube, soit 38 à 513 mg.m ⁻³ pour 3L	NR
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	> 94% sur le domaine de validation (dopage liquide)	NR
Capacité / Volume de claquage	NR	NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR. Procédure de calibration décrite	NR
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Essai dopage liquide (770 µg) et passage 3 L air humide : Taux de récupération : <ul style="list-style-type: none"> • 7 jours à température ambiante : 14,2% • 7 jours à 0°C : 81,7% • 7 jours à -5°C : 82,9% 	NR
Conditions environnementales	NR	NR
Sélectivité / Interférences	Inconnues	NR
Spéciation	Oui	oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	Limite de détection analytique : 3,16 ng par injection soit 9,48 µg sur le tube, soit : 3,16 mg.m ⁻³ pour 3 L
	Limite de quantification	NR
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	NR
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES		
Informations complémentaires	Méthode partiellement validée	-

Méthode n° 2 – prélèvement passif sur adsorbant – désorption solvant – GC/FID

Méthode n°2 – passif sur adsorbant – désorption solvant – GC/FID		
Paramètres descriptifs	ISO 16200-2 HSE/MDHS-88	
Gaz/vapeur – Aérosol – Mixte	GAZ	
Prélèvement	Actif / passif	passif
	Système de prélèvement	Dräger ORSA-5 (CA) 3M 3500/3520 (CA)
	Débit	ORSA-5: 8,17 mL.min ⁻¹ (F) –C* 3M 3500/3520: 45,0 mL.min ⁻¹ (F) –C*
	Volume	-
	Durée	-
Analyse	Préparation échantillon	1,5 mL CS ₂ / 30 min (3M) 2-10 mL CS ₂ / 30 min (ORSA)
	Technique d'analyse	GC/FID
	Paramètres analytiques	colonnes capillaires (EX: BP1 ou BP10)
Données de validation	Aucune donnée spécifique au formiate de méthyle	
Conditions de détermination VLEP- 8h/VLCT-15min	Non disponible	

(F) : Donnée fabricant, *C : niveau de validation C (débit calculé), **B : niveau de validation B : partiellement validé (validation complète sur un congénère).

Annexe 2.16 : Acétate d'éthyle

Méthode n°1 – prélèvement actif sur adsorbant – désorption solvant - GC/FID (MTA/MA-023/A92, NIOSH 1457, DFG2, BGIA 7322, MDHS 96, ISO 16200-1, NFX 43-267, OSHA 07, MétroPol 021)					
Paramètres descriptifs		MTA/MA-023/A92	NIOSH 1457	DFG2	BGIA 7322
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		GAZ			
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif par pompage			
	Système de prélèvement	TCAN 100/50 mg charbon actif		Drager type B Charbon actif 300/700 mg	
	Débit	0,2 L.min ⁻¹ maxi	0,01- 0,2 L.min ⁻¹ .	4-20 L.h ⁻¹	5-20 L.h ⁻¹
	Volume	2 L	0,1 à 10 L	40 L	40 L
	Durée	Minimum 10 minutes	15 à 480 min	2-10 h	2-8 h
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 1 mL CS ₂		Désorption 10 mL éther diéthylique	Désorption 10 mL mélange ternaire CH ₂ Cl ₂ , CS ₂ , MeOH (60,35,5)
	Technique d'analyse	GC/FID			
	Paramètres analytiques	Colonne remplie L=6 m, Ø= 3,2 mm 10%% FFAP sur Chromosorb W AW	Colonne Capillaire DB Wax, L=30m, Ø= 0,32 mm	Capillaire DB-5 ou DB Wax, L=60m, Ø= 0,25 mm	2 colonnes de polarité différente : HP-5,5% Phényl methylsiloxan et HP-Innowax L=60 m Ø= 0,25 mm
Données de validation					
Domaine de validation		100-2200 mg.m ⁻³	0,25-2800 mg.m ⁻³ (6 L)	140 - 2800 mg.m ⁻³	1-2800 mg.m ⁻³
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption		86 à 95% pour 272 µg à 4,93 mg/ech (soit 136 à 2465 mg.m ⁻³ pour 2 L d'air prélevé)	97,9%	81,6-96 %	100 %

Méthode n°1 – prélèvement actif sur adsorbant – désorption solvant - GC/FID (MTA/MA-023/A92, NIOSH 1457, DFG2, BGIA 7322, MDHS 96, ISO 16200-1, NFX 43-267, OSHA 07, MétroPol 021)					
Paramètres descriptifs	MTA/MA-023/A92	NIOSH 1457	DFG2	BGIA 7322	
Capacité / Volume de claquage	25,7 mg, 7,5 L à 3424 mg.m ⁻³ et 80% HR. Essais également réalisés en présence de 3 autres esters : Vc = 4,8 L soit capacité = 12,2 mg ([acétate d'éthyle]=2548 mg.m ⁻³ , [autres esters] ≈ 1240 à 1300 mg.m ⁻³ chacun, HR = 80%)	25 mg soit 4167 mg.m ⁻³ pour 6 L d'air prélevé ou 8333 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé	essai 40 L à 2800mg.m ⁻³ . Le protocole mentionne également : pas de claquage observé pour des concentrations allant jusqu'à 4*VLEP-8h (soit environ 5600 mg.m ⁻³)	Non déterminé essai 40 L à 2800 mg.m ⁻³	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	linéarité FID Vérifiée graphiquement, 5 niveaux de calibration	linéarité FID	linéarité FID Vérifiée entre 0,16 et 23,49 mg d'acétate d'éthyle sur tube	linéarité FID Vérifiée	
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	14 jours ambient ou réfrigéré 97 à 106%	6 jours à 5°C 0,91	14 jours à l'abri de la lumière et température ambiante		
			0,82-0,96	1	
Conditions environnementales	Influence de l'humidité (HR = 10 à 80 %) en présence d'autres esters à des concentrations variables (≈ 65 à 1200 mg.m ⁻³)	Non indiqué	HR 40% et air sec	HR 80%	
Sélectivité / Interférences	Validation en présence d'autres esters, selon programme GC	COV selon colonne et programme GC	Capacité de prélever et analyser plusieurs COV de manière simultanée		
Spéciation					
		oui	oui	oui	oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	CV = 0,51% -2,56 % en fonction des niveaux de concentration (essais interlaboratoires)	Bias : -2,1% Overall precision : 5,8 % Accuracy : ± 11,8%	Répétabilité : 2 à 5,7% 5-22%	10,8-11,8%
	Limite de détection	Non renseignée	0,5 µg soit 0,08 mg.m ⁻³ pour 6 L	0,36 mg.m ⁻³ (40 L) (estimée à partir de LQ)	0,30 mg.m ⁻³ (40 L) (estimée à partir de LQ)
	Limite de quantification	Non précisée	1,5 µg soit 0,25 mg.m ⁻³ (6 L)	1,2 mg.m ⁻³ (40 L)	1 mg.m ⁻³ (40 L)

Méthode n°1 – prélèvement actif sur adsorbant – désorption solvant - GC/FID (MTA/MA-023/A92, NIOSH 1457, DFG2, BGIA 7322, MDHS 96, ISO 16200-1, NFX 43-267, OSHA 07, MétroPol 021)					
Paramètres descriptifs		MTA/MA-023/A92	NIOSH 1457	DFG2	BGIA 7322
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	CV = 0,97% -2,68 % en fonction des niveaux de concentration	-	-	10,8-11,8%
	Limite de détection	Non renseignée	0,5 µg soit 0,16 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé	2,9 mg.m ⁻³ (5 L) (estimée à partir de LQ)	2,4 mg.m ⁻³ (5 L) (estimée à partir de LQ)
	Limite de quantification	Non renseignée	1,5 µg soit 0,17 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé	9,6 mg.m ⁻³ (5 L)	8 mg.m ⁻³ (5 L)
Calculées en fonction des débits recommandés pour 15'					
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES					
Informations complémentaires			Méthode étudiée également sur la gamme 40,5 à 810 µg/éch (soit de 6,8 à 135 mg.m ⁻³ pour un volume d'air de 6L) : efficacité de désorption va de 44,5% à 87,5%.		

Annexe 2.17 : Diacétyle

Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube de gel de silice, désorption éthanol/eau, analyse par GC/FID

Méthode n° 1		OSHA PV2118	OSHA 1013
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Vapeur	
Prélèvement	Actif / passif	actif	
	Système de prélèvement	2 tubes de gel de silice (150/75 mg) en série (type SKC n°226-10)	2 tubes de gel de silice (600mg) en série (type SKC 226-183)
	Débit	0,05 L.min ⁻¹	0,05 L.min ⁻³ pour VLEP-8h 0,2 L.min ⁻¹ pour VLCT-15min
	Volume	3 L	9 L (VLEP-8h) 3L (VLCT-15min)
	Durée	60 min	15 min à 180 min
Analyse	Préparation de l'échantillon	Désorption : 1mL mélange éthanol/eau (95 :5)	Désorption : 2 mL mélange éthanol/eau (95 :5)
	Technique d'analyse	GC/FID	
	Paramètres analytiques	Conditions GC et FID précisées dans le protocole. Colonne capillaire DBWAX 60m*0,32mmid	Conditions GC et FID précisées dans le protocole.

Méthode n° 1		OSHA PV2118	OSHA 1013
Domaine de validation		8,8 à 176,3 mg.m ⁻³	0,38 à 29,9 µg soit : 0,04 à 3,32 mg.m ⁻³ pour 9 L ou 0,13 à 9,97 mg.m ⁻³ pour 3 L
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		99,1% Air humide : 100,2% (dopage liquide puis passage 3L d'air humide (HR = 80%, T=22°C))	99,6% (dopage liquide) Rétention du diacétyle étudiée en atmosphère contrôlée
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		NA	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NA	
Rétrodiffusion		NA	
Capacité / Volume de claquage		Non déterminée. Pas de diacétyle retrouvé sur la 2 ^{ème} plage des tubes lors d'essais à 88,3 mg.m ⁻³ (265µg d4,9opés sur le tube et passage de 3L d'air)	Essais réalisés en atmosphère contrôlée (HR = 40%, T=34°C, [diacétyle] = 3,55 mg.m ⁻³ , débit = 0,05 L.min ⁻¹). Claquage observé à 248min, soit un volume de 12,4 L et une capacité de 44 µg. (14,7 mg.m ⁻³ pour 3 L)
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Vérifiée	Vérifiée sur la gamme 0 à 30 µg
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Échantillons dopés (88,3 mg.m ⁻³) stables 14 jours à température ambiante	Échantillons stables 18 jours à température ambiante. Taux de récupération = 102,7 % La stabilité des échantillons extraits a été étudiée (24h et 72h, stockage à Tamb, avec ou sans changement de septa)
Conditions environnementales		Pas d'interférences connues affectant l'échantillonnage du diacétyle	influence de l'humidité, faibles concentrations, lumière étudiées.
Sélectivité / Interférences		Conditions chromatographiques permettent la séparation	
Spéciation			
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR	Fidélité élargie : ±10,1 %. Essais de reproductibilité réalisés : pas d'écart supérieur à la fidélité.
	Limite de détection	0,902 µg soit 0,3 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé	0,11 µg soit 0,012 mg.m ⁻³ pour 9 L d'air prélevé
	Limite de quantification	3,01µg soit 1 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé	0,37 µg soit 0,041 mg.m ⁻³ pour 9 L d'air prélevé
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR	Fidélité élargie : ±10,1 %. Essais de reproductibilité réalisés : pas d'écart supérieur à la fidélité.
	Limite de détection	NR.	0,11 µg soit 0,036 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé
	Limite de quantification	NR	0,37 µg soit 0,12 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé
Informations complémentaires		Le gel de silice doit avoir été nettoyé et séché avant utilisation. Assécher au maximum le gel de silice permet d'augmenter le volume de prélèvement et la capacité du tube. Nécessité de 2 tubes en série du fait de la tendance du diacétyle à migrer au cours du prélèvement. L'eau a tendance à éluer le diacétyle collecté.	

Méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube de gel de silice, désorption éthanol/eau + BFPHA, analyse par GC/ECD.

Méthode n° 2		OSHA 1012
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Vapeur
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	2 tubes de gel de silice (600mg) en série. (type SKC 226-183)
	Débit	0,05 L.min ⁻³ pour VLEP-8h 0,2 L.min ⁻¹ pour VLCT-15min
	Volume	9 L (VLEP-8h) 3 L (VLCT-15min)
	Durée	15 min à 180 min
Analyse	Préparation de l'échantillon	Désorption : 2 mL mélange éthanol/eau (95 :5) contenant 2 mg.L ⁻¹ de O-(2, 3, 4, 5, 6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine hydrochloride ²⁸
	Technique d'analyse	GC/ECD
	Paramètres analytiques	Conditions GC et ECD précisées dans le protocole. colonne capillaire silice fondue 30m * 0,32 mm id (DB-5 0,25 µm df)

²⁸ O-(2, 3, 4, 5, 6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine hydrochloride : PFBHA

Méthode n° 2		OSHA 1012
Domaine de validation		0,0046 à 0,35 mg.m ⁻³ pour 9L d'air prélevé 0,014 à 1,05 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		97,6% sur le domaine de validation (dopage liquide)
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		
Rétrodiffusion		
Capacité / Volume de claquage		Essais réalisés en atmosphère contrôlée (HR = 80%, T=23°C, [diacétyl] = 0,355 mg.m ⁻³), débit = 0,05 L.min ⁻¹ . Vc = 12,1 L soit une capacité de 4,3 µg Au débit de 0,2 L.min ⁻¹ , Vc = 11,98 L, la claquage se produit au bout de 59 min. Pas de claquage observé à 15 min. Capacité 4,2 µg. (13,7 mg.m ⁻³ pour 3 L)
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Vérifiée sur la gamme 0 à 200 ng
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Échantillons stables 18 jours à température ambiante. Taux de récupération = 98 % Essais réalisés en atmosphère contrôlée (HR = 80% ou 22%, [diacétyl] = 0,180 mg.m ⁻³ , T = 23°C).
Conditions environnementales		Influence de l'humidité, de la lumière, évaluée. Pas d'interférence de l'humidité, échantillons doivent être protégés de la lumière.
Sélectivité / Interférences		Eventuels interférents évalués : acétaldéhyde, acide acétique, MEK en mélange et individuellement. Pas d'interférences.
Spéciation		oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Erreur standard : 5,11 %
	Limite de détection	12,3 ng soit 1,37 µg.m ⁻³ pour 9 L d'air prélevé
	Limite de quantification	41,1 ng soit 4,57 µg.m ⁻³ pour 9 L d'air prélevé
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Erreur standard : 5,11 %
	Limite de détection	12,3 ng soit 4,1 µg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé
	Limite de quantification	41,1 ng soit 13,7 µg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé
Informations complémentaires		Le gel de silice doit avoir été nettoyé et séché avant utilisation. Assécher au maximum le gel de silice permet d'augmenter le volume de prélèvement et la capacité du tube. Nécessité de 2 tubes en série du fait de la tendance du diacétyl à migrer au cours du prélèvement. L'eau a tendance à éluer le diacétyl collecté.

Annexe 2.18 : Oxyde et dihydroxyde de calcium

Méthode n°1 : spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAA flamme)

Paramètres descriptifs		Méthode 1 - 2 protocoles évalués : OSHA id 121, NIOSH 7020
		SAA
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système prélèvement	Cassettes avec PAD et filtre en esters de cellulose 25 ou 37 mm
	Débit	2 L/min (OSHA) ; 1 à 3 L/Min (NIOSH)
	Volume	30-960 L (OSHA) 20 - 400 L (NIOSH)
	Durée	15 à 480 min (OSHA)

Paramètres descriptifs		Méthode 1 - 2 protocoles évalués : OSHA id 121, NIOSH 7020
		SAA
Analyse	Préparation échantillon	HNO ₃ et HClO ₄ plaque + HCl (NIOSH) HNO ₃ et HCl plaque (OSHA)
	Technique d'analyse	Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) à flamme
	Paramètres analytiques	Flamme : air/acétylène, λ : 442,7 nm (OSHA et NIOSH) fente : 0,7 nm (OSHA)
VLCT - VLEP	Domaine de validation	80 à 1700 $\mu\text{g}/\text{filtre}$ (NIOSH) Vol final 100 ml 100 à 500 $\mu\text{g}/\text{filtre}$ (OSHA) Vol final 25 ml
	Coefficient désorption	NA
	Taux récupération	98,3 % (OSHA) Biais de -0,39% (NIOSH)
	Capacité de piégeage	Limite supérieure de linéarité : 7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (OSHA)
	Linéarité de réponse du détecteur	0,08 mg par ech (0,029 si flamme N ₂ O/C ₂ H ₂) (NIOSH) – 7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (OSHA)
	Conservation stockage	NA
	Conditions environnementales	Éviter les pertes de poussière durant le transport Dépôt sur les parois à prendre en compte si nécessaire
	Sélectivité	"L'utilisation de Cs 1000 pg / ml permet de contrôler l'ionisation dans la flamme provoquée par des métaux tels que Na, K, Li et Mg. La présence de Si, Al, ou

	H ₃ PO ₄ nécessitent l'utilisation de 1% de La (agent de libération)" (NIOSH) "Sulfate, aluminat, phosphate et silicate diminue la sensibilité ainsi que Si, Ti, Al et Zr qui sont également des éléments interférents. Ces interférences peuvent être contrôlées par utilisation d'une flamme N ₂ O/C ₂ H ₂ ; cependant, les échantillons et les standards doivent contenir 1000 µg/ml de potassium afin de contrôler l'ionisation. L'acétone présent dans l'acétylène diminue également la sensibilité. Les bouteilles d'acétylène doivent être changées lorsque la pression descend en dessous de 75 à 85 psig pour empêcher la présence d'acétone dans la flamme" (OSHA)
Spéciation	Spécifique pour le Ca ne distingue pas les composés
Estimation de l'incertitude élargie	CV : 0,162 (OSHA) (n=51) Biais -0,39% ; fidélité : 0,063 ; précision ± 11,5% (NIOSH)
Limite de détection	0,03 µg/ml (volume final de 25mL) -> 0.75 µg/filtre (OSHA) 1 µg/filtre (NIOSH)
Limite de quantification	np

Méthode n°2 : spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP – AES)

Paramètres descriptifs		Méthode 2 - 7 protocoles évalués : NIOSH 7300, NIOSH 7301, NIOSH 7302, NIOSH 7303, NIOSH 7304, NIOSH 7306, INRS MétroPol M-122
		ICP-AES
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système prélèvement	Pompage sur cassette porte-filtre Ø avec filtre en fibre de quartz (INRS) Filtre d'esters de cellulose (EC) (NIOSH 7300, 7301, 7302, 7303) PVC (NIOSH 7300, 7301, 7304)
	Débit	2 L/min (INRS) 1-4 L/min (NIOSH)
	Volume	30 – 960L (INRS) 5-200L (NIOSH 7300, 7301, 7002, 7304) et 2-10000 L (NIOSH 7303)
	Durée	15 – 960 min (INRS)

Paramètres descriptifs		Méthode 2 - 7 protocoles évalués : NIOSH 7300, NIOSH 7301, NIOSH 7302, NIOSH 7303, NIOSH 7304, NIOSH 7306, INRS MétroPol M-122
		ICP-AES
Analyse	Préparation échantillon	HF, HNO ₃ (INRS) {HCl HNO ₃ HClO ₄ plaque ou HB} {HNO ₃ µondes} (NIOSH)
	Technique d'analyse	Spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP)
	Paramètres analytiques	Longueur d'onde : 317 nm (NIOSH 7300, 7301), 315,4 nm (NIOSH 7302), 315,88 et 315,89 (NIOSH 7304), np (NIOSH 7303 et INRS M-122)
VLCT - VLEP	Domaine de validation	non explicitement précisé (INRS) 15,08 - 4500 µg/filtre (NIOSH 7304) vol final = 50ml 5 - 50 µg/filtre (NIOSH 7303) vol final = 25ml 7,43-2250 µg/filtre (NIOSH 7302) vol final = 25ml 15,4 - 64 µg/filtre (NIOSH 7300 7301 EC) vol final = 25ml 15,6 - 64 µg/filtre (NIOSH 7300 7301 PVC) vol final = 25ml
	Coefficient désorption	NA
	Taux de récupération	Réalisée par dopage des supports, ne tenant pas compte du rendement de minéralisation (sauf pour NIOSH 7303). nd (INRS) NIOSH 7300 (EC) 98,7 – 100,2 % (15,4 - 64 µg/filtre) NIOSH 7301 (EC) 101,6 – 101,6 % (15,4 - 64 µg/filtre) NIOSH 7300 (PVC) 68,1 – 96,8 % (15,6 - 64 µg/filtre) NIOSH 7301 (PVC) 68,2 – 97,7 % (15,6 - 64 µg/filtre) NIOSH 7302 107 – 99,0 % (22,5 - 2250 µg/filtre) NIOSH 7302 Taux compris entre 90 et 110 % (50 000 µg de Ca ou CaO)

		NIOSH 7304 (Fisons ARL Accuris ICP-AES) 94,64 – 116,25 % (151 - 4500 µg/filtre) NIOSH 7304 (Perkin Elmer Optima 3000 ICP-AES) 104,82 – 98,13 % (45 - 4500 µg/filtre)
VLCT -VLEP	Capacité de piégeage	NA
	Linéarité de réponse du détecteur	NA
	Conservation stockage	NA
	Conditions environnementales	<i>Éviter les pertes de poussière durant le transport Dépôt sur les parois à prendre en compte si nécessaire</i>
	Sélectivité	Oui
	Spéciation	Spécifique pour le Ca ne distingue pas les composés
	Estimation de l'incertitude élargie	NIOSH 7302 et 7304 (monde) : biais, fidélité et précision pour deux appareillages (Fisons ARL Accuris et Perkin Elmer Optima 3000) : - EC (7302) : biais, fidélité et précision sur 7,43 à 2250 µg/filtre (n=6 sans précision des concentrations) -0.0081, 0.836 % et 2.18, respectivement. - PVC (7304) : à deux niveaux de concentrations et avec deux appareillages différents (ICP-AES Fisons ARL Accuris et Perkin Elmer Optima 3000) : de 151 ou 45 µg/filtre (avec n=6 ou n=5), respectivement à 4500 µg/filtre (n=6). Les taux de récupération sont précisés ainsi que la précision associée (Sr) allant de 0.0512 et 0.0153 pour l'ICP Fisons et 0.0090 à 0.0066 pour l'ICP Perkin Elmer. L'incertitude globale est également mentionnée pour ces deux appareillages et pour une gamme allant de 15.08 à 4500 µg/filtre. Cette incertitude (« accuracy ») est de 13.4 % et 8.8 %, respectivement pour le Fisons et le Perkin Elmer, la « overall precision » (SrT) associée de 0.0313 et 0.0245.
	Limite de détection	200 µg/filtre (INRS M-122) 0,91 µg/filtre (NIOSH 7300 7301 PVC) 0,91 µg/filtre (NIOSH 7300 7301 EC) 2 µg/filtre (NIOSH 7302) 2,5 µg/filtre (NIOSH 7303) 2 µg/filtre (NIOSH 7304)
Limite de quantification	np	

Méthode n°4 : chromatographie ionique / détection conductimétrique (IC – CD)

Paramètres descriptifs		Méthode 4 - 1 protocole évalué : DFG-1
		IC-CD
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système prélèvement	Échantillonneur de poussière inhalable (ou alvéolaire), filtre en fibres de quartz
	Débit	3,5 L.min ⁻¹
	Volume	420 L
	Durée	2h

Paramètres descriptifs		Méthode 4 - 1 protocole évalué : DFG-1
		IC-CD
Analyse	Préparation échantillon	Désorption du support dans une solution d'acide dilué (H ₂ SO ₄ 0.005 M) avec passage aux ultrasons
	Technique d'analyse	Chromatographie ionique et détection par conductimétrie (IC-CD)
	Paramètres analytiques	IC avec suppression d'ions, précolonne IonPac CG14 et colonne CS14 (Dionex) Débit 1 ml.min ⁻¹ , volume d'injection 25 µL, pression 10 MPa
VLCT -VLEP	Domaine de validation	0.09 à 9.51 mg.m ⁻³ pour 420 L
	Coefficient désorption	NA
	Taux	10 filtres dopés ont été analysés à 4 niveaux de concentrations : les taux de récupération sont exprimés en % (déviations standard) pour chaque niveau de concentration : - 0.09 mg.m ⁻³ , CV= 3,4 % , - 0.54 mg.m ⁻³ , CV= 3,3 % , - 0.92 mg.m ⁻³ , CV= 1,9 % , - 9.51 mg.m ⁻³ , CV= 1,4 %.
	Capacité de piégeage	NA
	Linéarité de réponse du détecteur	Non indiqué
	Conservation stockage	Les échantillons peuvent être stockés au réfrigérateur pendant au moins 4 semaines
	Conditions environnementales	<i>Éviter les pertes de poussière durant le transport</i> <i>Une humidité supérieure à 70% n'influence pas les résultats</i>
	Sélectivité	Oui
	Spéciation	Spécifique pour le Ca ne distingue pas les composés
	Estimation de l'incertitude élargie	Biais d'échantillonnage basé sur l'EN 13890 et incertitude élargie associée basée sur l'EN 482 - Biais analytique : la récupération analytique moyenne se situe dans la plage 100% ± 2%. - Fidélité analytique : de 1,4 à 3.4%

		- Incertitude de la méthode de prélèvement et d'analyse, en utilisant un facteur d'élargissement de 2, est < 22% pour les hydroxydes particulaires
	Limite de détection	NP
	Limite de quantification	La limite de quantification en Ca(OH)_2 est estimée à 0.044 mg.m^{-3} (soit 0.018 mg/filtre)

Annexe 2.19 : Dioxyde de soufre

Méthode n°1 : Prélèvement actif sur un tube anasorb 747 imprégné KOH, désorption avec solution de NaOH + H₂O₂, analyse par chromatographie ionique

Méthode n° 1		BGIA 8570 DFG Sulfur dioxyde	OSHA ID200
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz	
Prélèvement	Actif / passif	actif	
	Système de prélèvement	Tube de charbon Anasorb 747, imprégné de KOH précédé par un filtre en quartz ²⁹ . (100/50 mg, type SKC 226-80)	Tube de charbon Anasorb 747 imprégné de KOH éventuellement précédé par un filtre en Téflon (100/50 mg, type SKC 226-80)
	Débit	0,2 L.min ⁻¹	0,1 L.min ⁻¹
	Volume	24 L pour la VLEP-8h	12 L pour la VLEP-8h 1,5 L pour la VLCT-15min
	Durée	2h (VLEP-8h)	2h (VLEP-8h) 15min (VLCT-15min)
Analyse	Préparation de l'échantillon	Le filtre en quartz est écarté. L'extraction du tube se fait avec 2,420 mL d'une solution de KOH (15 mmol/L) et 80 µL d'eau oxygénée (c ≈ 30 %). Conservation durant une nuit et traitement 15 minutes dans un bain à ultrasons.	Désorption dans 10 mL d'une solution de 0,3 N H ₂ O ₂ dans 15 mM NaOH Attendre au moins 60 minutes en agitant de temps à autre
	Technique d'analyse	Chromatographie ionique sur colonnes IonPac AG12A et IonPac AS12 avec un suppresseur auto-générateur cationique. Détecteur de conductivité	Chromatographie ionique avec colonne de suppression. Détection conductimétrique.
	Paramètres analytiques	Eluant: 3,1 mmol.L ⁻¹ Na ₂ CO ₃ , 0,35 mmol.L ⁻¹ NaHCO ₃	Eluant: 1mM Na ₂ CO ₃ et 1 mM NaHCO ₃ 2mL.min ⁻¹

²⁹ Ce filtre est utilisé pour éliminer les particules et il n'est plus utilisé après

Méthode n° 1		BGIA 8570 DFG Sulfur dioxyde	OSHA ID200
Domaine de validation		0,16 à 2,60 mg.m ⁻³	3,62-11,09 mg.m ⁻³ pour 12 L d'air prélevé (VLEP-8h) soit de 29 à 89 mg.m ⁻³ pour 1,5 L d'air prélevé (VLCT-15min)
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Coefficient de désorption moyen déterminé en atmosphère contrôlée ([SO ₂] = 0,16 à 2,6 mg.m ⁻³ , HR = 40%, 6 échantillons par concentrations) = 96 %	Varie de 80,5 % pour 1,33 mg.m ⁻³ jusque 99,9 % pour 34 mg.m ⁻³ Une correction de l'efficacité de désorption est nécessaire en dessous de 400 µg SO ₂ soit pour [SO ₂] < 33 mg.m ⁻³ pour 12 L d'air prélevé ou [SO ₂] < 267 mg.m ⁻³ pour 1,5 L d'air prélevé
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		NC	NC
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NC	NC
Rétrodiffusion		NC	NC
Capacité / Volume de claquage		Pas de claquage à 100 mg.m ⁻³ durant 15 minutes (atmosphère contrôlée, HR 40 %)	Pas de claquage jusqu'à 39 mg.m ⁻³ et 24 L d'air prélevé
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Linéaire dans la gamme 0,53 à 13,33 mg.L ⁻¹ soit 0,05 à 1,28 mg.m ⁻³ pour 24L d'air prélevé	Non mentionnée mais probablement linéaire pour le domaine étudié.
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Conservation 2 semaines : pas de perte déterminées à partir d'essais en atmosphère contrôlée (basse et forte concentration). Baisse du taux de récupération à environ 88% après 2 semaines.	Efficacité de captage 100 % Conservation durant 32 jours (air ambiant): récupération entre 97,5 et 108 %
Conditions environnementales		Pas d'influence de l'humidité (essai réalisé à [SO ₂] = 1,7 mg.m ⁻³ et HR = 70%). L'hydrogène sulfuré et le disulfure de carbone donnent une interférence positive (formation de sulfate)	Une correction pour l'humidité relative allant jusque 80 % n'est pas jugée nécessaire. Interférence des sulfates particuliers nulle si ajout d'un préfiltre téflon. Interférence positive de SO ₃ en atmosphère sèche
Sélectivité / Interférences		Après séparation chromatographique pas d'interférences	Sur base de l'optimisation des paramètres chromatographiques
Spéciation		non	
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Fidélité évaluée à partir d'essais réalisés en atmosphère contrôlée ([SO ₂]=0,16 à 2,6 mg.m ⁻³ , HR = 40%) : 1,9 à 2,8 %	erreur globale (comparable à l'ancienne EN 482): ± 12,9 %
	Limite de détection	NR	187 ng injecté soit 11 µg.m ⁻³ pour 12 L d'air prélevé
	Limite de quantification	33 ng injecté soit 0,07 mg.m ⁻³ pour 24 L d'air prélevé	624 ng injecté soit 35 µg.m ⁻³ pour 12 L d'air prélevé
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	< 30 % (voir données DFG)	Overall error (comparable à l'ancienne EN 482): ± 6,2 %
	Limite de détection	NR	187 ng injecté soit 85 µg.m ⁻³ pour 1,5 L d'air prélevé
	Limite de quantification	33 ng injecté soit 0,56 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé (peut être diminuée en augmentant le débit)	624 ng injecté soit 277 µg.m ⁻³ pour 1,5 L d'air prélevé
Informations complémentaires		Nécessité d'échantillons consécutifs de 2 heures pour couvrir 8h. Le protocole OSHA ID200 mentionne une baisse importante de l'efficacité de désorption pour des concentrations inférieures à 33 mg.m ⁻³ pour 12 L d'air prélevé ou à 267 mg.m ⁻³ pour 1,5 L d'air prélevé.	

Méthode n°2 : Prélèvement actif sur filtre de cellulose imprégné d'une solution de Na₂CO₃ et glycérol, désorption dans une solution de Na₂CO₃ et NaHCO₃, analyse par chromatographie ionique

Méthode n° 2		NIOSH 6004
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Prélèvement sur un filtre de cellulose imprégné d'une solution de Na ₂ CO ₃ et glycérol (précédé par une membrane en ester de cellulose pour éliminer les interférences particulaires)
	Débit	0,5 à 1,5 L.min ⁻¹
	Volume	4 à 200 L
	Durée	Maximum 400 min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption dans 10 mL d'éluant (solution de Na ₂ CO ₃ et NaHCO ₃)
	Technique d'analyse	Analyse par chromatographie ionique avec un détecteur de conductivité. Séparateur anionique HPIC-AS4A, colonne de garde HPIC-AG4A, supprimeur micromembrane anionique.
	Paramètres analytiques	Eluent: 2 mM Na ₂ CO ₃ / 1,75 mM NaHCO ₃ 2 à 3 mL.min ⁻¹

Méthode n° 2		NIOSH 6004
Domaine de validation		0,5- 20 mg.m ⁻³ pour 100 L d'air prélevé (VLEP-8h) (2,2-89 mg.m ⁻³ pour 22,5 L d'air prélevé (VLCT-15min))
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Prélèvement pendant 30 min à 1 L.min ⁻¹ dans une atmosphère [SO ₂] = 26,7 mg.m ⁻³ : récupération de 0,667 mg de SO ₂ soit un taux de récupération d'environ 84 %. Le préfiltre en cellulose ne retient pas de SO ₂
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		NC
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NC
Rétrodiffusion		NC
Capacité / Volume de claquage		Un test avec deux filtres en série à une haute concentration (10 ppm = 26,7 mg.m ⁻³ de SO ₂ 30 L après 30 min) démontre une perméation vers le deuxième filtre de moins de 0,3 %. En pratique pas de problème vu les concentrations plus basses.
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		NR
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		non déterminés
Conditions environnementales		Le trioxyde de soufre présent dans l'air sec interfère
Sélectivité / Interférences		Séparation chromatographique
Spéciation		Non
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Non déterminé
	Limite de détection	3 µg par échantillon soit 0,03 mg.m ⁻³ pour 100L d'air prélevé
	Limite de quantification	0,5 mg.m ⁻³ pour 100 L (pourrait être diminué à 01*VLEP-8h en aspirant 384 L)
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Non déterminé
	Limite de détection	3 µg par échantillon soit 0,13 mg.m ⁻³ pour 22,5 L d'air prélevé
	Limite de quantification	2,2 mg.m ⁻³ pour 22,5 L d'air prélevé
Informations complémentaires		-

Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube en verre contenant (en série) un filtre en fibre de verre (non-imprégné), un filtre imprégné d'une solution de Na_2CO_3 et deux couches de silicagel imprégné de nitrate d'argent, désorption dans une solution de Na_2CO_3 / NaHCO_3 + H_2O_2 , analyse par chromatographie ionique

Méthode n° 3		OSHA 1011
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Prélèvement sur un tube en verre contenant (en série) un filtre en fibre de verre (non-imprégné), un filtre imprégné d'une solution de Na_2CO_3 et deux couches de silicagel imprégné de nitrate d'argent. (Ce tube a été conçu pour le prélèvement d'hydrogène sulfuré OSHA method 1008)
	Débit	0,05 L.min ⁻¹ (VLEP-8h) 0,5 L.min ⁻¹ (VLCT-15min)
	Volume	Volume recommandé: 12 L pour la VLEP-8h 7,5 L pour la VLCT-15 min
	Durée	240 min (VLEP-8h) 15 min (VLCT-15min)
Analyse	Préparation échantillon	dans 10 mL d'une solution de Na_2CO_3 / NaHCO_3 + H_2O_2 . Le récipient est chauffé durant 20 minutes à 100 °C, puis agité durant 30 minutes.
	Technique d'analyse	Chromatographie ionique avec membrane de suppression, détecteur conductimétrique.
	Paramètres analytiques	éluant: 3,5 mM Na_2CO_3 et 1 mM NaHCO_3 , débit : 2mL.min ⁻¹

Méthode n°3	OSHA 1011
Domaine de validation	0,12 à 26 mg.m ⁻³ pour 12L d'air prélevé 0,19 à 41 mg.m ⁻³ pour 7,5 L d'air prélevé
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	Moyenne 99,4 % entre 0,12 et 26 mg.m ⁻³ pour 12 L d'air prélevé (dopage de tube)
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NC
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	NC
Rétrodiffusion	NC
Capacité / Volume de claquage	Pas de claquage observé après prélèvement pendant 8 h à 58 mg.m ⁻³ (24 L d'air prélevé, HR = 78%, T=22°C), ce qui correspond à une capacité d'au moins 1,39 mg de SO_2 sur le support de prélèvement.
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéaire sur le domaine de validation

Méthode n°3		OSHA 1011
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Pas de perte après 16 jours (air ambiant et réfrigération) : taux de récupération 101,2 % La stabilité des échantillons après extraction a également été étudiée : la différence entre les 2 analyses réalisées à 24h d'intervalle est de +0,40%.
Conditions environnementales		Une série des tests a été effectuée en atmosphère contrôlée sous différentes conditions : Température = 19 à 23°C, débit = 0,05 L.min ⁻¹ , humidité relative = 20 ou 80%, durée de prélèvement = 15 ou 240 min. Pour l'ensemble de ces essais, les taux de collecte sont supérieurs à 91,5% (moyenne = 94%). L'influence de différents interférents, notamment autres composés soufrés (H ₂ S, SO ₃ , différents thiols) et soufre élémentaire, a été étudiée en réalisant des prélèvements en atmosphère contrôlée.
Sélectivité / Interférences		assurée par l'optimisation des paramètres chromatographiques
Spéciation		Non
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	fidélité élargie = ± 9,96 % (établie lors des essais de conservation des échantillons après stockage 16 jours, inclut une erreur de 5% correspond au prélèvement)
	Limite de détection	0,42 µg de SO ₂ par échantillon soit 35 µg.m ⁻³ pour 12 L d'air prélevé
	Limite de quantification	1,41 µg de SO ₂ par échantillon soit 118 µg.m ⁻³ pour 12 L
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	0,42 µg de SO ₂ par échantillon soit 56 µg.m ⁻³ pour 7,5 L d'air prélevé
	Limite de quantification	1,41 µg de SO ₂ par échantillon soit 188 µg.m ⁻³ pour 7,5 L d'air prélevé
Informations complémentaires		-

Méthode n°4 : barbotage à travers d'une solution d'eau oxygénée – analyse par chromatographie ionique

Méthode n° 4		OSHA ID 104
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Barboteur contenant 10 à 15 mL de solution de H ₂ O ₂ à 0,3 N (éventuellement précédé d'un filtre en ester de cellulose pour collecter les particules interférentes)
	Débit	1 L.min ⁻¹
	Volume	15 à 60 L
	Durée	15 à 60 min
Analyse	Préparation échantillon	Le cas échéant filtrer les particules présentes dans la solution
	Technique d'analyse	Chromatographie ionique avec membrane à suppression.
	Paramètres analytiques	Eluant : 0,0015 M Na ₂ CO ₃ et 0,0015 M NaHCO ₃ 2mL.min ⁻¹

Méthode n°4		OSHA ID104
Domaine de validation		6,65 à 26,6 mg.m ⁻³ pour 60 L d'air prélevé 26,6 à 106,4 mg.m ⁻³ pour 15 L d'air prélevé
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Taux de récupération >94,8 % de 5,2 à 21,2 mg.m ⁻³ pour 60 L d'air prélevé (correspond à 20,8 à 84,8 mg.m ⁻³ pour 15L d'air prélevé)
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		NC
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NC
Rétrodiffusion		NC
Capacité / Volume de claquage		Pas de claquage après prélèvement pendant 4 h à 25 mg.m ⁻³ (240 L)
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Linéaire sur le domaine de validation
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Échantillons stables au moins 31 jours à T ambiante (essais réalisés en atmosphère contrôlée, prélèvement de 60L d'air [SO ₂] ≈10 mg.m ⁻³) : taux de récupération > 94%
Conditions environnementales		Étude de l'influence de l'utilisation d'un préfiltre pour retenir les composés particulaires pouvant interférer (sulfates, etc...).SO ₃ est une interférence positive en air sec.
Sélectivité / Interférences		Assurée par l'optimisation des conditions chromatographiques
Spéciation		non
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	erreur globale : ±7% , biais = -0,046 sur le domaine de validation
	Limite de détection	0,65 µg de SO ₂ par échantillon (10mL de solution), soit 0,01 mg.m ⁻³ pour 60 L d'air prélevé
	Limite de quantification	1,7 µg de SO ₂ par échantillon (10mL de solution), soit 0,03 mg.m ⁻³ pour 60 L d'air prélevé
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	-
	Limite de détection	0,65 µg de SO ₂ par échantillon (10mL de solution), soit 0,04 mg.m ⁻³ pour 15 L d'air prélevé
	Limite de quantification	1,7 µg de SO ₂ par échantillon (10mL de solution), soit 0,11 mg.m ⁻³ pour 15 L d'air prélevé
Informations complémentaires		-

Méthode n°5 : prélèvement actif sur filtre en fibres de quartz imprégné de KOH, désorption dans une solution H₂O / H₂O₂, analyse par chromatographie ionique ou électrophorèse capillaire

Méthode n° 5		INRS MétroPol 008 + MétroPol 009 (analyse)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz
Prélèvement	Actif / passif	actif
	Système de prélèvement	Filtre en fibres de quartz imprégné de KOH. Ce filtre est précédé par un filtre non imprégné pour retenir les fractions particulaires de soufre ou métaux.
	Débit	1 L.min ⁻¹
	Volume	Volume recommandé: 60 à 240 L
	Durée	Maximum 15 minutes pour VLCT-15min 240 minutes pour VLEP-8h
Analyse	Préparation échantillon	Désorption dans 5-20 mL eau et 200 µL H ₂ O ₂ (à 30 %). Agitation mécanique (30 min.) ou aux ultrasons pendant 5 à 10 min.
	Technique d'analyse	Chromatographie ionique avec ou sans membrane de suppression, détecteur conductimétrique ou électrophorèse capillaire.
	Paramètres analytiques	Chromatographie ionique : éluant acide phtalique ou éluant borate/gluconate (sans membrane de suppression), éluant CO ₃ ²⁻ /HCO ₃ ⁻ (avec membrane de suppression), électrophore capillaire : traitement sur résine H ⁺ ou ajout d'acide trifluoroacétique.

Méthode n°5		INRS MétroPol 008 + MétroPol 009 (analyse)
Domaine de validation		NR
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Taux de récupération \approx 100 % (déterminé par dépôt de sulfate sur un filtre imprégné de carbonate de sodium, désorption avec 20 mL, Cf. Annexe 10 de la fiche 009)
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		NC
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NC
Rétrodiffusion		NC
Capacité / Volume de claquage		NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Linéaire pour le domaine 0,09-10 mg.L ⁻¹ soit 0 à 0,8 mg.m ⁻³ (déterminé par dépôt de sulfate sur un filtre imprégné de carbonate de sodium, désorption avec 20 mL, Cf. Annexe 10 de la fiche 009)
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		NR. Les filtres imprégnés non exposés peuvent être conservés 3 mois avant l'utilisation
Conditions environnementales		NR
Sélectivité / Interférences		Assurée par l'optimisation des paramètres chromatographiques
Spéciation		Non
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Données de répétabilité et reproductibilité disponible, mais pour des échantillons obtenus par dépôt de sulfate sur un filtre imprégné de carbonate de sodium, désorption avec 20 mL (Cf. Annexe 10 de la fiche 009), analyse par chromatographie ionique
	Limite de détection	Limites de détection instrumentales : 0,008 mg.m ⁻³ (CI avec suppression) 0,025 mg.m ⁻³ (CI sans suppression) 0,067 mg.m ⁻³ (électrophorèse capillaire) échantillon de 240 L NR
	Limite de quantification	NR
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	Limites de détection instrumentales : 0,064 mg.m ⁻³ (CI avec suppression) 0,200 mg.m ⁻³ (CI sans suppression) 0,53 mg.m ⁻³ (électrophorèse capillaire) pour un échantillon de 30 L
	Limite de quantification	NR
Informations complémentaires		<i>Les données de validation disponibles dans le protocole MétroPol INRS 009 correspondent à des prélèvements effectués sur filtre imprégné de NaCO₃ et non de KOH comme mentionné dans la fiche MétroPol 008. Ces données ne peuvent être extrapolées au support de prélèvement recommandé pour SO₂</i>

Méthode n°6 : Instrument à lecture directe - détection par pile électrochimique

Méthode n° 6		IRSST-8-B
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Instrument à lecture directe
	Débit	NR
	Volume	NR
	Durée	NR
Analyse	Préparation échantillon	NC
	Technique d'analyse	détection par pile électrochimique
	Paramètres analytiques	NC
Domaine de validation		NR
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		NC
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		NC
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NC
Rétrodiffusion		NC
Capacité / Volume de claquage		NC
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		NR
Essais de conservation et de stockage avant analyse		NC
Taux de récupération après stockage		NC
Conditions environnementales		NR
Sélectivité / Interférences		NR
Spéciation		Non
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	Valeur minimale rapportée : 1,3 mg.m ⁻³
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	NR
Informations complémentaires		-

Annexe 2.20 : Hydrure de lithium

Méthode n°2 : spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP – AES)

Paramètres descriptifs		Méthode 2 – ICP-AES - 8 protocoles : NF ISO 15202-1, NF ISO 15202-2, NF ISO 15202-3, NIOSH 7300, NIOSH 7301, NIOSH 7302, NIOSH 7304, NIOSH 7306
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système prélèvement	Pompage sur cassette porte-filtre Membranes en esters de cellulose (EC) (NIOSH 7300, 7301, 7302) ou en PVC (NIOSH 7300, 7301, 7304) Membrane en ester de cellulose + capsule acido-soluble (NIOSH 7306)
	Débit	1-4 L/min
	Volume	100-2000 L
	Durée	15 – 240 min
Analyse	Préparation échantillon	HNO ₃ HClO ₄ / plaque chauffante / Vol final 25 mL (NIOSH 7300) HNO ₃ et HCl / plaque chauffante / Vol final 25 mL (NIOSH 7301) HNO ₃ / micro onde / Vol final 25 mL (NIOSH 7302) HNO ₃ / micro onde / Vol final 50 mL (NIOSH 7304) Mise en solution (ISO 15202) : HNO ₃ +HCl plaque HF+HNO ₃ Ultrasons H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ plaque HClO ₄ +HNO ₃ plaque HNO ₃ ± HF μ-ondes
	Technique d'analyse	Spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP)
	Paramètres analytiques	Longueur d'onde : 670,8 nm
VLCT-15min	Domaine de validation	1,5 à 150 µg/filtre (NIOSH 7304) 0,75 à 75,2 µg/filtre (NIOSH 7302) 0,31 à 1,29 µg/filtre (NIOSH 7300 7301 EC) et 0,31 à 1,27 µg/filtre (NIOSH 7300 7301 PVC) 2,01 – 14,9 µg/filtre (NIOSH 7306)
	Coefficient désorption	NA
	Récupération	Réalisée par dopage des supports, ne tenant pas compte du rendement de minéralisation. 97,51 – 81,96 % (NIOSH 7304) 92,4 - 98,8 % (NIOSH 7303) 110 – 97,7 % (NIOSH 7300 EC) 107,7- 110,4 % (NIOSH 7300 PVC) 104,3 – 99,3 % (NIOSH 7301 EC) 76,3 – 96 % (NIOSH 7301 PVC) 93,0 – 98,6 % (NIOSH 7306)
	Capacité de piégeage	NA
	Linéarité de réponse du détecteur	NA
	Conservation stockage	NA
	Conditions environnementales	Éviter les pertes de poussière durant le transport Dépôt sur les parois à prendre en compte si nécessaire
	Sélectivité	Non
	Spéciation	Spécifique pour le Li ne distingue pas le LiH du Li
	Estimation de l'incertitude élargie	NIOSH 7302 (EC) : biais (bias) = 0,2241, fidélité globale (overall precision) = 1,209% et exactitude (accuracy) = 24,4 % sur 0,25 à 75,2 µg/filtre (n=6 sans précision des concentrations). NIOSH 7304 (Fisons) sur 0,5 à 150 µg/filtre : biais (bias) = -0,0690, fidélité globale (overall precision) = 0,0276, exactitude (accuracy) 11,1 %

		NIOSH 7306 : Biases (bias) = - 0,0447, Fidélité globale (Overall precision) = 0064, Exactitude (accuracy) = 14,9%
	Limite de détection	0,01 µg/filtre (NIOSH 7300 et 7301; EC, PVC) 0,03 µg/filtre (NIOSH 7302) 0,06 µg/filtre (NIOSH 7304) 0,01 µg/filtre (NIOSH 7306)

Annexe 2.21 : Monoxyde d'azote

Méthode 1 : Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant - analyse spectrométrie visible

Méthode n°1 : Prélèvement actif – Désorption solvant et analyse par spectrométrie visible NIOSH 6014		
Paramètres descriptifs		
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Prélèvement sur 3 tubes en série (2 tubes contenant un tamis moléculaire imprégnés avec triéthanolamine (TEA-IMS) et entre ces 2 tubes, un tube oxydant)
	Débit	0,025 1 L/min
	Volume	1,5-6 L
	Durée	→ 60 à 240 min
Analyse	Préparation échantillon	Récupérer l'adsorbant du 3 ^{ème} tube (placé après le tube oxydant) et ajouter la solution d'adsorption (TEA+ eau désionisée + butanol) Remuer pendant 30 sec Ajouter H ₂ O ₂ + solution sulfanilamide + solution NEDA) Attendre 10 min pour le développement complet de la coloration
	Technique d'analyse	Spectrométrie absorption visible
	Paramètres analytiques	$\lambda=540$ nm Étalonnage avec au moins 6 standards pour couvrir la gamme 1 à 18 μg d'ion NO ₂ ⁻ pour 10 mL d'échantillons
Données de validation		
Domaine de validation	Méthode applicable entre 1 et 50 ppm (1,3 et 61 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) pour un prélèvement de 1,5 L d'air (soit entre 0,32 et 15,25 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour un prélèvement de 6 L d'air) Domaine étudié: 11-48 ppm (1,5 L). soit 13,8 à 58,5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 1,5 L ou 3,45 à 14,625 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 6 L	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	-	
Capacité / Volume de claquage	Méthode évaluée sur la gamme 11,1 à 47,7 ppm (13,8 à 58,5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) avec prélèvement de 1,5 L avec une atmosphère test générée dynamiquement. La concentration test est vérifiée avec un instrument à lecture direct La section oxydante de 1,2 g est trouvée adéquate pour un prélèvement de 60 min.	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	La linéarité de réponse du détecteur est testée de par la réalisation de la courbe d'étalonnage (Absorbance vs. μg de NO ₂ ⁻ par échantillon)	
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Récupération moyenne de 99,5% après 7 jours de conservation à température ambiante.	
Conditions environnementales	-	
Sélectivité / Interférences	Tous composés réagissant avec le réactif colorimétrique est un interférent potentiel	
Spéciation	Oui	
Caractéristiques		
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Domaine étudié : 11-48 ppm pour 1,5 L (soit 13,8 à 58,5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 1,5 L et 3,45 à 14,625 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 6 L) bias: 4,1 % overall precision 0,083 accuracy: $\pm 20,4$ %

Méthode n°1 : Prélèvement actif – Désorption solvant et analyse par spectrométrie visible <i>NIOSH 6014</i>		
	Limite de détection	LOD estimée de 1 µg de NO ₂ ⁻ par échantillon soit 166 mg.m ⁻³ de NO ₂ pour prélèvement de 6 L, soit 0,115 mg.m ⁻³ NO
	Limite de quantification	Le protocole précise que la méthode est applicable de 1,3 à 61 mg.m ⁻³ pour un prélèvement de 1,5 L. La limite de quantification de la méthode est donc 1,3 mg.m ⁻³ de NO pour un prélèvement de 1,5 L.
Informations complémentaires		
Informations complémentaires		<p>Méthode également utilisée pour mesurer NO₂ mais la plus faible vitesse de prélèvement utilisée pour NO permet de prélever NO oxydé sur la partie arrière de l'adsorbant.</p> <p>Utilisation d'un facteur de conversion pour obtenir les concentrations NO à partir de NO₂⁻ (CF=0,63 si NO<10 ppm et CF =0,5 si NO> 10 ppm)</p>

Méthode 2 : Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant - analyse chromatographie ionique

Méthode n°2 : Prélèvement actif – désorption solvant - chromatographie ionique OSHA ID190		
Paramètres descriptifs		
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Prélèvement sur 3 tubes en série (oxydant contient un support inerte imprégné d'un sel de chromate (≈1 g)+ 2 tamis moléculaire imprégnés avec triéthanolamine (TEA-IMS) (400 mg))
	Débit	0,025 L.min ⁻¹
	Volume	6 L
	Durée	240 min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption du 2 nd tube en utilisant une solution aqueuse à 1,5 % de TEA
	Technique d'analyse	Chromatographie ionique
	Paramètres analytiques	Solutions d'étalonnage entre 0,5 et 50 µg/mL
Données de validation		
Domaine de validation	Aucun claquage jusqu'à 200 ppm (250 mg.m ⁻³)	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	18 tubes TEA-IMS ont été dopés (6 pour chaque niveau testé) avec une solution de nitrite de sodium correspondants approximativement à 12,5; 25 et 50ppm (62,5 mg.m ⁻³) de NO prélevés pendant 240 min à 0,025 L.min ⁻¹ -> recouvrement total moyen de 107,3 %	
Capacité / Volume de claquage	Efficacité de prélèvement mesurée avec une concentration de 50 ppm de NO pendant 240 min (RH = 50 % et débit de 0,025 L.min ⁻¹) -> 100 % (mise en place d'un 4 ^{ème} tube) Claquage : aucun claquage pour des durées de 60, 120, 180 et 240 min (25°C, RH=50 % et débit de 0,025 L.min ⁻¹) pour une concentration de 200 ppm	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Réponse linéaire du détecteur jusqu'à 50 µg.mL ⁻¹ de NO ₂ ⁻	
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		
Conditions environnementales	Prélèvement d'atmosphère générée à RH = 30, 50 et 80 % -> pas d'action corrective à mettre en place même à faible humidité Etude d'un mélange NO / NO ₂ -> récupération respective de 94,8 et 104,4 %	
Sélectivité / Interférences	Potentielle interférence par une grande quantité de sels de chlorure solubles dans les tamis moléculaires commerciaux. Avant imprégnation avec TEA il faut donc les nettoyer avec de l'eau désionisée. - tous composés ayant le même temps de rétention que NO ₂ ⁻ -interférences peuvent être minimisées en modifiant la concentration de l'éluant, la colonne et/ou les débits de prélèvement -les contaminants anioniques normalement trouvés dans le tamis moléculaire tels que NO ₂ ⁻ , SO ₄ ²⁻ et PO ₄ ³⁻ n'interfèrent pas	
Spéciation	Spécifique à NO ₂ ⁻	
Caractéristiques		

Méthode n°2 : Prélèvement actif – – désorption solvant - chromatographie ionique OSHA ID190		
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	gamme étudiée: 13-50,5 ppm (6L) soit 15,97 à 61,95 mg.m ⁻³ CVt: 0,082 bias: 3,3% overall error:: ±19,7%
	Limite de détection	limite de détection qualitative = 0,11 ppm
	Limite de quantification	limite de détection quantitative = 0,32 ppm (0,4 mg.m ⁻³)
Informations complémentaires		
Informations complémentaires		NO ₂ est un contaminant significatif de l'adsorbant commercial TEA-IMS tubes SKC NO ₂ -NO semblent les plus appropriés que les tubes supelco (masse d'oxydant trop faible) Utilisation d'un facteur de conversion pour obtenir les concentrations NO à partir de NO ₂ ⁻ (CF = 0,63 si NO <10ppm et CF = 0,5 si NO > 10 ppm) Attention à l'utilisation de CF à basse concentration (< 1ppm)

Annexe 2.22 : Dioxyde d'azote

Méthode 1 : Prélèvement dans un barboteur contenant le réactif d'absorption – analyse spectrométrie visible

Méthode n°1 : Prélèvement dans un barboteur contenant le réactif d'absorption – analyse spectrométrie visible NF X 43-009		
Paramètres descriptifs		
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Barboteur en verre contenant le réactif d'adsorption (à protéger de la lumière)
	Débit	<0,4 L/min
	Volume	-
	Durée	10-30 min
Analyse	Préparation échantillon	Attendre 15 min après la fin du barbotage puis effectuer les mesures de coloration
	Technique d'analyse	Spectrométrie absorption visible
	Paramètres analytiques	$\lambda=540$ nm
Données de validation		
Domaine de validation	Concentrations allant de $0,005 \cdot 10^{-6}$ à $5 \cdot 10^{-6}$ en volume	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	-	
Capacité / Volume de claquage	-	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	La linéarité de réponse du détecteur est testée de par la réalisation de la courbe d'étalonnage (Absorbance vs. Nitrite de sodium)	
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	La coloration peut se conserver lorsque le récipient est hermétique avec une perte d'absorption de 3 à 4 %. Cependant, si des gaz fortement oxydants ou réducteurs sont présents dans l'échantillon à des concentrations dépassant fortement celle du NO_2 , la coloration doit être déterminée dès que possible pour minimiser les erreurs	
Conditions environnementales	-	
Sélectivité / Interférences	SO_2 , O_3 et le nitrate de peroxyacétyle peuvent interférer En présence de composés fortement oxydants ou réducteurs, les colorations doivent être déterminées en moins d'1 heure pour minimiser les erreurs	
Spéciation	Oui	
Caractéristiques		
Conditions de détermination de VLCT-18h	Estimation de l'incertitude élargie	-
	Limite de détection	-
	Limite de quantification	-
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	-
	Limite de détection	-
	Limite de quantification	-
Informations complémentaires		
Informations complémentaires	-	

Méthode 2 : Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant - analyse spectrométrie visible

Méthode n°2 : Prélèvement actif – désorption solvant - analyse spectrométrie visible NIOSH 6014		
Paramètres descriptifs		
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Prélèvement sur 3 tubes en série (2 tubes contenant un tamis moléculaire imprégnés avec triéthanolamine (TEA-IMS) et entre ces deux tubes un tube oxydant)
	Débit	Entre 0,025 et 0,2 L/min
	Volume	1,5 – 6 L
	Durée	-
Analyse	Préparation échantillon	Récupérer l'adsorbant du 1 ^{er} tube (placé en amont du tube oxydant) et ajouter la solution d'adsorption (TEA+ eau désionisée + butanol) Remuer pendant 30 sec Ajouter H ₂ O ₂ + solution sulfanilamide + solution NEDA) Attendre 10 min pour le développement complet de la coloration
	Technique d'analyse	Spectrométrie absorption visible
	Paramètres analytiques	$\lambda=540$ nm Etalonnage avec au moins 6 standards pour couvrir la gamme 1 à 18 μg d'ion NO_2^- pour 10mL d'échantillon
Données de validation		
Domaine de validation	Méthode validée entre 0,5 et 25 ppm (1 et 47 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) pour un prélèvement de 3 L d'air -> 0,5 et 23,5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour un prélèvement de 6 L d'air	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	-	
Capacité / Volume de claquage	Méthode évaluée sur la gamme 3 à 11,6ppm (5,8 à 21,6 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) avec prélèvement de 3,9 L avec une atmosphère test générée dynamiquement. Pour une atmosphère RH = 84 %, $\text{NO}_2 = 11,59$ ppm prélevé à 0,064 L.min ⁻¹ claquage de 1 % au bout de 60 min et 2,4 % après 180 min	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Réalisation de la courbe d'étalonnage (Absorbance vs. μg de NO_2^- par échantillon)	
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Stable au moins 7 jours à 25°C (récupération quantitative pour échantillons contenant 47 μg de NO_2 après 12 jours de conservation à température ambiante).	
Conditions environnementales	L'humidité relative ne semble pas avoir d'influence sur la capacité de l'échantillonneur.	
Sélectivité / Interférences	Tous composés réagissant avec le réactif colorimétrique peuvent interférer	
Spéciation	Spécifique à NO_2^-	
Caractéristiques		
Conditions de détermination de VLCT-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Gamme étudiée : 3,76 à 22,56 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (prélèvement de 3 L) Erreur de justesse (bias): -2 % Fidélité globale pour la méthode (overall precision) = 0,063. Exactitude (accuracy)= $\pm 14,6$ %
	Limite de détection	LOD estimée de 1 μg de NO_2^- par échantillon (0,333 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour un prélèvement de 3 L)

Méthode n°2 : Prélèvement actif – désorption solvant - analyse spectrométrie visible <i>NIOSH 6014</i>		
	Limite de quantification	1 mg.m ⁻³ pour un prélèvement de 3 L d'air
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	15 min à 0,2 L.min ⁻¹ -> 3 L-> 2-12 ppm ->3,76-22,56 mg.m ⁻³ bias: -2 % overall precision 0,063 accuracy: ±14,6 %
	Limite de détection	LOD estimée de 1 µg de NO ₂ - par échantillon -> 0,529 mg.m ⁻³ pour prélèvement de 3 L
	Limite de quantification	1 mg.m ⁻³ pour un prélèvement de 3 L d'air
Informations complémentaires		
Informations complémentaires	Utilisation d'un facteur de conversion pour obtenir les concentrations NO ₂ à partir de NO ₂ - (CF = 0,63 si NO ₂ < 10 ppm et CF = 0,5 si NO ₂ > 10 ppm)	

Méthode 3 : Prélèvement actif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant - analyse chromatographie ionique

Méthode n°3 : Prélèvement actif – désorption solvant - analyse chromatographie ionique OSHA id 182		
Paramètres descriptifs		
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Prélèvement sur 1 tube imprégné avec triéthanolamine (TEA-IMS)
	Débit	0,2 L.min ⁻¹
	Volume	3 L
	Durée	15 min
Analyse	Préparation échantillon	Echantillon désorbé en utilisant une solution aqueuse à 1,5 % de TEA
	Technique d'analyse	Chromatographie ionique
	Paramètres analytiques	-
Données de validation		
Domaine de validation	Gamme étudiée : 2,64-9,45 ppm	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	20 tubes TEA-IMS ont été dopés avec des quantités de NO ₂ correspondants approximativement à 2,5, 5 et 10 ppm -> recouvrement total moyen de 106 %	
Capacité / Volume de claquage	Efficacité de prélèvement mesuré avec une concentration de 9,45 ppm de NO ₂ pendant 15 min avec RH = 50 % et T = 25°C -> 97,3 % Claquage à 30 % RH et concentration de 21 ppm pendant 15 min à 0,18 L.min ⁻¹ on retrouve 1,6 % de NO ₂ dans 2 nd tube	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Réalisation de la courbe d'étalonnage	
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Conservation au moins 29 jours (20-25°C) Différence < 5 % par rapport à analyse dès la fin du prélèvement	
Conditions environnementales	Prélèvement d'atmosphère générée à RH = 30, 50 et 80 % -> pas d'influence de l'humidité	
Sélectivité / Interférences	Potentielle interférence par une grande quantité de sels de chlorure solubles dans les tamis moléculaires commerciaux. Avant imprégnation avec TEA il faut donc les nettoyer avec de l'eau désionisée. - tous composés ayant le même temps de rétention que NO ₂ ⁻ -interférences peuvent être minimisées en modifiant la concentration de l'éluant, la colonne et/ou les débits de prélèvement -les contaminants anioniques normalement trouvés dans le tamis moléculaire, tels que NO ₂ ⁻ , SO ₄ ²⁻ et PO ₄ ³⁻ n'interfèrent pas	
Spéciation	Spécifique à NO ₂ ⁻	
Caractéristiques		
Conditions de détermination de VLCT-8h	Estimation de l'incertitude élargie	-
	Limite de détection	-
	Limite de quantification	-

Méthode n°3 : Prélèvement actif – désorption solvant - analyse chromatographie ionique <i>OSHA id 182</i>		
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Gamme étudiée : 2,64-9,45 ppm > 4,96 à 17,97 mg.m ⁻³ CVt : 0,034 Bias : 0,13 % overall error:: ±19,8 %
	Limite de détection	Limite de détection quantitative = 0,07 ppm (3 L) 0,132 mg.m ⁻³
	Limite de quantification	Limite de détection quantitative = 0,19 ppm (3 L) 0,36 mg.m ⁻³
Informations complémentaires		
Informations complémentaires	NO ₂ est un contaminant significatif de l'adsorbant commercial TEA-IMS Utilisation d'un facteur de conversion pour obtenir les concentrations NO à partir de NO ₂ ⁻ (CF = 0,63 si NO <10ppm et CF = 0,5 si NO > 10 ppm)	

Méthode 4 : Prélèvement passif sur tube imprégné de TEA – désorption solvant - analyse par spectrométrie visible

Méthode n°4 : Prélèvement passif – désorption solvant - analyse spectrométrie visible		
NIOSH 6700		
Paramètres descriptifs		
	Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte	Gaz
Prélèvement	Actif / passif	Passif
	Système de prélèvement	Prélèvement sur tube passif imprégné avec triéthanolamine
	Débit	0,95 mL.min ⁻¹
	Volume	-
	Durée	Entre 15 min à 5 ppm et 8 h à 10 ppm -> le temps approprié doit être estimé de façon à ce que la quantité de NO ₂ collectée soit comprise entre 1,2 et 80 ppm-h (0,13 et 8,5 µg NO ₂)
Analyse	Préparation échantillon	Retirer le bouchon du tube et ajouter 2,1 mL de la solution de réaction et attendre 10 min que la réaction se fasse
	Technique d'analyse	Spectrométrie absorption visible
	Paramètres analytiques	λ = 540 nm
Données de validation		
Domaine de validation	1,2 à 80 ppm-h	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	-	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Comparaison résultats obtenus avec cette méthode et méthode référence pour concentration 1,3-79 ppm-h -> 94 ± 4 %	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	-	
Rétrodiffusion	-	
Capacité / Volume de claquage	-	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Réalisation de la courbe d'étalonnage (Absorbance vs. µg de NO ₂ par échantillon)	
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Utiliser les tubes dans le mois suivant la préparation et analyser dans le mois suivant le prélèvement	
Conditions environnementales	-	
Sélectivité / Interférences	Des particules peuvent se déposer à la surface de l'échantillonneur et la re-suspension de la poussière peut produire un biais positif	
Spéciation	Spécifique à NO ₂	
Caractéristiques		
Conditions de détermination de VLCT-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Gamme étudiée: 1,2 à 80 ppm/h -> pour 8 h 0,15 à 10 ppm (0,13 à 8,5 µg de NO ₂ par échantillon) Bias : -6,8 % overall precision : 0,06 accuracy : ± 16%
	Limite de détection	LOD estimée de 0,01 µg de NO ₂ par échantillon
	Limite de quantification	
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Gamme étudiée: 1,2 à 80 ppm/h (0,13 à 8,5 µg de NO ₂ par échantillon) minimum de 5ppb pour un prélèvement de 15 min bias : -6,8 % overall precision : 0,06 accuracy : ± 16%
	Limite de détection	LOD estimée de 0,01 µg de NO ₂ par échantillon

Méthode n°4 : Prélèvement passif – désorption solvant - analyse spectrométrie visible	
<i>NIOSH 6700</i>	
Limite de quantification	
Informations complémentaires	
Informations complémentaires	Méthode applicable pour les expositions court-terme La conversion incomplète de NO ₂ en NO ₂ ⁻ causera un biais négatif Efficacité de piégeage plus faible à une pression plus faible Erreur de prélèvement possible lorsque la concentration n'est pas constante et la période de prélèvement est courte

Annexe 3 : Consultation publique

Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 10/11/2017 au 10/01/2018.

Les personnes ou organismes suivants ont fait parvenir leurs commentaires lors de la phase de consultation :

- NIOSH (National institute for occupational safety and health ; USA

Annexe 4 : Suivi des mises à jour du rapport

Date	Version	Description de la modification
Juillet 2017	01	Première version, en consultation publique
Mars 2018	02	<p>Version finale</p> <p>Ajout pour signaler la procédure de consultation, dans la partie « EXPERTISE COLLECTIVE : SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS »</p> <p>Ajout composition du CES VSR</p> <p>Ajout évaluation du protocole NIOSH 7306 dans les parties :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ « EXPERTISE COLLECTIVE : SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS » ▪ « 2-Manganèse et ses composés inorganiques » ▪ « 20 – Cao et Ca(OH)₂ » ▪ « 22 – Hydrure de lithium » ▪ « 26 – Synthèse des méthodes de mesure recommandées) ▪ dans les tableaux des annexes 2.1, 2.18 et 2.20 <p>Ajout d'une précision sur la mesure des sels de cyanure dans les tableaux 2 et 4 et les tableaux dans les parties 26.2 et 26.4.</p> <p>Modification des recommandations dans la partie « EXPERTISE COLLECTIVE : SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS ».</p>



Agence nationale de sécurité sanitaire
de l'alimentation, de l'environnement et du travail
14 rue Pierre et Marie Curie
94701 Maisons-Alfort Cedex
www.anses.fr / [@Anses_fr](https://twitter.com/Anses_fr)